UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

CARACTERIZAÇÃO DOS DIAMANTES DA PROVÍNCIA KIMBERLÍTICA DE JUÍNA (MT), E DISTRITOS DIAMANTÍFEROS DE ESPIGÃO D ´OESTE (RO), CACOAL (RO) E DIAMANTINA (MG)

Kelusodi Eduardo Filemon

. Tese de Doutorado elaborada junto ao Programa de pós-graduação em Geologia Regional, para obtenção do título de Doutor.

Rio Claro (SP)

2005

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

CARACTERIZAÇÃO DOS DIAMANTES DA PROVÍNCIA KIMBERLÍTICA DE JUÍNA (MT), E DISTRITOS DIAMANTÍFEROS DE ESPIGÃO D ´OESTE (RO), CACOAL (RO) E DIAMANTINA (MG)

Kelusodi Eduardo Filemon

Orientador. Prof. Dr. Sebastião Gomes de Carvalho
Co-orientadora: Profa. Dra **:** Yara Galvão Gobato

Rio Claro (SP)

2005

553 Filemon, Kelusodi Eduardo
F481ca Caracterização dos diamantes da província Kimberlítica de Juína (MT), e distritos diamantíferos de Espigão D'oeste (RO)
Cacoal (RO), e Diamantina (MG) / Kelusodi Eduardo Filemon. – Rio Claro : [s.n.], 2005
195 f. : il., figs., gráfs., tabs., fots.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Sebastião Gomes de Carvalho
Co-orientador: Yara Galvão Gobato

1. Geologia econômica. 2. Caracterização de diamantes. 3. Certificação. 4. Morfologia. 5. Infravermelho. 6. Fotoluminescência e Raman. I. Título.

Ficha Catalográfica elaborada pela STATI – Biblioteca da UNESP
Campus de Rio Claro/SP

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Sebastião Gomes de Carvalho (orientador)

Prof. Dr. Antenor Zanardo

Prof. Dr. Washington Barbosa Leite

Prof. Dr. Ihosvany Camps Rodríguez

Profa. Dra. Leila Cristina Perdoncini

Rio Claro, 18 de Novembro de 2005

À minha noiva Eliana; ao meu orientador Nicolau Ladislau E. Haralyi; (in memorian) e a meus pais Álvaro Filemon e Ana Ester.

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho só foi possível graças à colaboração e ao apoio inestimável de muitas pessoas, as quais gostaria de externar aqui meus agradecimentos;

Ao Prof. Dr. Sebastião Gomes de Carvalho pela sua paciência, orientação, acompanhamento dos trabalhos e discussões no desenvolvimento do trabalho;

A Profa. Dra. Yara Galvão Gobato, pela co-orientação neste trabalho, principalmente por ter cedido o laboratório de fotoluminescência do departamento de física- UFSCAR;

Ao Prof. Dr. Pascoal José Giglio Pagliuso, Dr. Ricardo Rodrigues Urbano e ao Wellinton Akira Iwamoto, pela grande ajuda prestada para obtenção de espectros de EPR, no laboratório de Física /UNICAMP.

Ao Dr. William da Silva pesquisador do departamento de Física /UFSCAR, pela ajuda prestada na obtenção das medidas de espectroscopia Raman, bem como na colaboração constante e na discussão dos dados no decorrer deste assunto.

Ao Prof. Dr. Dario e o mestrando Tiago, pelas análises de luminescência feitas no laboratório de Novos Materiais do departamento de física/Unesp – Rio Claro.

Prof. Dra. Eliana Cardoso Leite, pelas sugestões na organização do texto final desta tese.

Sou muito grato ao professor Nicolau Ladislau Hervin Haralyi "in memorian", colocou a disposição o seu conhecimento e experiência acumulados durante vários anos, além das suas coleções particulares de diamantes, bem como dados importantes referentes aos diamantes das regiões pesquisadas, facilitando desta forma o desenvolvimento desse trabalho.

Ao professor Daniel Berriger, pelas amostras de diamantes cedidas das regiões de Juína (MT) e da província de pimenta Bueno (RO).

Ao professor Dr. Dimas (Unesp) pela colaboração na obtenção das fotomicrografias no microscópio eletrônico;

Ao prof. Dr. Elias pela ajuda prestada na impressão das páginas coloridas deste trabalho.

A Cristina, secretária de pós-graduação em Geociências

Ao CNPq pelo apoio concedido correspondente a bolsa de pós-graduação e a taxa de bancada;

Aos meus pais e irmãos pelo apoio, mesmo à distância;

A minha noiva Eliana Resende, pelo incentivo, e carinho dispensado durante o desenvolvimento desta tese;

Aos professores e funcionários da pós-graduação em geociências da Unesp- Rio Claro pelo apoio prestado;

Aos amigos e colegas, os quais discutiram em diferentes momentos o presente trabalho, prestando valiosas sugestões;

Aos colegas Pepita e Ana (cubana) pelo auxílio na seção de fotografias e fotomicrografia;

Aos colegas Julião, Max, Eduardo Silveira e Andréa pelas correções do texto ao longo da elaboração desta tese.

A todos, o autor expressa seus mais sinceros agradecimentos.

ÍNDICE

RESUMO		XII
ABSTRACT		XIV
1	INTRODUÇÃO	1
1.1	O Brasil membro do acordo de Processo de Kimberley	3
1.2	O Sistema de Certificação do Processo de Kimberley e o mercado mundial dos diamantes brutos	4
2	OBJETIVOS DA TESE	6
3	METODOLOGIA E TÉCNICAS UTILIZADAS	7
3.1	Amostragem	7
3.1.1	Preparação das amostras	7
3.2	Descrição morfológica	7
3.3	Fluorescência a ultravioleta	8
3.4	Espectroscopia infravermelha	8
3.5	Fotoluminescência	9
3.6	Fotoluminescência na região visível e ultravioleta	10
3.7	Ressonância paramagnética eletrônica. (EPR)	11
3.8	Espectroscopia Raman	12
4	ESTUDO DA ARTE DA PROVÍNCIA E DISTRITOS ESTUDADOS	14
4.1	Distritos diamantíferos de Cacoal e de Espigão D´oeste	14
4.2	Província Kimberlítica de Juína (MT)	19
4.3.	Distrito de Diamantina (MG)	24
5	KIMBERLITOS E LAMPROÍTOS	30
6	DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA	33
6.1	Distribuição granulométrica dos diamantes das áreas estudadas	34
6.2	MORFOLOGIA	39
6.2.1	Morfologia dos diamantes estudados	44
6.3	Texturas de superfície ou figuras de superfície	53
6.3.1	Texturas de superfícies das amostras estudadas	54
6.4	COR	61
6.4.1	Cor dos diamantes estudados	62
6.4.2	Discussão	63
6.5	FLUORESCÊNCIA NO ULTRAVIOLETA	65
6.5.1	Fluorescência no ultravioleta dos diamantes	65
6.6	CLASSIFICAÇÃO INFRAVERMELHA DOS DIAMANTES	70
6.61	Diamantes tipo I	72
6.61.1	Plaquetas	75
6.6.1	Interpretação dos espectros de Infravermelha das Amostradas estudadas	87
6.6.1.2	Posição do pico de plaqueta	81
6.6.2	Agregação do Nitrogênio	81
6.6.3	Os efeitos da temperatura, tempo de residência mantélica e a concentração do nitrogênio	84
6.6.4	Picos secundários no infravermelho	87
6.6.5	Interpretação dos espectros de infravermelho das amostras estudadas	88

6.6.5.1	Classificação infravermelha dos diamantes de Juína	91
6.6.5.2	Classificação infravermelha dos diamantes de Cacoal e Espigão D´oeste	101
6.6.5.3	Classificação infravermelha dos diamantes de Diamantina (MG)	113
6.6.6	Discussão.....	121
6.7	FOTOLUMINESCÊNCIA.....	125
6.7.1	Trabalhos prévios sobre a fotoluminescência aplicada a análise de diamante	125
6.7.2	Fotoluminescência das amostras estudadas	132
6.7.2.1	Distribuição dos tipos de espectros de fotoluminescência de diamantes das regiões estudadas.....	135
6.7.2.2	Interpretação dos defeitos	138
6. 7.2	Discussão	142
6.8.	Luminescência e espectroscopia de excitada da luminescência da	149
6.8.1	Luminescência e espectroscopia excitada da luminescência das amostras estudadas.....	149
6.9	Ressonância Paramagnética eletrônica (EPR)	157
6.9.1	Fenômeno de EPR nas amostras estudadas.....	161
6.10	Espectroscopia Raman.....	164
6.10.1	Espectroscopia Raman na caracterização de materiais	164
6.10.1.1	Espetrômetro, fonte de luz e sistema de refrigeração a natureza física da espectroscopia Raman	165
6.10.2	Pico raman característico do diamante	167
6.10.3	Inclusões minerais	168
6.10.4	Espectroscopia Raman nas amostras estudadas.....	169
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	175
8	CONCLUSÕES.....	176
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	179

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Dispositivo experimental utilizado para medição dos espectros de fotoluminescência 10

Figura 2: Modelo experimental esquemático utilizado para a obtenção dos espectros emissão e de excitação..... 11

Figura 3: Um típico espectrômetro de EPR..... 12

Figura 4: Diagrama de funcionamento do espectrômetros duplos e triplos acoplado a microscópio..... 13

Figura 5: Mapa de localização dos distritos diamantiferos de Cacoal e do Espigão D´oeste (RO)..... 16

Figura 5.1 Mapa geológico dos distritos de Espigão D´oeste e de Cacoal 17

Figura 6: Bacia de drenagem na região da província kimberlítica de Juína 20

Figura 6.1 Mapa geológico da província kimberlítica de Juína 22

Figura 7: Mapa de localização das áreas diamantíferas do distrito de Diamantina 25

Figura 7.1 Mapa geológico do distrito diamantífero de Diamantina 26

Figura 8: Esquema representativo de ambiente de geração de kimberlito e lamproíto..... 32

Figura 9: Curva de % peso acumulado de jazidas do distrito de Diamantina .. 37

Figura 10: Curva de % peso acumulado da província kimberlitica de Juína 37

Figura 11: Curva de % peso acumulado do distrito de Cacoal 38

Figura 12: Curva de % peso acumulado do distrito de Espigão D´oeste 38

Figura 13: Seqüência de conversão de um diamante octaédro para dodecaedro 41

Figura 14: Comportamento da morfologia através da relação O+OD/D Campo de Sampaio / Diamantina 48

Figura 15: Comportamento da morfologia de diamantes do Campo Sampaio , da relação O+OD/D do distrito de Espigão D´oeste 48

Figura 15.1 Comportamento da morfologia de diamantes do distrito de Cacoal, da relação O+OD/D 48

Figura 16: Espectro de absorção infravermelho de diamante do tipo IIa..... 70

Figura 17: Espectro de absorção infravermelho de diamantes do tipo II b 71

Figura 18: Gráfico usado na determinação da concentração de nitrogênio a partir da intensidade do pico a 7,8 μm 71

Figura 19: Espectro de absorção infravermelho de diamante tipo Ib, com átomos de nitrogênio isolados ou distribuídos aleatoriamente..... 73

Figura 20: Espectro de absorção infravermelho de diamante tipo IaA ou com centros A (N2)..... 73

Figura 21:	Espectro de absorção de infravermelho típico de diamante tipo IaB ou "centros B"	74
Figura 22:	Espectro de absorção infravermelho de diamante do tipo IaAB.....	75
Figura 23:	Espectro de absorção visível de um diamante com contribuição de centros N3.....	75
Figura 24:	Formação de plaquetas a partir de agregação de nitrogênio na forma de "centros A"	77
Figura 25:	Classificação dos diamantes do tipo IaB	78
Figura 26 a	Espectro infravermelho de diamante, mostrando absorção somente devida ao defeito B. a linha pontilhada mostra a intensidade relativa à banda larga próximo a 1100 cm $^{-1}$.....	79
Figura 26 b	Espectro infravermelho de um diamante com absorção de agregado B, mais um componente adicional com a intensidade de absorção máxima próximo de 1150 e 1100 cm $^{-1}$.....	79
Figura 27:	Espectros de absorção infravermelho mostrando a evolução da agregação do nitrogênio no diamante com os seus respectivos picos característicos, Ib (1130 cm $^{-1}$), IaA (1282cm $^{-1}$) e IaB(1175cm $^{-1}$).	83
Figura 28:	Resultados do modelo cinético da reação de agregação A para B mostrados em uma série de isotermas em gráficos de % de defeitos A contra o conteúdo de N para tempos de residência no manto de 400 Ma (A), 1600 Ma (B) e 3200 Ma (C).....	86
Figura 29:	Espectro de absorção de infravermelho do diamante, com as suas regiões de absorção.....	88
Figura 30:	Espectro de absorção infravermelho do background, apenas com o Kbr.....	88
Figura 31:	Exemplo de tratamento do espectro infravermelho para amostra de diamante.....	89
Figura 32:	Representação das duas regiões do espectro de infravermelho que foram utilizadas para a discriminação dos diamantes.....	90
Figura 33:	Histograma de intervalo dos picos de plaquetas dos diamantes estudados da província kimberlítica de Juína	92
Figura 34:	Histograma mostrando o tipo de agregação de nitrogênio dos diamantes estudados da província kimberlítica de Juína.....	92
Figura 35:	Espectros de absorção infravermelho na região de 3 phonon, mostrando a influencia do H na tonalidade da cor cinza. Amostra 22f cinza clara, amostra Jcza cinza, Jczb1 cinza intensa.....	94
Figura 36:	Espectros de absorção infravermelho típico dos diamantes da província kimberlítica de Juína na região de 1 phonon.....	95

Figura 37: Espectro de absorção infravermelho típico dos diamantes da província kimberlítica de Juína na região de 3 phonon..... 99

Figura 38: Histograma mostrando o tipo de agregação dos diamantes do distrito de Cacoal..... 102

Figura 39: Histograma mostrando o tipo de agregação dos diamantes do distrito do Espigão D´oeste..... 103

Figura 40: Histograma de intervalo dos picos de plaquetas dos diamantes do distrito do Espigão D´oeste..... 103

Figura 41: Histograma de intervalo dos picos de plaquetas dos diamantes do distrito de Cacoal..... 102

Figura 42: Espectros de absorção infravermelha dos diamantes do Espigão D´oeste: na região de 1 phonon..... 104

Figura 43: Espectros de absorção infravermelha dos diamantes do Espigão D´oeste: na região de 3 phonon..... 108

Figura 44: Espectros de absorção infravermelho típico dos diamantes do Cacoal: na região de 1 phonon..... 110

Figura 45: Espectro de absorção infravermelho dos diamantes do Espigão D´oeste: na região de 1 phonon..... 112

Figura 46: Distribuição do estado de agregação de nitrogênio dos diamantes do distrito de Diamantina..... 114

Figura 47 Histograma de intervalo dos picos de plaquetas dos diamantes de Diamantina 114

Figura 48: Espectros de absorção infravermelho dos diamantes de Diamantina: na região de 1 phonon 116

Figura 49: Espectros de absorção infravermelho dos diamantes de Diamantina: na região de 3 phonon 119

Figura 50: Variação do estadoi de agregação do nitrogênio dos diamantes das áreas estudadas..... 123

Figura 51: Histograma de freqüência do pico de hidrogênio (3107 cm^{-1}) dos diamantes das áreas estudadas..... 124

Figura 51.1 Histograma de freqüência dos picos (CH_2 e CH_3) dos diamantes das áreas estudadas**.**..... 124

Figura 52: Espectro de fotoluminescência do diamante com defeitos H3 e H4 128

Figura 53: Classificação dos espectros de emissão de fotoluminescência..... 134

Figura 54: Histograma comparativo da relação de tipos de espectros de Fotoluminescência 137

Figura 55: Histograma dos picos estreitos dos diamantes das áreas estudadas, relacionados aos defeitos na estrutura do diamante..... 139

Figura 56: Espectro de emissão de fotoluminescência típico dos diamantes da província kimberlítica de Juína..... 145
Figura 57: Espectro de emissão de fotoluminescência típico dos diamantes distrito de Cacoal 146
Figura 58: Espectro de emissão de fotoluminescência típico dos diamantes do distrito do Espigão D´oeste 147
Figura 59: Espectro de emissão de fotoluminescência típico dos diamantes do distrito de Diamantina (MG)..... 148
Figura 60: Espectros de excitação e de emissão dos diamantes da província kimberlítica de Juína (MT)..... 153
Figura 61: Espectros de excitação e de emissão dos diamantes do distrito de Espigão D´oeste (RO) 154
Figura 62: Espectros de excitação e de emissão dos diamantes do distrito de Cacoal (RO) 155
Figura 63: Espectros de excitação e de emissão dos diamantes do distrito de Diamantina (MG) 156
Figura 64: Variação das energias dos estados de spin como função do campo magnético aplicado. 157
Figura 65: Espectro de EPR de diamantes exibindo os centros NE1, NE2, P1, P2 e M1..... 159
Figura 66: Espectro de EPR de diamantes exibindo os centros NE1, NE2, NE5 e NE8 159
Figura 67: Espectro de EPR de um diamante da província kimberlítica de Juína (MT), Mostrando o intervalo utilizado para todas análises de EPR..... 158
Figura 68: Espectros de EPR dos diamantes da província e distritos estudados 163
Figura 69: O diagrama de espectro Raman de um cristal considerado perfeito . 165
Figura 70: O espalhamento Rayleigh e Raman de uma amostra 166
Figura 71: Espectro raman de um diamante sem inclusões, nem deslocamento do pico característico do diamante..... 167
Figura 72: Esperctros Raman dos diamantes dos distritos de Espigão D ´oeste e do Cacoal..... 173
Figura 73: Espectros Raman dos diamantes da província kimberlítica de Juína e do distrito de Diamantina..... 174

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1:	Dados estatísticos dos países importadores de diamantes, referente ao ano 2003	5
Tabela 2:	Dados estatísticos dos países exportadores de diamantes, referente ao ano 2003	5
Tabela 3:	Dados estatísticos dos países produtores de diamantes, referente ao ano 2003	6
Tabela 4:	Estudos de mediana e desvio padrões representativas da distribuição granulométrica dos diamantes de Diamantina	35
Tabela 5:	Os dados da mediana e desvio padrão das classes granulométricas dos diamantes de Juína.....	35
Tabela 6:	A mediana e desvio padrão da granulometria dos diamantes do Espigão do Oeste.....	35
Tabela 7:	A mediana e desvio padrão da granulometria dos diamantes de Cacoal.....	35
Tabela 8:	Equivalência da classificação morfológica dos diamantes brutos	42
Tabela 9:	Classificação dos diamantes brutos (não equidimensionais).....	43
Tabela 10:	Morfologia dos diamantes de Juína	46
Tabela 11:	Morfologia dos diamantes do Campo do Sampaio/ Diamantina	46
Tabela 12:	Morfologia dos diamantes da mina de Carolina/ Espigão do O´oeste	47
Tabela 12.1	Morfologia dos diamantes de Cacoal	47
Tabela 13:	Classificação do diamante lapidado e bruto quanto à cor	62
Tabela 14:	Fluorescência de diamantes do distrito de Diamantina.....	66
Tabela 15:	A correlação da fluorescência e a cor dos diamantes lapidados de Diamantina	66
Tabela 16:	Correlação cor da fluorescência predominante e a cor dos diamantes lapidados de Campo de Sampaio /distrito de Diamantina.....	67
Tabela 17:	Comportamento da Fluorescência dos diamantes distrito de Diamantina / Rio Jequitinhonha e Datas	67
Tabela 18:	Comportamento da Fluorescência dos diamantes do Espigão D´ oeste	68
Tabela 19:	O comportamento da Fluorescência dos diamantes do distrito do Cacoal.....	68
Tabela 20:	Comportamento da Fluorescência dos diamantes da província kimberlítica de Juína	69
Tabela 21:	Classificação dos diamantes segundo o tipo de defeito no infravermelho	72
Tabela 22:	Número de onda da plaqueta relacionado à temperatura	80
Tabela 23:	Comparação entre a freqüência dos diamantes tipo IIa e o intervalo do estado de agregação do nitrogênio dos diamantes tipo Ia, desta tese e Hutchison (1997), Kaminsky et al., (2001), Filemon (2001) e Araújo (2002).....	121
Tabela 24	Freqüência de hidrogênio (H) e radicais de CH_2 e CH_3 dos diamantes estudados.....	122

Tabela 25:	Classificação dos tipos de espectros de fotoluminescência das diferentes áreas estudadas.....	137
Tabela 26:	Comparação entre as diferentes províncias em relação aos picos estreitos, devido aos defeitos na estrutura do diamante.....	140
Tabela 27:	Picos finos de PL dos diamantes do distrito de Diamantina (MG) ...	140
Tabela 28	Picos finos de PL dos diamantes de Juína (MT).....	141
Tabela 29	Picos finos de PL dos diamantes do distrito de Espigão D´oeste (RO).....	141
Tabela 30	Picos finos de PL dos diamantes do distrito de Cacoal (RO).....	139
Tabela 31:	Discriminação dos picos de fotoluminescência dos diamantes estudados	152
Tabela 32	Os tipos de inclusões minerais mais comuns nos diamantes	169

ÍNDICE DE PRANCHAS

Prancha 1 -	Diamantes de distrito de Diamantina , com as características (cor – morfologia e peso).....	49
Prancha 2 -	Diamantes da província kimberlítica de Juína , com as características (cor – morfologia e peso).....	50
Prancha 3 -	Diamantes de distrito de Cacoal , com as características (cor – morfologia e peso).....	51
Prancha 4 -	Diamantes de distrito Espigão D´oeste , com as características (cor – morfologia e peso).....	52
Prancha 5 -	Textura de superfícies características dos diamantes de Diamantina	56
Prancha 6 -	Textura de superfícies características dos diamantes de Juína ..	57
Prancha 7 -	Textura de superfícies características dos diamantes Cacoal	59
Prancha 8 -	Textura de superfícies características dos diamantes de Espigão D´oeste	60

ÍNDICE DE FOTOS

Foto 1: Espectrômetro de infravermelho, Nicollet modelo Magna – IR 850 utilizado nesta tese..... 9

Foto 6 : Influencia de hidrogenio na tonalidade cinza nos diamantes de Juína 93

ÍNDICE DE ANEXO

Anexo 1: LEI 10.743

Anexo 2: Características dos diamantes do distrito de Diamantina (MG)

Anexo 3: Características dos Diamantes da Província Kimberlítica de Juína (MT)

Anexo 4: Características dos diamantes do distrito de Cacoal (RO)

Anexo 5: Características dos diamantes do distrito de Espigão D´Oeste (RO)

Anexo 6: Classificação infravermelha dos diamantes segundo os critérios estabelecidos por Mendelssohn e Milledge (1995).

Anexo 7 Distribuição dos picos de plaquetas quanto ao intervalo de número de ondas e o tipo de estado de agregação do nitrogênio dos diamantes das províncias e distritos estudados.

RESUMO

O Sistema de Processo de Certificação de Kimberley foi instituído pela Organização das Nações Unidas (ONU) no ano 2000. O Brasil que ocupa a nona posição no ranking dos paises produtores de diamantes, aderiu a esse acordo internacional que tem servido como um mecanismo de certificação de origem geográfica de diamantes brutos destinados à exportação e importação. Considerando-se a extrema importância na determinação da procedência dos diamantes brutos. Foi desenvolvida a presente pesquisa visando caracterizar lotes representativos de diamantes da província kimberlítica de Juína (MT), e dos distritos de Cacoal (RO), Espigão D´oeste (RO) e Diamantina (MG), utilizando técnicas de fluorescência, espectroscopia infravermelha, fotoluminescência (PL), ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e Raman, além de estudos de morfologia, texturas de superfícies e granulometria. Os dados obtidos, através da análise estatística de populações das quatro áreas diamantíferas estudadas mostraram predomínio de diamantes de cor marrom em Juína, e de pedras incolores nos distritos do Cacoal, Espigão D´oeste e Diamantina. A província de Juína destaca-se pela presença de fragmentos irregulares e raríssimos cristais dodecaedros e octaedros, enquanto nos distritos de Diamantina e de Espigão D´oeste predominam diamantes com hábito dodecaedro. O comportamento ao infravermelho mostrou, na província kimberlítica de Juína uma proporção elevada de diamantes tipo IIa (15%), diamantes tipo IaB (20%) e diamantes tipo IaAB (65%) apresentando este último, alto estado de agregação do nitrogênio. Os diamantes dos distritos de Cacoal, Espigão D´oeste e Diamantina enquadram-se na classificação do tipo IaAB, variando seu estado de agregação de nitrogênio. Observados sob luz ultravioleta, os diamantes estudados mostraram diferenças nas cores de fluorescência, para cada província, resultante de diferentes concentrações de elementos terras raras, sendo que no distrito do Espigão D´oeste o comportamento fluorescente é quase ausente, ocorrendo predominantemente, cristais pouco fluorescente (43,18%) e cristais não fluorescente (38,63%). Os resultados de espectros de fotoluminescência com base nas bandas largas permitiram estabelecer cinco (5) tipos de espectros: tipo I, tipo II, tipo III, tipo IV e tipo V. A análise de Ressonância Paramagnética Eletrônica, foi realizada para complementar os espectros de PL. Os espectros EPR revelaram que a presença dos defeitos observados nos espectros PL, não tem nenhuma correlação com a presença de níquel (Ni), mas sim com o nitrogênio ou o hidrogênio.

O estudo de micro-inclusões foi realizado com espectroscopia Raman, tendo os espectros, revelado um comportamento diferente para cada província ou distrito, exibindo variações na intensidade do pico do diamante 1332 cm^{-1} e no fundo de luminescência.

ABSTRACT

In 2000 the United Nations established the Kimberley Process Certification system in order to avoid illegal diamond trading, especially those from the African continent Brazil, which holds the ninth position in the diamonds trading ranking has joined such international agreement that helps as a geographic origin certification mechanism for exporting and importing. Considering the importance in determining the unpolished diamonds origin, the present study have been developed with the aim objective to describe representative diamond amounts or lots from the Kimberlitic Province of Juína (MT), Cacoal (RO) and Espigao Df oeste (RO) and Diamantina (MG) districts. Using spectroscopy techniques, infrared, photoluminescence, electronic paramagnetic resonance and Raman have been used. In addition, other techniques and procedures such as morphology 1 surface roughness and granulometry were applied. Statistical population analysis of four studied diamond bearing areas indicated several particular characteristics. Where some colors highly predominate in a determined region. Brownish colored diamonds are predominant in Juína provence and colorless crystals are present in Cacoal, Espigão D´oeste and Diamantina districts. The irregular habit is predominant in Juina Provence but rarely dodecahedral and octahedral crystals were found. In Diamantina and Espigao D´oeste.

Diamonds with dodecahedral habits are predominant. In the Juina kimberlitic province the infrared analysis have shown a high amount of type IIa (15%), type Iab (20%) and type IaAB (65%) diamonds, the last type bearing high nitrogen aggregation. Cacoal, Espigão Dfoeste and Diamantina diamonds were classified as IaAB type showing variations in the nitrogen aggregate state. Ultraviolet analysis showed different fluorescence colors for each province caused by variable rare-earth elements concentrations. In the Espigão D´oeste district diamonds crystals showed little fluorescence (43,8%) and 38,63% are non-fluorescent. Photoluminescence spectrometry results allowed the classification into five different types according to broad band of the spectrum. Electronic Paramagnetic Resonance analysis have been realized to complement the Photoluminescence (PL) spectrathat showed the defects

do not have any relation with the nickel presence but the nitrogen or hydrogen presence. Raman spectroscopy method for the micro-inclusions study revealed variable behaviors for each district or province, that is, the diamond intensity peak of 1332 cm-1 and the background luminescence.The results from this study might be useful in the Kimberley Process Certification System. presence observed in the PL spectra do not have any relation with the

nickel presence but the nitrogen or hydrogen presence. Raman spectroscopy method for the micro-inclusions study revealed variable behaviors for each district or province, with diamond intensity peak of 1332 cm-1 and the background luminescence.

1. INTRODUÇÃO

O estudo de diamantes vem ampliando, atualmente, as investigações de âmbito científico, tecnológico e comercial para fins políticos, devido a sua utilização no financiamento de guerras em alguns países africanos. Neste trabalho pretende-se fazer a classificação de diamantes dos distritos de Cacoal (RO) e de Espigão D´oeste (RO), província kimberlítica de Juína (MT) e do distrito diamantífero de Diamantina (MG), pois através das suas características permitirá se gerar um banco de dados para auxiliar na determinação da procedência desses diamantes.

Em 1999, o então presidente da república da África do Sul Nelson Mandela fez um apelo a empresa multinacional De Beers, que detém o monopólio na indústria de diamante brutos, para pedir que essa instituição não comprasse diamantes provenientes das áreas controladas por movimentos de rebeldes de Angola (Unita), bem como da República Democrática do Congo e em Serra Leoa.

Em 2000, no 29° Congresso Mundial de Diamantes, realizado em Antuérpia (Bélgica), que reuniu várias instituições da área de diamantes, o comitê do Conselho de Segurança das Nações Unidas, representado pelo embaixador Robert R. Fowler proferiu pela primeira vez no seu discurso, o pedido de término da exportação ilegal de diamante de áreas de conflitos praticados pela Unita em Angola, rebeldes da República Democrática do Congo e pela Frente Unida Revolucionária da Serra Leoa. O apelo foi para buscar um mecanismo junto às empresas ligadas a diamantes, para impedir a prática de comercio ilegal destes, que entre os anos de 1990 e 2000 rendeu aos cofres da Unita, um montante de aproximadamente mais de 3 bilhões de dólares, valor suficiente para equipar um exército.

Após um estudo aprofundado, a Organização das Nações Unidas (ONU) propôs trabalhar em conjunto com as empresas de diamantes, lançando um desafio através de sanções durante um período de 12 meses. A meta foi uma grande colaboração no esforço para o combate deste problema, tanto por parte das indústrias de diamantes, como por parte de governos e outras organizações.

Neste sentido a ONU aplicou dois embargos e três acordos subsidiários contra a Unita em Angola e República Democrática do Congo (R.D.C) em Kisangani e Mbuji-Mayi, que são mercados de grande concentração de diamantes.

Por este ato, pela primeira vez em 55 anos da existência das Nações Unidas, houve concordância nas ações para combater esse tipo de ação, com a proposta da resolução N^{o} 1173, mas cabendo às indústrias do diamante o principal papel nessa ação.

A ONU solicitou, às indústrias de diamantes, além das sanções, outras formas e métodos capazes de implantar efetivamente medidas adicionais para que os diamantes não fossem usados em conflitos armados, incluindo um documento padrão para todos os países importadores, bem como algumas propostas dirigidas pelo presidente e diretor-gerente da De Beers. Segundo o ministro das relações exteriores da Inglaterra, "o problema dos diamantes de conflitos (diamante de sangue), não se limitava apenas aos países produtores, mas também aos centros de lapidação, negociantes e vendedores no mundo".

Os bancos internacionais exerceram um papel muito importante, verificando transações de seus clientes quando se tratasse de valores elevados relacionados com o comércio de diamantes, comprometendo-se a não se envolver com os "diamantes de sangue" e verificando se a origem dos valores não teria relação com os diamantes oriundos das áreas de conflito.

O diretor da De Beers convocou uma reunião na África do Sul, junto com o governo de Angola, com o objetivo de identificar as indústrias de diamantes ligadas às áreas de conflitos. Como resultado, foi elaborado um documento padrão estipulando normas que permitissem o confisco de diamantes ilegais, e posteriormente a determinação de novas medidas ou procedimentos para identificação da origem de diamantes.

Apesar das ações da ONU, os movimentos rebeldes continuaram às vezes com sucesso, introduzindo seus diamantes no mercado legal. Para buscar uma solução, a ONU apelou à comunidade internacional para dar atenção especial e procurar urgentemente medidas capazes de enfrentar este problema, levando em conta que os tais conflitos ultrapassavam as fronteiras dos países africanos envolvidos, assim como do próprio continente africano.

Em conseqüência, os principais países produtores e aqueles que comercializam esses diamantes se reuniram no 29◦ Congresso Mundial de Diamantes, aprovando os procedimentos, que levou a instituir o Sistema de Certificação do Processo de Kimberley (SCPK), o qual estabelece o controle rigoroso de importação e exportação de diamantes brutos, sendo obrigatório para todos os países produtores de diamantes. Esta certificação tem como papel crucial impedir que o comércio de diamantes financie conflitos, principalmente no continente africano, o qual é responsável por grande parte da produção mundial de diamantes, assim como coibir a comercialização de diamantes de minerações que desrespeitem direitos humanos ou controles ambientais.

As primeiras negociações foram lideradas pela África do Sul, que imediatamente conseguiu atrair 30 países participantes, cujo número vem crescendo constantemente. O

interessante é que representantes de várias Organizações Não Governamentais (ONG ´s) e da indústria de diamante também se associaram aos esforços empreendidos pelos integrantes do processo de Kimberley. O Sistema de Certificação do Processo de Kimberley é uma ferramenta que vem demonstrando força e eficiência no combate ao comercio ilegal de diamante brutos em nível mundial. Essa ação na qual se encontram envolvidos governos, empresas estatais e privadas, aumentou o sucesso de SCPK, que hoje já conta com a participação de 68 países responsáveis por 99,8% da produção mundial de diamantes.

1.1. O Brasil membro do acordo de processo de kimberley

O Brasil implementou o Sistema de Certificação do Processo de Kimberley (SCPK) apenas em outubro de 2003, quando foi sancionada a Lei 10.743 que institui o Sistema de Certificação do Processo de Kimberley (Brasil Mineral, 2003), publicado no Diário Oficial da União de 09/10/2003 (Anexo 1).

Segundo as informações do Departamento Nacional da Produção Mineral (DNPM), o atraso na aprovação desta certificação acarretou um prejuízo de aproximadamente de US$ 7,5 milhões nos meses de agosto, setembro e outubro de 2003, referente às perdas das exportações de mineradoras e cooperativas de garimpeiros, perdas estas significativas para um país que ocupa o 9 ^{o} lugar no ranking dos maiores produtores de diamantes do mundo.

Antes do Brasil se tornar um dos membros do SCPK, um esforço enorme para a mobilização do setor produtivo. Neste sentido foram realizadas várias audiências nas regiões produtoras de diamantes (Juína, Guiratinga e Cuiabá MT, Coromandel –MG e Porto Velho – RO), para debater e conscientizar a necessidade de certificação de kimberley e oferecer incentivo aos pequenos produtores (garimpeiros, fazendeiros e pequenos mineradores) à regularização da atividade junto ao DNPM e aos órgãos ambientais (Brasil Mineral, 2005).

O primeiro fórum nacional sobre o controle da produção de diamantes foi realizado em julho de 2003 na cidade de Cuiabá –(MT) e contou com a presença de diversas entidades governamentais, produtores, comerciantes e exportadores. O encontro de destaque do DNPM com as empresas produtoras de diamantes, realizado em abril de 2004, teve como objetivo selar acordos para regularização definitiva da lavra de diamante e implementação das condições previstas na certificação de kimberley. Esses procedimentos foram aplicados também para outros estados produtores, para emissão do certificado do tipo “SCPK”.

1. 2. O Sistema de Certificação do Processo de Kimberley e o mercado mundial dos diamantes brutos

O Sistema de Certificação do Processo de Kimberley (SCPK) tem mostrado um papel importante mundialmente, permitindo a promoção de acordos de paz e retomada do controle do comércio de diamantes brutos em áreas de conflito. Os acordos de paz nos países africanos em conflito têm reduzido substancialmente os riscos de "diamantes de sangue" introduzidos no mercado legal, como pode ser visto em Serra Leoa, República Democrática do Congo e Angola, que são países membros do SCPK. O término de conflitos nesses países permitiu a tomada de medidas eficazes e suficientes para minimizar a questão de mineração ilegal, assim como de contrabando.

Houve um aumento significativo na produção de diamantes nos países citados acima, como exemplo, os dados estatísticos do relatório da presidência do SCPK em Serra Leoa apontam que suas exportações passaram de US$ 10 milhões/ano em 2000 para mais de US$ 130 milhões/ano em 2004. A República Democrática do Congo teve suas exportações incrementadas em 62,5% em de 2003, o que representou um acréscimo de 27 milhões de quilates, equivalente a US$ 642 milhões. Em 2003, na República de Angola as exportações atingiram 6,4 milhões de quilates (US$ 864 milhões), contra 5 milhões quilates (US$ 644 milhões) em 2002. Com as políticas que estão sendo implementadas em Angola, projeta-se para o ano de 2006 dobrar a produção atual.

Por outro lado, a Costa do Marfim, por ter indícios de operações nas minas de diamantes em território controlados por rebeldes, está proibida de participar do SCPK, até que as ações dos rebeldes sejam controladas. Um outro país africano com restrições na comercialização dos seus diamantes é a Libéria, que para ser incluída terá que estabelecer um sistema de controle interno por meio de portaria para ser aceita como membro do SCPK.

Para um bom controle do SCPK, existe um grupo de trabalho que utiliza parâmetros estatísticos que periodicamente obtém dados sobre produção, importação e exportação, que posteriormente são divulgados através de relatório anual no formato das tabelas 1, 2 e 3. O conjunto de dados mostrados por essas tabelas estão relacionados com o comércio mundial dos diamantes brutos, comparando os valores de exportações e importações. As diferenças observadas nos valores e quantidades se devem ao fato que alguns países importadores não apresentaram á PK os seus dados antes do fechamento do relatório de 2003.

Tabela 1 - Dados estatísticos dos países importadores de diamantes, referente a 2003.

PRINCIPAIS PAÍSES IMPORTADORES			
PAÍS (em valor)	Valor (US$ milhão)	Volume	US$/quilate
*1) C.E	9.245,9	184,0	50,25
2) ISRAEL	4.102,2	27,1	151,30
3) INDIA	3.525,6	94,8	37,18
*4) E.U. A	774,7	3,8	203,91
*5) E.A.U	515,9	25,4	20,30
6) ÁFRICA DO SUL	481,8	2,1	229,40
7) TAILANDIA	476,8	3,0	156,53
8) SUIÇA	469,4	9,3	50,31
9) ARMÊNIA	244,3	1,7	146,62
10) UCRÂNIA	41,7	0,2	183,93
BRASIL	0,094	0,028	3,36
TOTAL	20.031,0	352,8	56,78

Fonte KPCS – Chair´s Report to plenary de outubro de 2004 in Nahaas e Arcoverde (2005)

* C.E – Comunidade Européia ; E.U.A – Estados Unidos de América ; E. A. U – Emirados árabes Unidos.

Tabela 2 - Dados estatísticos dos países exportadores de diamantes, referente a 2003.

PRINCIPAIS PAÍSES EXPORTADORES			
PAÍS (em valor)	Valor (US$ milhão)	Volume	US$/quilate
*1) C.E.	9.760,3	166,3	58,69
2) ISRAEL	2.948,1	28,0	115,43
3) BOTSUANA	2.250,5	30,2	74,62
4) ÁFRICA DO SUL	1.253,4	10,3	122,19
5) CANADA	1.109,5	10,0	111,10
*6) E.A.U	1.006,9	24,8	40,61
7) ANGOLA	864,4	6,4	134,55
8) RÚSSIA	825,4	31,5	26,00
*9) R.D.C	642,5	27,1	23,73
10) ÍNDIA	524,0	58,3	8,99
11) AUSTRÁLIA	417,1	34,7	12,00
BRASIL	23,4	0,244	95,62
TOTAL	24.245,8	453,7	53,34

Fonte KPCS – Chair´s Report to plenary de outubro de 2004 in Nahaas e Arcoverde (2005).

* C.E – Comunidade Européia ; E. A. U – Emirados árabes Unidos; R.D.C – República Democrática do Congo.

Tabela 3 - Dados estatísticos dos países produtores de diamantes, referente a 2003.

PRINCIPAIS PAÍSES PRODUTORES			
PAÍS (em valor)	Valor (US$ milhão)	Volume	US$/quilate
1) BOTSUANA	2.225,2	30,371	73,27
2) RÚSSIA	1.478,0	23,600	62,63
3) CANADA	1.246,8	11,200	11,32
*4) R.D.C	910,8	29,233	31,16
5) ÁFRICA DO SUL	865,9	12,522	69,15
6) ANGOLA	788,1	6,061	130,03
7) NAMÍBIA	421,3	1,378	305,83
8) AUSTRÁLIA	299,3	31,028	9,65
9) BRASIL	38,1	0,400	95,23
10) GANA	22,2	0,943	23,51
11) GUIANA	20,6	0,412	50,00
TOTAL	8.558,6	147,8	57,91

Fonte KPCS – Chair´s Report to plenary de outubro de 2004 in: Nahaas e Arcoverde (2005)

* R.D.C – República Democrática do Congo.

2. OBJETIVOS DA TESE.

A presente tese tem como objetivo principal caracterizar os diamantes da província kimberlítica de Juína/MT, distritos de Espigão D´oeste (RO) e Cacoal (RO) e do distrito diamantífero de Diamantina/MG, através de estudo da morfologia externa, texturas de superfícies, granulometria, feições internas e comportamento de impurezas (nitrogênio e hidrogênio) dos diamantes para fornecer informações sobre a sua história de crescimento no manto. O objetivo secundário é avaliar o uso destas técnicas como ferramenta para a determinação da procedência dos diamantes. Para atingir estes objetivos, foram utilizadas várias técnicas óticas que serão descritas no capítulo a seguir.

3. MÉTODOS E TÉCNICAS UTILIZADOS

As etapas metodológicas abordadas neste trabalho compreendem amostragem, preparação das amostras, descrição morfológica dos diamantes, fluorescência ultravioleta, espectroscopia infravermelha, fotoluminescência, fotoluminescência na região visível e ultravioleta, ressonância paramagnética eletrônica e espectroscopia Raman.

3. 1. Amostragem

As amostras de diamantes para o estudo foram concedidas principalmente pelo pesquisador Prof. Dr. Nicolau L. E. Haralyi (*in memorian*) que possuía um razoável acervo de diamantes para pesquisas com as suas respectivas procedências, representando assim uma amostragem significativa para os objetivos da pesquisa. As amostras foram pesadas em uma balança analítica eletrônica Mettler Toledo, modelo AB 04, com precisão de 0,0001 g, com a capacidade de 10g existente no Laboratório do Instituto de Gemológico Brasileiro na cidade de São Paulo. Em seguida todas as amostras foram examinadas individualmente em lupas binoculares e selecionadas para os trabalhos futuros de análises óticas.

3. 1. 1. Preparação das amostras

Em se tratando de análises utilizando equipamentos de detecção muito sensíveis, para que não houvesse interferência de elementos estranhos nos resultados, os diamantes foram tratados em solução de HCL + HF a 50% por 24 horas, em seguida colocados no álcool 100% durante o tempo mínimo de duas horas para remoção de impurezas, e posteriormente expostos à secagem.

3. 2. Descrição morfológica

Os aspectos morfológicos dos diamantes foram classificados utilizando-se lupas (10 a 20 vezes de aumento) e microscópio gemológico. A descrição foi feita segundo a classificação proposta por Haralyi (1987) e McCallum et al. (1991).

No decorrer desse trabalho foram selecionados diamantes e fotografados no microscópio ótico e na lupa. No microscópio (modelo AXIOPLAN 2) as fotografias foram obtidas com auxílio de uma máquina fotográfica digital modelo Canon – Power Shot do

Laboratório de Análises Micropaleontológicas, Microbióticas e de Ambientes (Lambda) do Departamento de Geologia do IGCE, da Universidade Estadual Paulista (Unesp), campus de Rio Claro. Já as fotografias tomadas na lupa binocular Leica-Mz6 foram obtidas com auxílio de uma câmera de marca JVC modelo TK-C1380, do Laboratório de Microscopia do Departamento de Geologia Aplicada do IGCE – Unesp, que permite capturar a imagem das amostras observadas. Portanto as fotos obtidas tanto no microscópio como na lupa produziram resultados satisfatórios revelando as morfologias e estruturas de superfícies dos diamantes devido a processo de reabsorção

3. 3. Fluorescência ultravioleta

Para análise de fluorescência ultravioleta aplicada a caracterização de diamantes, neste trabalho foi utilizada a forma tradicionalmente conhecida. Foi feito utilizando-se uma lâmpada ultravioleta no comprimento de onda longo, também chamado de luz negra, com predominância de radiação aos 365nm. As amostras foram examinadas em local escuro, colocada uma de cada dentro de uma caixa com a cor preta para melhor visualizar a cor e a respectiva intensidade.

3. 4. Espectroscopia infravermelha

A espectroscopia infravermelha é um dos métodos que se tem mostrado mais útil no estudo das impurezas e defeitos estruturais do diamante, tendo grande aplicabilidade prática, pois permite detectar a presença e o comportamento do nitrogênio, considerado a principal impureza no diamante (cerca de 98%), e outras impurezas como o boro, níquel e hidrogênio, sem destruir o cristal.

Os espectros foram realizados no Espectrômetro com Transformação de Fourier (FTIR), marca Nicolet modelo Magna – IR 850 Series II do Departamento de Física da USP/ São Carlos, utilizando o assessório de refletância difusa (DRIFT) (Foto 1) e também foi utilizado outro espectrômetro Nicolet FT-IR 100, pertencente à sede de representação da marca Nicolet no Brasil. Os espectros foram tomados na faixa compreendida entre 4000 – 400 cm^{-1}. Para evitar a contaminação de CO_2 e vapor de H_2O nos espectros, o aparelho tem um sistema especial de circulação de nitrogênio gasoso para purgar a atmosfera no interior do equipamento.

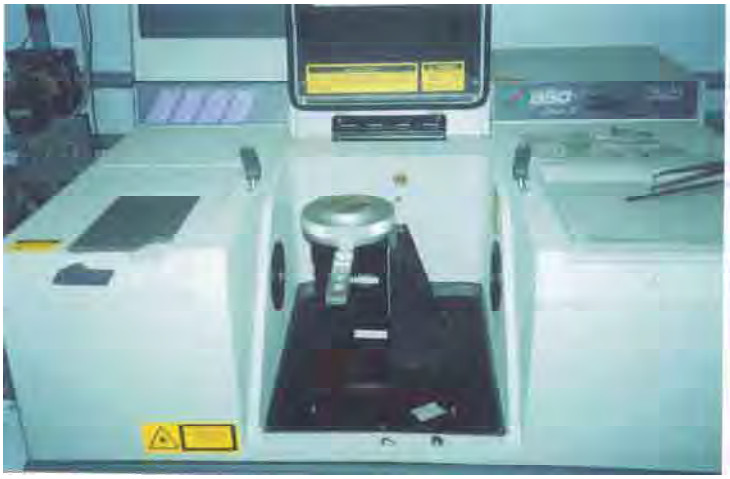


Foto 1 - Espectrômetro de infravermelho, Nicollet modelo Magna – IR 850 utilizado para analise dos diamantes no trabalho.

3. 5. Fotoluminescência (PL)

A técnica da fotoluminescência (PL) foi utilizada paralelamente com a espectroscopia de infravermelho, para a determinação de impurezas e centros de defeitos nos diamantes. As medidas de fotoluminescência foram feitas no Laboratório de Semicondutores do Departamento de Física/UFSCAR, em espectrômetro simples Spex 500M. Foi utilizado um laser de argônio da Coherent com fonte de excitação e o sinal de PL coletado por um sistema photocounting usando uma fotomultiplicadora Hamamatsu R5108. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente e usando a linha de excitação de 458 nm, no intervalo de comprimento de onda entre 480 nm e 850 nm.

A montagem utilizada inclui um feixe do Laser (Coherent Ar^+ íon laser) que é direcionado mediante espelhos para incidir na amostra que se encontra em um suporte. O sinal é coletado através de uma lente e focalizado no espectrômetro, o qual permite separar os comprimentos de onda. A fotomultiplicadora e o contador de fótons medem a quantidade de fótons para cada comprimento de onda. Após tais etapas, o sinal é enviado para um microcomputador (Figura 1).

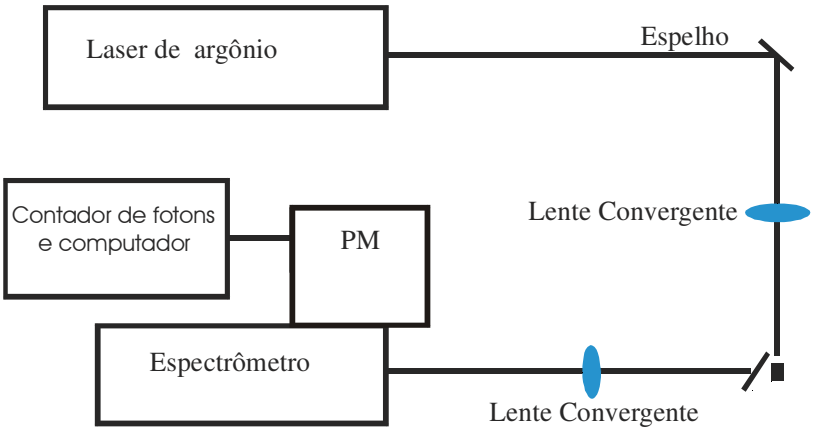


Figura 1- Figura esquemática ilustrando o dispositivo experimental utilizado para medição dos espectros de fotoluminescência

3. 6. Fotoluminescência na região visível e ultravioleta.

Com o propósito de determinar os espectros de fotoluminescência na região de comprimento de onda ultravioleta (UV) e na região visível, foi usada a linha de excitação de 390 nm para o espectro de emissão e o espectro de excitação foi estudado em 450 nm. As medidas foram realizadas no Laboratório de Novos Materiais do Departamento de Física/UNESP, Campus de Rio Claro, com o Espectrofluorímetro da Marca VARIAN, o qual opera de 200 nm a 1100 nm. Vale ressaltar que todas as medidas foram efetuadas à temperatura ambiente. A Figura 2 apresenta o modelo experimental esquemático utilizado para a obtenção dos espectros.

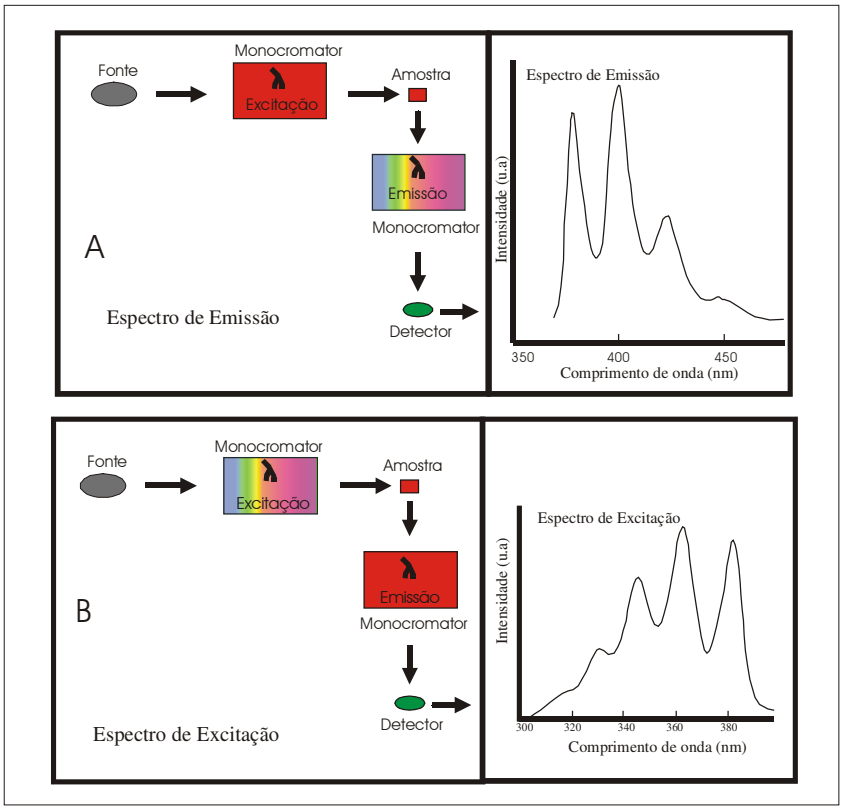


Figura 2 - Modelo experimental esquemático utilizado para a obtenção dos espectros: a) para espectro de Emissão e b) para espectro de excitação.

3. 7. Ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

Ressonância paramagnética eletrônica é uma técnica aplicada para identificar íons metálicos de transição desconhecidos, defeitos na rede ou ainda distinguir entre diferentes estados de valência deste mesmo íon. O espectro de EPR freqüentemente identifica o sítio da rede e as simetrias das espécies paramagnéticas, particularmente, para avaliação de monocristais. Essas informações podem ser obtidas sobre o núcleo na imediata vizinhança do spin em observação e algumas vezes, dados de tempo de relaxação detectam efeitos de longo alcance. Dependendo do tipo de material, podem ser obtidos constantes de difusão, tempos de correlação e tipos de hidratação através do espectro de EPR de soluções, assim como caracterização de ligações químicas em moléculas e cristais.

A espectroscopia EPR foi utilizada, neste trabalho, para identificar o comportamento do estado de agregação do nitrogênio paramagnético e a presença de possíveis inclusões, tais como níquel, ferro e outros elementos na estrutura cristalina do diamante.

Foi utilizado o Espectrômetro do Laboratório do Grupo de Propriedades Óticas Magnéticas de Sólidos (GPOMS) do Departamento de Física da UNICAMP, cujas medidas foram feitas sob orientação do professor Dr. Pascoal José Giglio Pagliuso. A Figura 3 exibe esquematicamente os equipamentos cujos componentes controlam o sistema para análise de EPR.

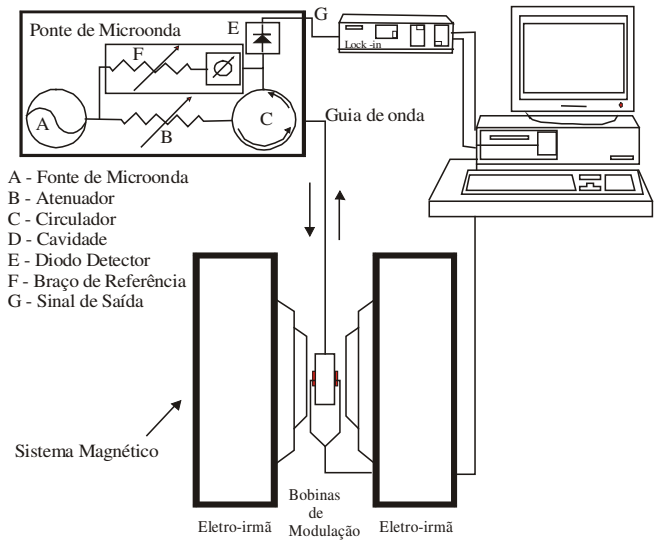


Figura 3 - Espectrômetro de Ressonância paramagnética eletrônica (EPR) padrão. Fonte: Adaptado de Urbano (2004).

3. 8. Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman no estudo dos diamantes tem adquirido uma extrema importância nos últimos anos, com relação ao controle de qualidade de diamantes sintéticos e a identificação de inclusões minerais nos diamantes naturais. As inclusões são identificadas pela absorção das freqüências correspondentes aos movimentos que existem na estrutura cristalina do mineral, cuja energia é derivada do movimento de rotação (moléculas) ou por vibração (átomos e elétrons) das partículas.

Para execução das análises de espectroscopia Raman foram utilizados dois tipos de espectrômetros do departamento de Física/UFSCAR, sendo o primeiro, o espectrômetro duplo Jobin-Yvon U1000, adequado para trabalhar na faixa de excitação por laser de comprimento de onda variando de 400 a 950 nm. A detecção foi feita com uma Fotomultiplicadora de gás refrigerada acoplada a um sistema convencional de contagem de fótons que é conectado a um

microcomputador, no qual são efetuados os tratamentos dos dados. Como fonte de luz incidente foi utilizado um laser CW de argônio, operando na linha de 488 nm. A potência da luz incidente foi de aproximadamente 100mW. As análises foram realizadas entre o intervalo de número de onda 200 – 2300 cm $^{-1}$, com tempo de integração com duração de 10 minutos.

O segundo espectrômetro do sistema T64000 utilizado neste trabalho é composto por um monocromador triplo Jobin-Yvon com grades holográficas de 1800 linhas/mm (otimizadas para a linha 5145 Å) e uma unidade de interface Spectralink, computadorizada, incluindo o monocromador e o Detector de Multicanal do tipo CCD (Figura 4).

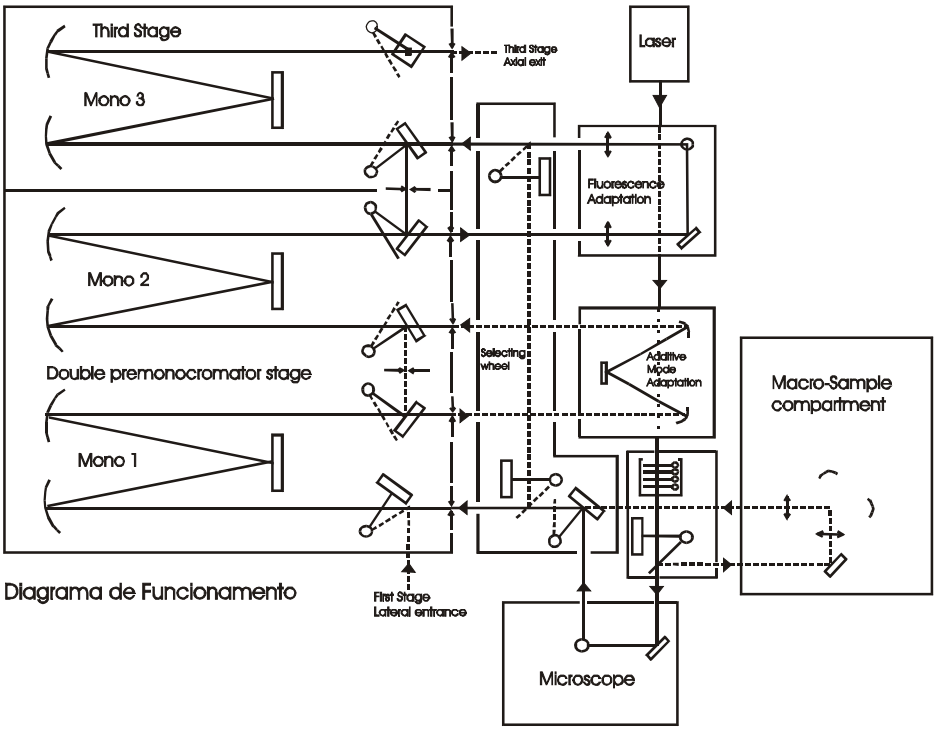


Figura 4 **-** Diagrama esquemático do funcionamento dos espectrômetros duplos e triplos acoplado ao microscópio (retirado do manual do usuário).

4. ESTUDO DA ARTE DA PROVÍNCIA E DISTRITOS ESTUDADOS

4. 1. Distritos diamantíferos de Cacoal (RO) e de Espigão D´ oeste (RO)

Os distritos de Espigão D´oeste e de Cacoal situam-se na porção sudeste do Estado de Rondônia (RO), (Figura 5). O distrito de Cacoal destacou-se na impressa nacional e internacional depois do conflito entre Cinta Larga e garimpeiros, que resultou na morte de 21 garimpeiros, na reserva indígena Roosevelt. O distrito de Cacoal é mineralizado com diamantes de boa qualidade, contudo não é permitida a extração deste bem mineral, devido à constituição brasileira que proíbe atividade mineraria em áreas indígenas.

Apesar da possança e de importantes depósitos de diamantes aluvionares e possivelmente também de fontes kimberlíticas ou lamproíticas, o conhecimento mineralógico e geológico do diamante na região é precário principalmente no distrito Cacoal por questões políticas. Dos poucos trabalhos existentes na literatura muitos se limitam a relatar fatos superficiais, registrando alguns dados de produção em períodos localizados, sem haver descrição dos diamantes.

A fossa tectônica de Rondônia (SIQUEIRA 1989) onde a área de estudo está inserida é composta pelos grabens de Pimenta Bueno e Colorado. Estes grabens estão separados pelo alto estrutural do Rio Branco do Guaporé (SOERO et al., 1987), e limitadas de norte para sul pelos lineamentos presidente Hermes, Itapuã e Colorado, respectivamente. A fossa apresenta evidência de subsidência no Paleozóico, com preenchimento de conglomerados, arenitos, siltitos e folhelhos, nesta ordem em direção ao centro do graben, com contribuição de sedimentos carbonáticos e glaciais, apresentando importantes reativações Mesozóicas de natureza vertical. Estes sedimentos constituem o Grupo Primavera, composto pelas Formações Cacoal, Pimenta Bueno e Fazenda da Casa Branca.

A geologia nos dois distritos de Espigão D´oeste e Cacoal apresentam unidades litológicas sedimentares de idades paleozóicas pertencentes ao Gráben Pimenta Bueno (Siqueira 1989) e divididos em Formação Cacoal, Formação Fazenda da Casa Branca e Formação Pimenta Bueno, e mesozóicos representada pelas Formações Botucato e Formação Parecis. Alem dessas seqüências sedimentares ocorrem rochas básicas/ultrabásicas (basaltos e kimberlitos) da Formação Anari (Figura 5.1).

No período de 1994 a 1996 foram realizados levantamentos aerogeofísicos no Estado de Rondônia, para a exploração de kimberlitos e rochas afins, sendo identificados dezenas de

corpos com anomalias magnéticas, correspondentes aos pipes de olivinamelilito, e anomalias dipolares

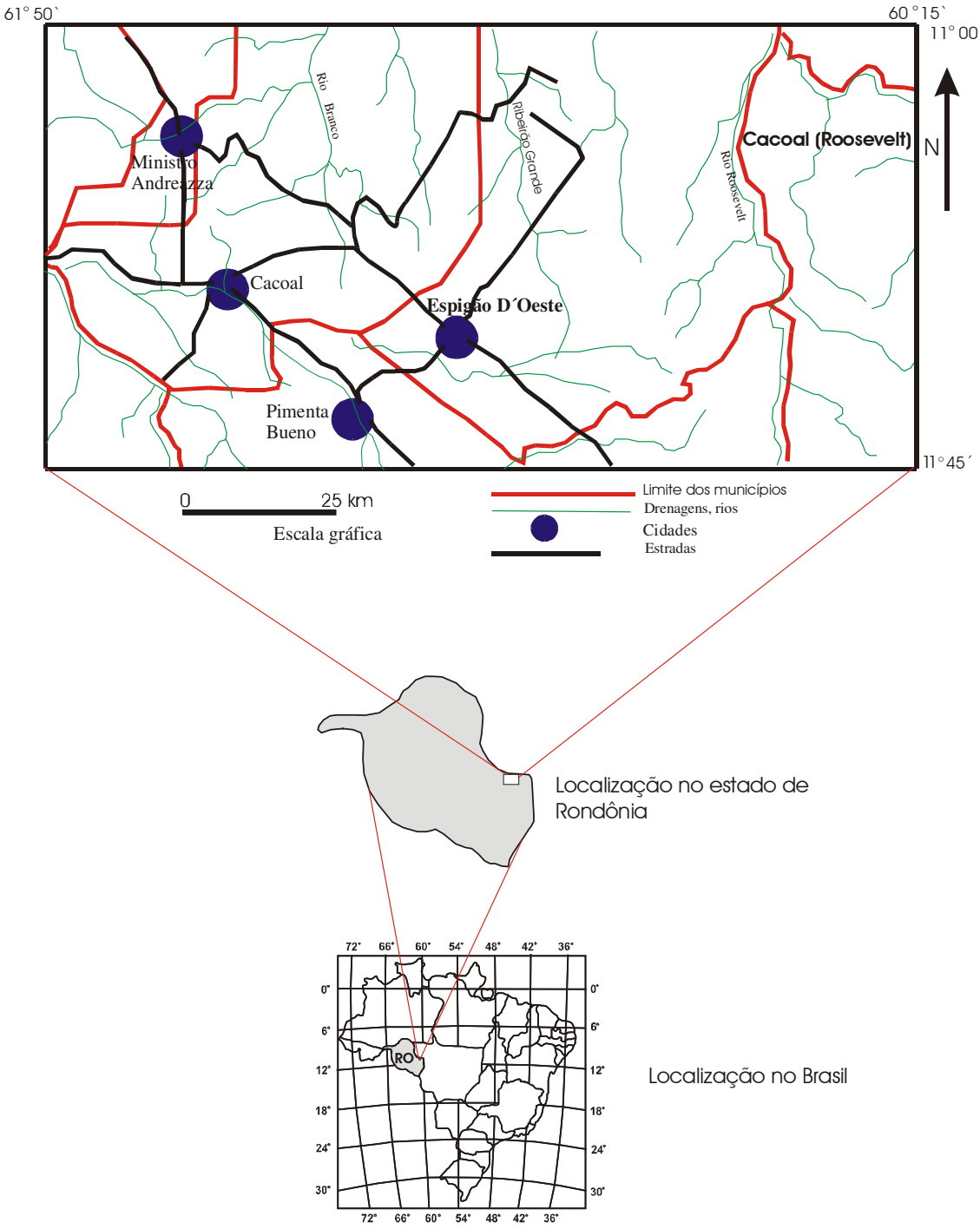


Figura 5 - Mapa de localização dos distritos de Cacoal e do Espigão D´Oeste (RO) modificado de Fernandes et al. (2001).

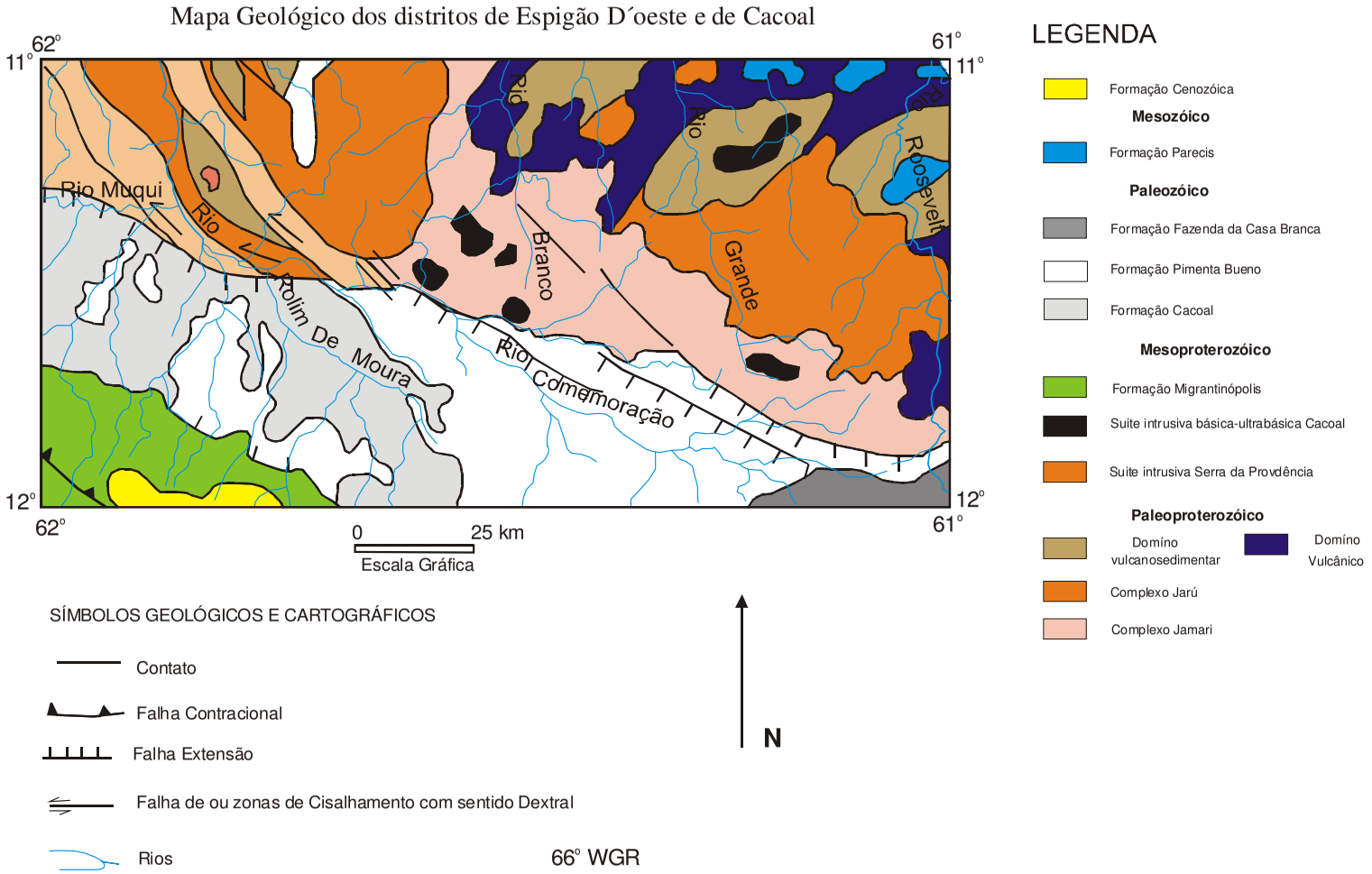


Figura 5.1 - Mapa geológico dos distritos de Espigão D´oeste (RO) e de Cacoal(RO), modificado de Fernandes et al. (2001)

típicas de kimberlitos. Contudo não há registro da presença de diamantes nos *pipes* de olivinamelilito, enquanto que nos kimberlitos encontram-se diamantes embora apresentem teores baixos.

Os depósitos diamantíferos no estado de Rondônia encontram-se em sedimentos aluvionares e eluvionares associados a rochas de natureza kimberlíticos, sub-aflorantes, alguns descritos em trabalhos de prospecção geofísica (SOUSA et al. 1975).

A ocorrência de depósitos de diamantes nos leitos dos rios Pimenta Bueno e Machado foi primeiramente descrito por Pinto Filho et al. (1977), em áreas de exposição de rochas sedimentares paleozóica.

Os kimberlitos e rochas vulcânicas básica são atribuídos como fonte dos diamantes, devido à presença de minerais pesados satélites (ilmenita e granada) depósitos em áreas de exposição do embasamento da bacia permo-carbonífera nas proximidades do contato da Formação Pimenta Bueno. Bahia e Rizzoto (1992) observaram que esses corpos estão alinhados e enquadrados segundo a direção NW – SE, sendo os corpos constituídos, principalmente, por fenocristais de ilmenita, granada piropo, flogopita, magnetita e olivina serpentizada. De acordo com esses autores as análises geoquímicas de cromo, níquel cobalto e cobre, em amostras do solo revelaram padrões encontrados nos *pipes* de kimberlitos.

Os depósitos de diamantes recentemente descobertos no distrito de Cacoal, nos afluentes do Rio Roosevelt (HARALYI 2001, comunicação pessoal) e do Rio Tenente Marques RO/MT, muito diferentes dos diamantes de Juína, com pequena proporção de diamantes industriais e predominância de hábito rombododecaédrico. Outra característica bem marcante desses diamantes, tem a qualidade gemológica com a ocorrência de cristais de alta quilatagem, exibindo freqüentemente, cristais de 4 a 5 quilates (PINTO FILHO et al. 1977).

Os diamantes são, geralmente amarelados, e dependendo do local são considerados com proporção de até 50% de fragmentos de clivagem. Os minerais típicos de kimberlitos (cromo piropo e ilmenita magnesiana) são os satélites do diamante. Poucos dados são conhecidos devido a área, recentemente explorada por garimpeiros, estar encravada na Reserva Indígena Cinta Larga (Roosevelt).

A empresa Vaaldiam apresentou resultados das análises químicas de duas amostras coletadas no kimberlito Clara 1, da Província de Pimenta Bueno, descoberto em 2004 graças aos métodos geofisicos aplicados pela CPRM nos anos 90 para determinar anomalia eletromagnética, onde foram detectados vários corpos kimberlitos. Vale ressaltar que uma das amostras com peso de 510 kg teve 89 diamantes de alta qualidade gemológica recuperados. Os indicadores são animadores para a continuação de estudos mais detalhados. Os kimberlitos

de Pimenta Bueno são freqüentemente diamantíferos e os seus diamantes apresentam uma qualidade gemológica elevada em relação aos diamantes de Juína.

4.2. Província kimberlítica de Juína (MT)

A província kimberlítica de Aripuanã (SVISERO et al. 1984), conhecida também como Fontanilhas ou Juína, ou ainda de São Luiz (WILDING et al. 1991), localiza-se na porção nordeste do Estado de Mato Grosso e oeste de Rondônia, sendo limitada pelos meridianos 58^{o} 45'e 59^{o} 25' W e paralelos 11^{o} 20'e 11^{o} 50' S (Figura 6). A província enquadra-se no megalineamento no *trend* AZ 125 que se estende desde a região sudeste até o estado de Rondônia, passando pelas províncias alcalinas como Alto Paranaíba, Poxoréo e Paranatinga (TOMPKINS, 1991). O posicionamento das estruturas das rochas kimberlíticas é controlado por uma forte estruturação tectônica nordeste (TEIXEIRA et al. 1998a), cujos dados geocronológicos revelaram idades de 198 Ma (Rb/Sr em mica e rocha total) foi encontrada por Bizzi (1993) sendo que para kimberlitos da província e zircões de brechas kimberlíticas apresentaram idades U-Pb entre de 92 e 95 Ma (HEAMAN et al. 1998).

A província kimberlítica de Juína está inserida na borda do Cráton Amazônico, é intrudida no extremo norte da bacia do Parecis, em terrenos granito-gnáissicos do embasamento, equivalente à província geocronológica Rio-Negro-Juruena.

Os diamantes ocorrem em kimberlitos e em aluviões das bacias do rio Aripuanã, cujos afluentes principais são os rios São Luiz, Cinta Larga, Sorriso o Vinte e Um de Abril e da bacia do Juína-Mirim, distribuídas no Estado do Mato Grosso (Figura 6). Em Rondônia o principal rio mineralizado é o rio Roosevelt, tendo como principal afluente o rio Tenente Marques. Na Chapada da Serra Norte, em Juína, os diamantes encontram-se em paleocanais e nos terraços. Os diamantes aluvionares são provenientes das fontes primárias (kimberlitos) desta região (HARALYI, 1991). As feições texturais de diamantes recuperados de aluviões e nos kimberlitos

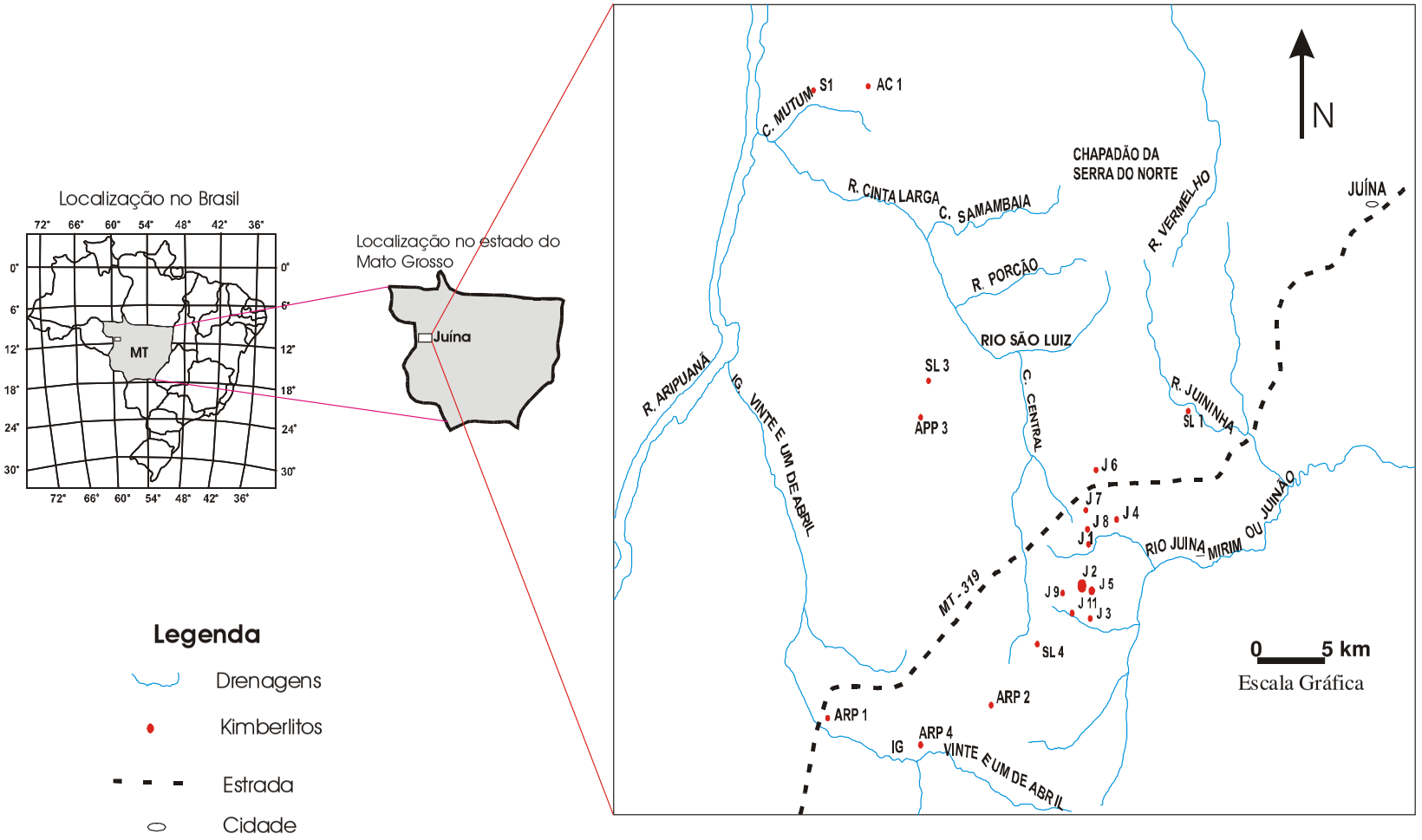


Figura 6: Bacia de drenagem na região da província kimberlítica de Juína e localização das intrusões kimberlíticas, modificado de Haralyi (1991).

exibem, mostrando que os diamantes em sedimentos são oriundos dos kimberlitos de Juína (GASPAR et al. 1998).

A região é caracterizada por inúmeras intrusões e chaminés kimberlíticas nos sedimentos arenosos da Bacia do Parecis (Formação Casa Branca) aflorantes nas cabeceiras do rio Juína-Mirim. Corpos isolados ocorrem entre as bacias dos rios Vinte e Um de Abril e Cinta Larga, intrudidos no embasamento cristalino (Complexo Xingu) Figura 6.1. Os kimberlitos da região são identificados no campo por apresentar um solo argiloso e avermelhado (HARALYI, 1991) em contraste com os solos arenosos da Formação Casa Branca e dos gnaisses do embasamento. O mesmo autor caracterizou alguns corpos kimberlíticos como sendo formados por intercalações de material tufoso com finas lâminas argilosas e níveis de tufo maciço com enclaves das encaixantes.

Teixeira et al. (1998b) descreveram em detalhe a forma e a geologia dos corpos kimberlíticos da Província de Juína. Os corpos kimberlíticos encontrados no embasamento cristalino e aqueles intrudidos nas rochas sedimentares não apresentam feições características na superfície. Os corpos kimberlíticos são maiores e podem chegar a atingir dimensões de (até 55 há), com forma circular e rasa, com profundidades entre 20 a 80 m. Os autores dividiram as estruturas kimberlíticas em dois tipos: O tipo I, representa as intrusões que estão encaixadas na rocha sedimentar da Bacia do Parecis e o tipo II, as intrusões kimberlíticas no embasamento cristalino.

Os diamantes de Juína, constituem de modo geral, fragmentos achatados sendo as pedras de tamanhos inferiores a 5 mm, observa-se octaédricas, octadodecaédricas e rombododecaédricas. Dentre os grandes diamantes achados no período de 1986 a 1990, oito de qualidade gemológica maiores que 49 ct e seis diamantes industriais são maiores que 50 ct (HARALYI, 1991).

Haralyi (1991) caracterizou vários lotes de diamantes aluvionares provenientes nas bacias do rio Cinta Larga, do rio Vinte e Um de Abril e do rio Juína-Mirim, identificando três diferentes populações; A primeira população representa os maiores diamantes; recuperados dos rios Cinta Larga, São Luiz, Porcão, Samambaia, Mutum e Central e nos ribeirões Sorriso e Duas Barras. Quanto à morfologia desses diamantes, predomina os fragmentos irregulares com baixa percentagem (5 a 8%) de diamantes de qualidade gema. A segunda população se refere aos diamantes oriundos de paleocanais e dos cascalhos da bacia do rio Vinte Um de Abril: cujos diamantes são pedras menores e de hábito romboédricas de faces polidas apresentando poucos

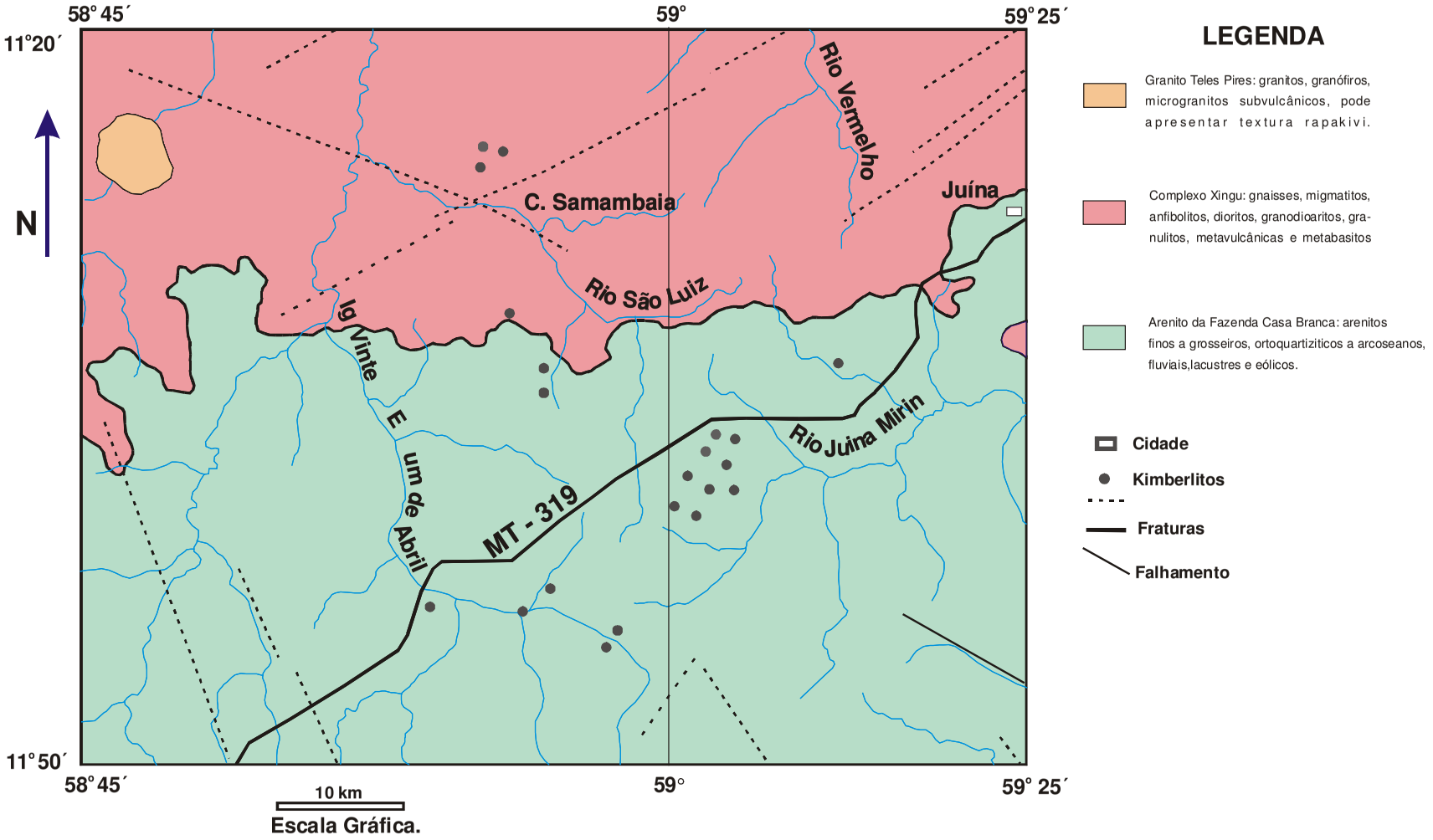


Figura 6.1 - Reprodução de parte da Folha SC. 21 Juruena na escala de 1: 1000000- Projeto RadamBrasil (Silva et al. 1980).

fragmentos. A terceira população trata-se de diamantes, provenientes da bacia do rio Juína Mirim, é considerada mais rica em termos de teor da região. Nessa área ocorre a proporção de diamantes com qualidade gema, em cascalho, com a espessura que varia de 1 a 1,5 m, mas com baixo teor.

Gaspar et al. (1998) caracterizaram os diamantes de São Luiz e Duas Barras como provenientes de intrusões kimberlíticas, observando predomínio de cristais com hábito dodecaédrico irregular, seguidos de cristais octaédricos, agregados e maclas. A maioria das pedras tem cor que varia do marrom ao marrom claro e ocorrem algumas pedras brancas, leitosas, róseas e amarelas. Segundo Haralyi (1991), os diamantes industriais representam a maior parte dos lotes explorados (> 80%), sendo parte destes constituídos de diamantes policristalinos ou intensamente fraturados, descritos localmente como "Boron" ou "Boro" (BERINGER, informação verbal).

Os diamantes do rio São Luiz têm sido largamente pesquisados devido à associação de suas inclusões com paragêneses de alta pressão (WILDING et al. 1991, HUTCHISON et al. 1999, KAMINSKY et al. 2001). Hutchison (1997) analisou essas inclusões identificando associações com paragêneses conhecidas, atribuindo-as ao manto superior profundo, zona de transição e manto inferior. O autor ainda sugere uma história complexa de crescimento e reabsorção para esses diamantes, constatada a partir de análises de imagens de catodoluminescência.

A exploração do diamante na região é realizada por uma cooperativa de garimpeiros principalmente utilizando bombas de água com bico a jato, sendo que a política introduzida no setor no final da década de 90 atraiu vários investidores estrangeiros e nacionais em Juína tais como a Mineração Itapená, e Cindan Mineração. Esses empreendimentos utilizam desmonte mecanizado com sistema de concentração em Jigs ("resumidoras"), elevando a produção em escala industrial.

Mais recentemente o Grupo Canadense Diagem International Resource Corporation, identificou em 2003, uma das maiores jazidas de diamantes do Brasil na província kimberlítica de Juína. Os estudos de viabilidade econômica realizados indicaram um teor de 0,5 quilates por tonelada e são do tipo industrial, com um depósito de 7 milhões de quilates de diamantes.

4.3. Distrito de Diamantina (MG)

Segundo Joaquim Felício dos Santos (1828 – 1895), em 1721 o português Bernardo Fonseca Lobo manifestou à coroa portuguesa a descoberta de diamante no córrego Morrinhos no arraial do Tijuco, atual cidade de Diamantina, MG. Foi neste município onde primeiramente se extraiu diamantes no Brasil, cuja produção teve início no século XVII até os dias atuais. É o principal distrito diamantífero na província do Espinhaço, o qual produziu cerca de 30.000.000 quilates Karfunkel et al. (1994).

O distrito diamantífero de Diamantina, caracterizado por Thompson (1928) localiza-se na Serra do Espinhaço Meridional, no centro-norte de Minas Gerais (Figura 7). Ali afloram principalmente pacotes arenosos pertencentes ao Supergrupo Espinhaço (predominantemente quartzitos que sustentam o relevo da Serra do Espinhaço), onde ocorrem as áreas diamantíferas (porção central e leste da serra).

Segundo Pflug (1965), a porção inferior do o Supergrupo Espinhaço é representado pelo Grupo Diamantina, composto da base para o topo pelas Formações São João da Chapada, Sopa -Brumadinho e Galho do Miguel. A Formação Sopa-Brumadinho adquire maior importância por ser portadora dos níveis conglomeráticos diamantíferos. Estes conglomerados cujas espessuras variam de menos de 1 a 100 m, apresentando teores de diamantes variados, Chaves (1997).

Pflug (1968) subdividiu a seqüência metassedimentar que aflora no paralelo de Diamantina em oito formações: São João da Chapada, Sopa Brumadinho, Galho do Miguel, Santa Rita, Córrego dos Borges, Córrego da Bandeira, Córrego Pereira e Rio Pardo Grande, da base para o topo. Trabalhos posteriores de Dossin et al. (1984, 1990) juntaram as três formações inferiores denominando de Grupo Diamantina e cinco formações superiores de Grupo Conselheiro Mata. Almeida –Abreu (1993) substituiu o nome do Grupo Diamantina por Grupo Guinda, para não confundir as possíveis relações com o Grupo Chapada Diamantina que aflora no Espinhaço baiano (Figura 7.1).

A Formação Sopa Brumadinho recobre de forma gradacional a Formação São João da Chapada e está sobreposta em discordância regional pela formação Galho do Miguel. Essas três constituindo o Grupo Diamantina. Almeida-Abreu (1993), pela observação em campo, notou características diferentes na base do Grupo Diamantina, antes considerado a parte do Super Grupo Rio Paraúna e integrou a Formação Bandeirinha.

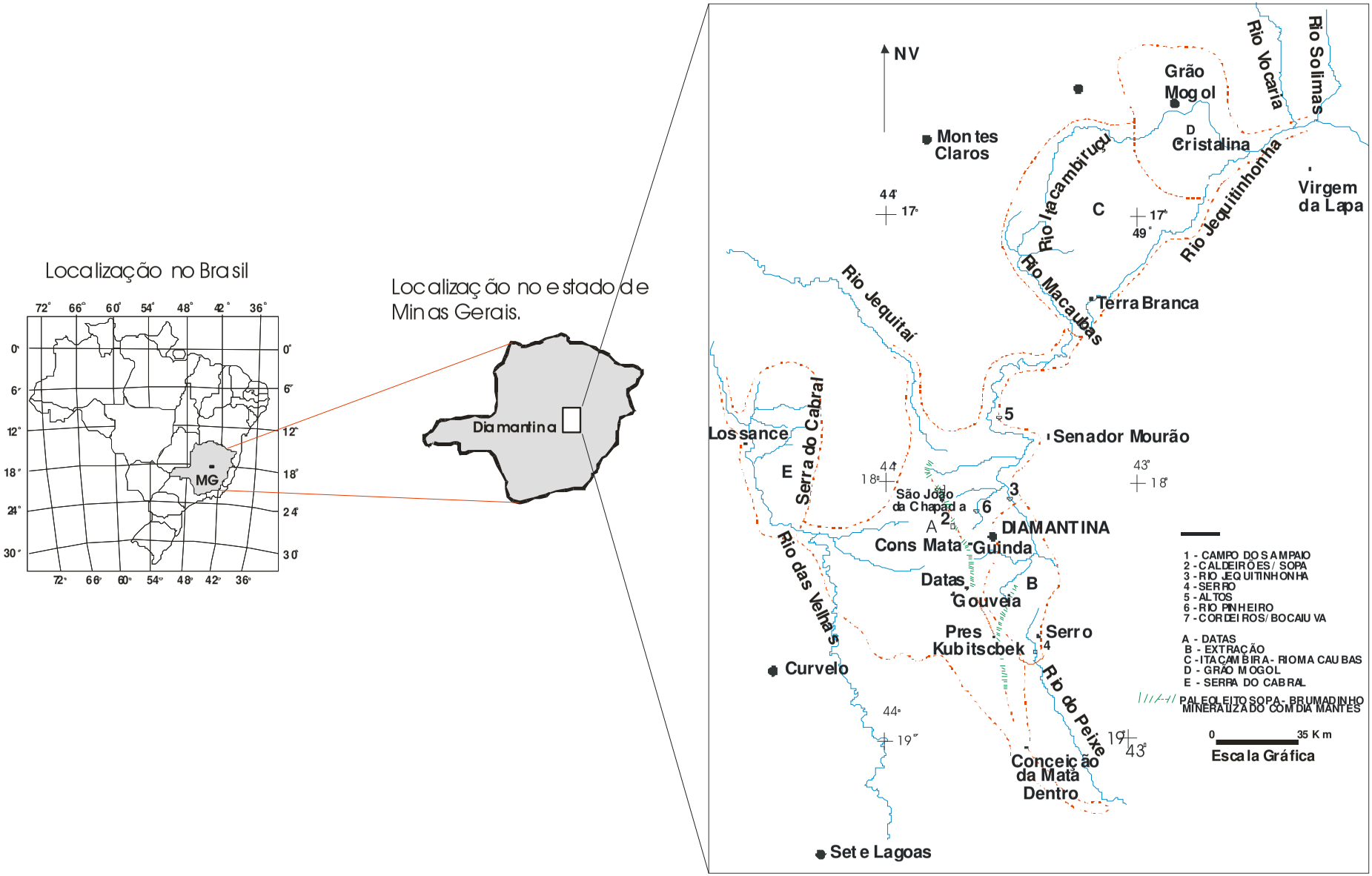


Figura 7- Mapa de Localização das áreas diamantíferas do distrito de Diamantina (MG) modificado de Haralyi et al., (1991).

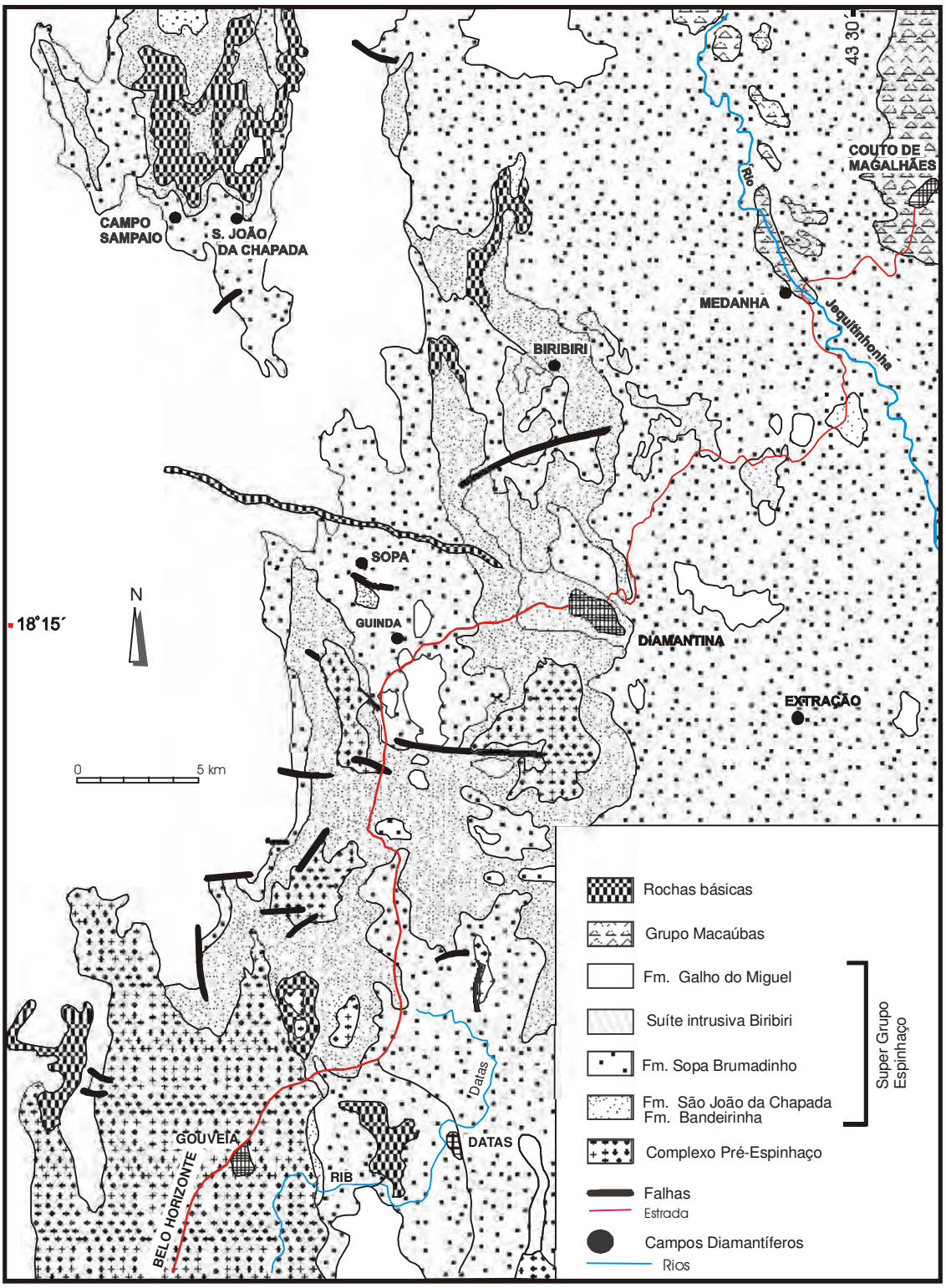


Figura 7. 1 - Mapa geológico do distrito diamantífero de Diamantina (MG), modificado de Chaves (1987).

Vários trabalhos realizados por diferentes autores Chaves 91987); Garcia e Uhlein (1987); Martins Neto (1993); Almeida- Abreu (1993) e Silva (1995) sugerem que a sedimentação do Grupo Diamantina ocorreu principalmente em ambientes continentais de vários tipos, como fluvial, desértico, lacustre e de leques aluviais.

O Grupo de Conselheiro Mata, compreendido em cinco formações superiores do Super Grupo Espinhaço está representado na borda ocidental da Serra do Espinhaço. Caracterizado por alternâncias cíclicas de sedimentos arenosos finos com siltitos e argilitos, apresentando indícios de grandes ciclos de transgressivos e regressivos em ambientes marinho raso a plataformal (DOSSIN et al. 1990). A presença de dolomitos na Formação Rio Pardo Grande, na parte superior, sugere o fechamento da bacia com conseqüente redução de suprimento a partir da área-fonte.

Haralyi et al. (1991), revisando as informações geológicas e baseados em detalhados estudos de campo, subdividiram o Supergrupo Espinhaço de Pflug (1968) em uma porção inferior correlacionável cronológica e estratigraficamente ao Supergrupo Minas e a parte superior, remanescente do Supergrupo Espinhaço, iniciando-se com os conglomerados Sopa Brumadinho, sobrepostos, por discordância erosiva e tectônica ao Supergrupo Minas os quais são reconhecidos em vários campos mineralizados, tais como Campo do Sampaio, Caldeirões/Sopa, Rio Pinheiro, Rio Jequitinhonha, Altos, Cordeiros ou Bocaiúva, Presidente Juscelino, Datas e Serro.

Esses conglomerados diamantíferos estão dispostos ao longo de dois paleovales principais (HARALYI et al. 1991). O primeiro de direção a NS, distribuídos as localidades de Boa Vista, Cavalo Morto, Extração e Milho Verde, com uma extensão de aproximadamente 25 km (Figura 7).

O segundo paleovale a oeste, estende-se por mais de 60 km sendo definido de NW- SE passando pelos seguintes locais: Jobô, Campo do Sampaio, Pagão, Duro, Lavra do Barro, Genesco, Begônia, Morrinhos, Perpétua, Damásio, Lavrinha, Guinda, Datas de Cima, Vintém, Palmital e Veludo. Entretanto Sano et al. (2002) observam nos 19 zircões recuperados da matriz da lavra Datas de Cima idades em torno de 2.7 Ga a qual é compatível com a idade do granito de Gouveia localizado a oeste, corroborando com o padrão de paleocorrentes de direção W para E nas unidades basais (Granito Guinda) Garcia e Uhlein (1987).

Os teores de diamantes nos conglomerados deste distrito oscilam entre 0,8 - 0,01 ct/ m^3 decrescendo a paleovale abaixo pedras grandes (>50ct) foram encontradas na região segundo Haralyi et al. (1991).

Em relação às rochas fontes (kimberlitos ou lamproitos) dos diamantes nesse distrito é um assunto controverso, contudo se sabe que a rocha fonte primária teve a sua colocação no pré-cambriano, uma vez que o diamante ocorre nos conglomerados proterozoícos da Formação Sopa Brumadinho. Entre os vários estudos realizados na Província da Serra do Espinhaço são consideradas duas hipóteses distintas, sendo que na primeira a rocha fonte estaria localizada a oeste, no Cráton São Francisco, e na segunda, a rocha fonte estaria situada dentro dos próprios conglomerados na Serra do Espinhaço. A segunda hipótese defende uma origem para o diamante, associada a filitos hematitícos e metabrechas, os quais ocorrem intercalados nos quartzitos do Supergrupo Espinhaço (GUIMARÃES 1927, 1931, 1934). Muitos até hoje ainda defendem essa origem dos diamantes. Almeida-Abreu e Munhóz (1983) e Fleischer (1995), além de outros, acreditam na origem proximal para o diamante do Espinhaço, acham que em muitas áreas os conglomerados do tipo Sopa (freqüentemente com matriz argilosa) constituem depósitos proximais típicos.

Estudos de natureza gemológica demonstraram que os diamantes com capas verdes representam 50 % da produção do distrito de Diamantina Almeida Abreu (1996), posteriormente confirmado por Chaves (1997). A presença de capa verde em diamantes de kimberlitos africanos é devida à irradiação natural dos cristais por partículas-α, emitidas por minerais (ou soluções) com tório ou urânio (VANCE et al. 1973, HARRIS 1975). No Espinhaço as rochas kimberlíticas ou lamproíticas poderiam estar intrudidas no embasamento Pré-Espinhaço e cortando a Formação São João da Chapada da própria região alojados no decorrer de um processo de adelgaçamento crustal associado à abertura/propagação do *rift.* Datações efetuadas em zircões recuperados de diatremas (HAGEDORN 2004) e da matriz de conglomerados (SANO et al. 2002) auferiram coincidentemente idade de 1.726 Ma, para o vulcanismo intrusivo, idade coerente com o início do ciclo Espinhaço. Vários corpos intrusivos são explorados no distrito, como exemplo, na lavra dos Caldeirões, tendo sido recuperados diamantes de filitos hematíticos desde Guimarães a Marbler 2000, (lavra da Perpétua), no morro do Jacaré (Distrito Sopa-Guinda) microdiamantes foram recuperados de filitos hematíticos (Silva, comunicação verbal).

Os estudos de natureza mineralógica e gemológica mostraram contrários a uma origem proximal para o diamante. A reduzida freqüência de diamantes de alta quilatagem; predominância de hábitos simples como rombodocecaédro e ausência quase completa de tipos como cubos, fragmentos e *borts;* Esses fatores associados resultam em uma forte predominância de diamantes gemológicos, além disso, a ausência de minerais satélites típicos

de rochas kimberlíticas (granada piropo, ilmenita e diopsídio constituem argumentos fortes e inevitáveis de comparação com os depósitos de origem longínqua (CHAVES, 1997).

Quanto à qualidade dos diamantes desta província, segundo Haralyi et al. (1991), varia de um local para outro. Os diamantes de São João da Chapada, rio Caeté Mirim e de Campo Sampaio apresentam hábitos rombododecaédricos, sendo 3% a 5% das pedras geminadas e menos de 5% dos diamantes são de qualidade industrial, ocorrendo, raramente, pedras de cor amarela.

Os diamantes da Extração apresentam em geral de boa qualidade sendo que as pedras industriais representam 15 – 20% em comparação com os do Campo do Sampaio. A cor amarela tem maior proporção e também as pedras de cores azulada e verde e acima de 20 ct. Já em Itacambiraçu no Rio Macaúbas, as pedras são na sua maioria de hábitos rombododecaédricos, e 50% são de coloração amarela, ocorrendo diamantes carbonados e raras pedras acima de 10 ct.

5. KIMBERLITOS E LAMPROÍTOS

O diamante tem a sua origem no manto da terra, sendo que kimberlitos e lamproítos são os únicos meios de condução da fonte mantélica até os níveis crustais (RICHARDSON et al. 1984; MITCHELL, 1986). Além de grande importância econômica, possuem, também, uma enorme importância científica pelo fato de serem provenientes do manto (MITCHELL e BERGMAM, 1995).

O estudo de suítes de silicatos e óxidos inclusos em diamantes provenientes do rio São Luís no estado do Mato Grosso, revelou que as condições de pressão e temperatura que foram cristalizados correspondem aproximadamente 670 km de profundidade, indicando que parte dos kimberlitos provém de regiões situadas no manto inferior (WILDING et al. 1991; HUTCHISON, 1997).

Os kimberlitos são rochas ígneas, ultrabásicas, potássica e rica em voláteis (H_2O e CO_2), constituídas principalmente por olivina (duas gerações), flogopita, calcita, serpentina, diopsídio, monticelita, apatita, espinélio titanífero, cromita e ilmenita (CLEMENT et al. 1984). Apresentam uma textura inequigranular com grandes cristais anédricos e euédricos de olivina que podem variar de tamanho de 0,5 a 1cm dispersos em uma matriz fina, (MITCHELL, 1986).

As intrusões de kimberlitos se apresentam de forma cônica invertida, denominada de *pipes* ou diatremas e podendo ocorrer também em forma de diques e soleira. Uma das características dos kimberlitos é o baixo teor de Na_2O e razão de Na_2O/K_2O é menor que 0,5. Variações de K_2O (0,2 –5,0%) servem de parâmetros para divisão petrográfica de kimberlitos micáceos (rico em K_2O), e pobres em mica (baixo teor em K_2O). Os principais elementos traços compatíveis dos kimberlitos são Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Cu e Zn, enquanto os principais elementos incompatíveis são Ba, Sr, Zr, Hf, Nb, Ta, U, Th e terras raras (MITCHELL, 1986).

Uma característica dos kimberlitos é a ocorrência de blocos bem arredondados a subangulares, denominados de xenólitos de rochas mantélicas, com o diâmetro médio de 15 –30 m, podendo atingir até 1 m, sendo mais comuns de lherzolitos, harzburgitos, wehrlitos, websteritos, dunitos e eclogitos (NIXON, 1987). O estudo dos xenólitos possibilita a obtenção de inúmeras informações relevante quanto à química, física e processos que ocorrem no manto, servindo assim como um barômetro e termômetros geológicos que tem fornecido dados importantes sobre a composição, a estrutura e as condições de fugacidade do manto terrestre.

Lamproíto é uma rocha ígnea, ultrapotássica, peralcalina, rica em magnésio onde a razão de $K_2O/Na_2O > 5$, constituída principalmente por flogopita titanífera pobre em alumínio, tetraferriflogopita titanífera, richterta potássica titanífera, olivina forsterítica, diopsídio, sanidina e leucita (MITCHELL, 1985). As fases acessórias são constituídas por enstatita, priderita, apatita, wadeíta, cromita magnesiana titanífera, ilmenita, scherbakovita, armalcolita, e perovskita (MITCHELL, 1985).

Um dos aspectos petrográficos característicos dos lamproítos é a ocorrência de flogopita como fenocristal ou como placas poiquilíticas na matriz e/ou cristalização tardia de richterita titanífera potássica (Mitchell, 1985). Lamproítos diamantíferos australianos apresentam teores elevados de TiO_2 (2,5 – 8,0 %), P_2O_5 (0,6 –2,0%) e K_2O que aumentam com o decréscimo de MgO, assim como altos teores de H_2O (0,11 – 2,005) e baixos teores de CO_2 (0,5%) também são característicos dos lamproítos, Jaques et al. (1984).

Tanto kimberlitos como lamproítos, possuem um notável controle tectônico, sendo que kimberlitos ocorrem, preferencialmente, no interior e nas bordas de crátons, enquanto os lamproítos distribuem-se nas faixas de dobramentos periféricas às áreas cratônicas (CLIFORD, 1966; DAWSON, 1980; JANSE, 1985).

Segundo (CLIFORD, 1966) a presença de diamante no kimberlito está relacionada à posição da intrusão no cráton. Segundo esse autor, todos os kimberlitos diamantíferos da porção sul do continente africano, localizam-se no interior do Cráton do Kaapvaal, e os kimberlitos situados nas faixas de dobramento periféricas aos crátons são todos isentos de diamante. E todos kimberlitos mineralizados com altos teores de diamantes, conhecidos no mundo encontram-se exclusivamente em áreas cratônicas estáveis há mais de 1500 m.a. Contudo, os lamproítos australianos Argyle e Ellendale estão situados em um cinturão móvel no qual o último evento tectônico ocorreu a 1940 m.a. Por outro lado, o lamproíto Prairie Creek, não está situado em área estável a mais de 1500 m.a. e conseqüentemente, apresenta baixos teores em diamantes (SCOTT-SMITH E SKINNER, 1984).

Os kimberlitos e lamproítos ascendem à superfície em quatro ambientes geotectônicos diferentes, denominados K1, K2, K3 e L1 (HAGGERTY, 1986) como está ilustrado na Figura 8.

Os aparelhos vulcânicos kimberlíticos são mais fechados em comparação a lamproítos possuindo altura vertical menor (aproximadamente 500 m) e forma de uma grande taça. Com relação aos diâmetros em superfície, os kimberlitos variam em torno de algumas centenas de metros, ocorrendo em alguns casos, com diâmetro de 1,5 km como por exemplo os *pipes* de

Orapa e de Mwadui. Enquanto que uma chaminé lamproítica pode alcançar até 3,0 km diâmetro.

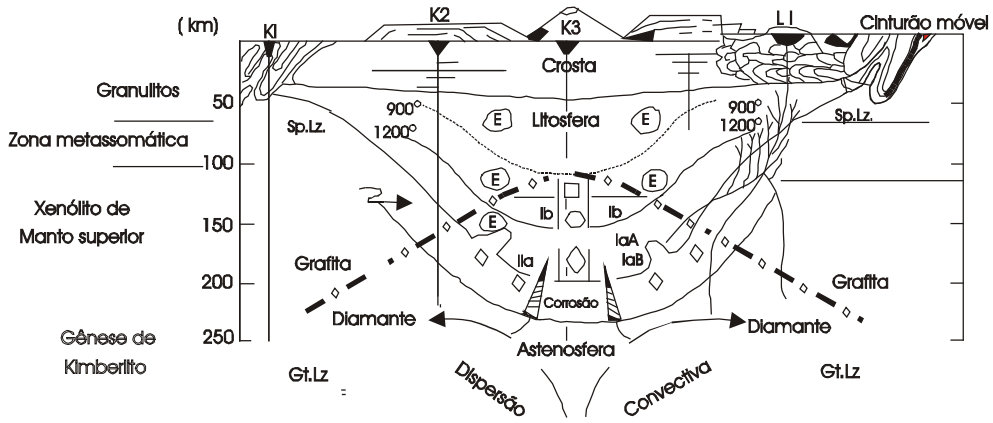


Figura 8 - Esquema representativo de ambiente de geração de kimberlitos e lamproítos. Mostrando a relação da curva do campo de estabilidade de diamante/grafite com a litosfera. Os condutos K1, K2, e K3 são típicos para kimberlitos. L1 é conduto para lamproítos (HAGGERTY, 1986).

6. DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

Foram estudados lotes representativos de diamantes detríticos da província kimberlítica de Juína (MT), distritos de Espigão D´oeste (RO) e Cacoal (RO) e distrito diamantífero de Diamantina (MG), somando no total de várias centenas de diamantes.

A medida de peso utilizada do diamante no estado bruto ou após a lapidação é o quilate (ct) sendo que um quilate corresponde ao peso de 0,2 g no sistema métrico e um grama eqüivale a cinco quilates. Existe também um consenso que o quilate possui submúltiplo, o ponto, assim um quilate eqüivale a 100 pontos.

O diamante, mediante a variação da granulometria, é subdividido em dois grupos: microdiamante, o que possui dimensão inferior a um milímetro (< 1 mm) e macrodiamante, aquele que tem tamanho superior ou igual a um milímetro (≥ 1 mm). A relação de macrodiamantes e microdiamantes é muito importante na avaliação do teor (quilate/tonelada) de macrodiamante e na confirmação da presença de diamantes de um pipe kimberlítico ou lamproíto (ROMBOUTS, 1994).

A distribuição granulométrica de diamante, quando os dados são suficientes e representativos, pode ter um comportamento unimodal ou polimodal. Essa informação permite entender a contribuição das possíveis fontes primárias, principalmente nos depósitos aluvionares.

Através de gráfico de freqüência acumulada em escala logarítmica, pode-se observar melhor se ocorre ou não a presença de várias populações. No gráfico logarítmico, a altura de cada degrau (no eixo da abcissa) representa a freqüência de cristais em cada intervalo granulométrico, o qual é representado na ordenada (eixo de ordenada).

A granulometria do diamante depende de vários processos e mecanismos que ocorrem durante a sua cristalização no manto e o grau de reabsorção ou corrosão durante a ascensão até a superfície, através de intrusões kimberlíticas e lamproíticas. A reabsorção, dependendo do tamanho do diamante, pode consumir o diamante totalmente, ocorrendo um aumento exponencial expressivo na diminuição de tamanho dos cristais, exibindo um comportamento unimodal (ROMBOUTS, 1995).

O interesse a respeito da variação da granulometria do diamante originou vários trabalhos, caracterizando populações de depósitos diferentes através da correlação dos resultados, numa forma de buscar padrões distintos ou não para cada mina analisada.

Nesse sentido, Harris et al. (1975) caracterizaram lotes de 24.400, 29.900 e 10.000 diamantes, proveniente dos kimberlitos Premier, Finsch e Koffyfontein, respectivamente. O estudo baseou-se nas características físicas. Os autores não levaram em conta a distribuição granulométrica, mas sim, um número fixo de 100 cristais em cada intervalo granulométrico. Observaram também alguns dos aspectos do diamante, como a forma e a cor dos cristais, que são particulares e diagnósticos de cada um dos depósitos estudados.

McCallum et al. (1979) caracterizaram a mineralogia de diamantes provenientes de kimberlitos da Província Colorado-Wyoming, situada nos Estados Unidos da América. Os autores analisaram um lote com número de diamante reduzido (78 diamantes), com peso de 0,48 ct, o qual predominou a fração entre 0,3 a 1,0 mm. Observaram que os dados não eram suficientes para poder obter resultados confiáveis, principalmente para as pedras maiores, apresentando apenas caráter qualitativo.

6. 1. Distribuição granulométrica dos diamantes das áreas estudadas

Para a determinação da distribuição de peso e granulometria dos diamantes nas diversas áreas estudadas, considerou-se não só os lotes examinados em detalhe, como também outros lotes observados só para este fim. Ainda foram incluídos dados das localidades envolvidas que ainda não teriam sido publicados pelo professor Nicolau E. L. Haralyi (*in memorian*).

A distribuição granulométrica das províncias e distrito estudados mostrou que essa propriedade física permite caracterizar os diamantes, além de fornecer informações a respeito das fontes primárias envolvidas e subseqüentemente, o processo da reabsorção durante a colocação de intrusão kimberlítica ou lamproítica, na qual é proporcional a área da superfície do diamante (ROMBOUTS, 1994).

As curvas granulométricas dos diamantes estudados são apresentadas em escala logarítmica (ct). A partir da observação do comportamento das curvas de distribuição granulométrica, conforme apresentados nas figuras 9, 10, 11 e 12, foi possível determinar os valores de mediana e os respectivos desvios padrões de cada província e distritos, permitindo

fazer uma classificação numérica de cada região. Os resultados estão sintetizados nas tabelas 4, 5, 6 e 7. As várias áreas estudadas apresentam certas características particulares quanto à distribuição granulométrica de seus diamantes, assim como características comuns a todas elas.

Tabela 4 - Estudos de medianas e desvios padrões representativas da distribuição granulométrica dos diamantes do distrito de Diamantina (MG).

		Desvio padrão	
Local	Mediana (ct)	+ 1σ	- 1σ
Campo Sampaio	0,92	0,42	2,20
Medanha	0,43	0,175	1,00
Jequitinhonha Maria Nunes	0,33	0,13	0,800
Capão da Onça	0,10	0,032	0,27

Tabela 5 - Os dados da mediana e desvio padrão das classes granulométricas dos diamantes da província kimberlítica de Juína (MT).

		Desvio Padrão	
Local	Mediana (ct)	+ 1σ	- 1σ
Ribeirão Mutum	41	7,1	2,25
Ribeirão Porção	21	4,8	0,92
São Luiz	0,15	0,055	0,4
Juína Mirim	0,061	0,027	0,24

Tabela 6 - A mediana e desvio padrão da granulometria dos diamantes do distrito de Espigão D´oeste (RO).

		Desvio padrão	
Local	Mediana (ct)	+ 1σ	- 1σ
Espigão do Oeste	0,51	0,15	2,00

Tabela 7 - A mediana e desvio padrão da granulometria dos diamantes de Cacoal (RO).

		Desvio padrão	
Local	Mediana (ct)	+ 1σ	- 1σ
Cacoal	0,9	0,37	2,75

As curvas granulométricas apresentadas na (Figura 9) mostram a variação do tamanho dos diamantes nas diferentes regiões do distrito diamantífero de Diamantina e ainda a diminuição do seu tamanho ao longo do curso do rio Jequitinhonha, entre Inhaí e confluência com o rio Macaúbas.

O distrito de Cacoal tem produzido diamantes de grande quilatagem, sendo comuns os de peso superior a 25 ct (HARALYI, comunicação verbal).

A província kimberlítica de Juína, em Ribeirão Mutum e em Ribeirão Porção, é caracterizada por uma elevada porcentagem de cristais com peso superior a 50 ct, em relação a outras áreas estudadas.

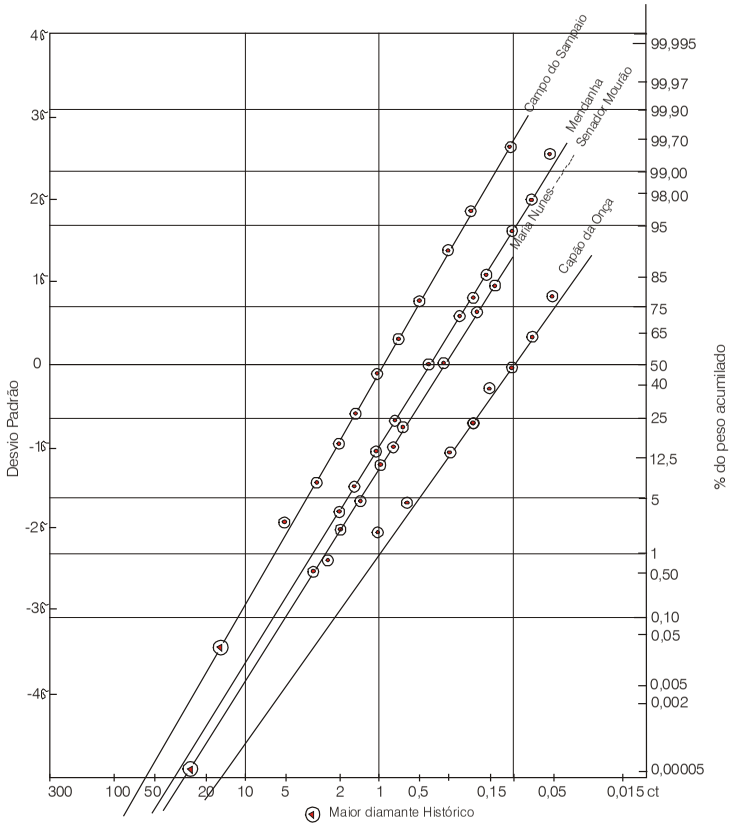


Figura 9: Curva de % peso acumulado de jazidas do distrito de Diamantina (MG) (escala vertical:probabilidade acumulada) segundo, Haralyi et al (1991).

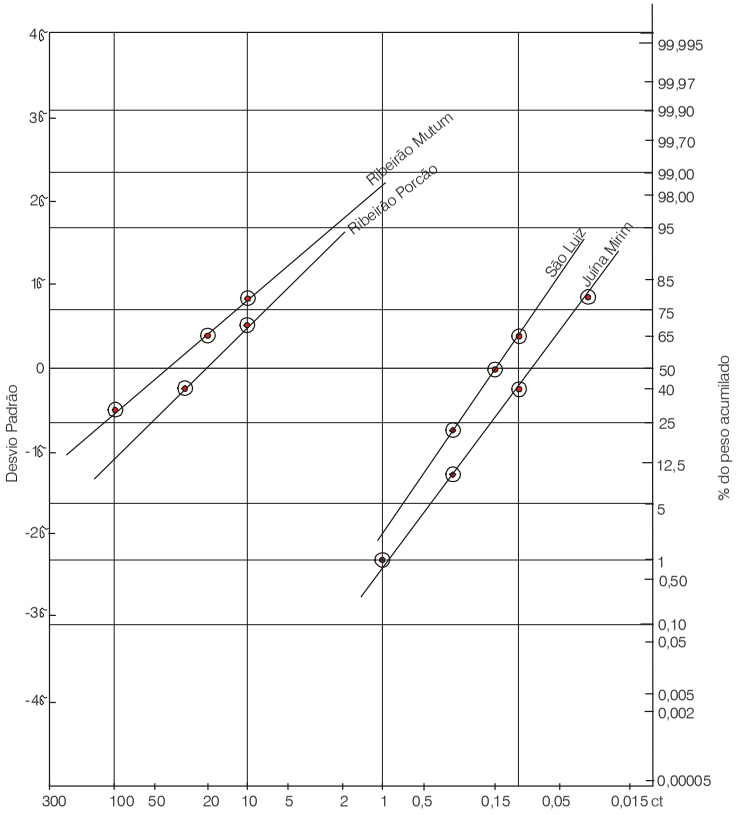


Figura 10: Curva de % peso acumulado da Província kimberlítica de Juína (MT) (escala vertical:probabilidade acumulada) segundo Barbosa 1990, Mineração Itapená.

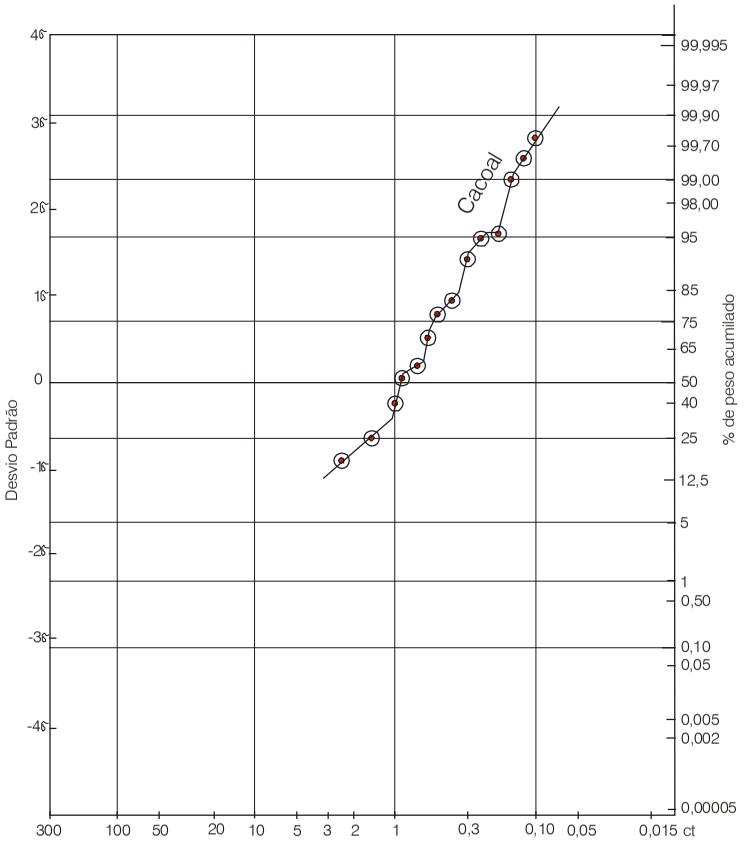


Figura.11 - Curva de % peso acumulado dos diamantes de Cacoal (RO) (escala vertical: probabilidade acumulada).

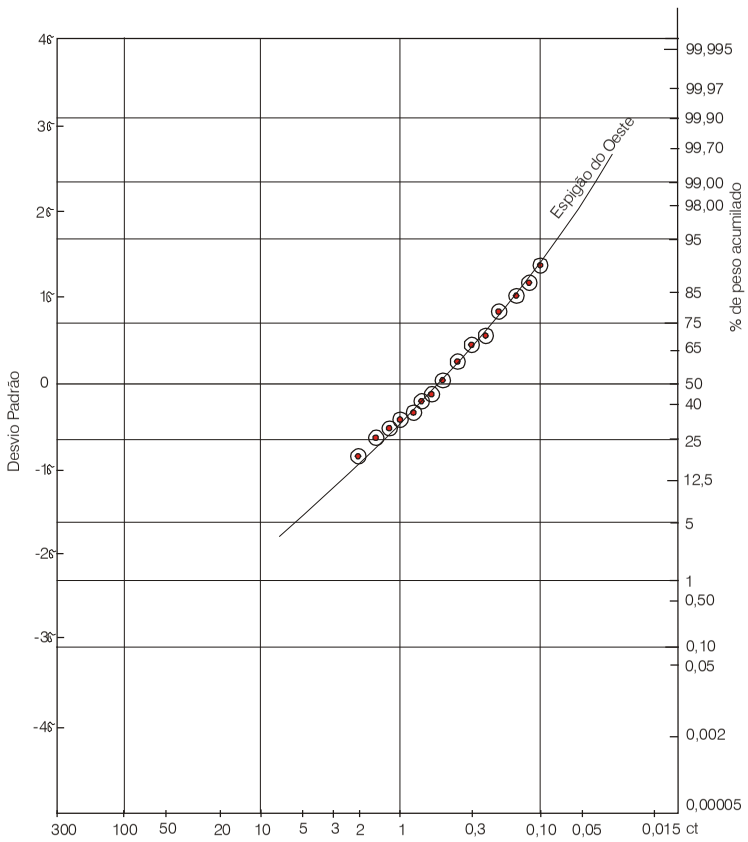


Figura.12 - Curva de % peso acumulado dos diamantes do Espigão D´oeste (escala vertical: probabilidade acumulada).

6 . 2. MORFOLOGIA

A morfologia do diamante é uma das características mais notáveis desse mineral, constituindo uma das evidências dos processos físico-químicos que atuam sobre os minerais durante a cristalização e também durante o transporte pelo magma kimberlítico ou lamproitico (MEYER, 1985). Esses processos, atuando no diamante, modificam a morfologia original, determinando formas tais como faces e arestas curvas, cristais parcialmente reabsorvidos e geminações complexas, entre outras.

A importância do estudo da morfologia do diamante fez com que vários trabalhos científicos fossem desenvolvidos entre vários pesquisadores, dentre os quais podem ser mencionados trabalhos de Orlov (1977), Sunagawa (1984), Haralyi (1987, 2000) e Mendelssohn e Milledge (1995). Essas características permitem entender a seqüência de eventos que afetaram o diamante.

A morfologia do diamante varia não somente entre espécimes oriundos de áreas diferentes, mas podem ocorrer entre amostras de uma mesma fonte, seja em kimberlito ou em sedimentos (MENDELSSOHN e MILLEDGE, 1995). Isso porque cada região foi submetida a fenômenos de dissolução com intensidade variável. Nos últimos anos, o interesse da classificação da morfologia do diamante, que era acadêmico, passou a ter também um papel político, especificamente no controle de comércio de “diamantes de sangue”.

No Brasil, existem alguns trabalhos com ênfase sobre a caracterização morfológica, de algumas províncias e distritos diamantíferos, destacando: Reis (1959); Leite (1969); Svisero (1971); Chieregati (1989); Chaves (1997); Andrade (1999), Zolinger (2000) e Araujo (2002).

Os diamantes, com base na morfologia, podem ser divididos em dois principais grupos: primárias (formas originais) e secundárias (formas derivadas). As formas primárias resultam do crescimento do diamante no manto e compreendem: octaedro, cubo-octaedro, maclas, cubo e agregado de morfologias desses cristais (HARRIS et al. 1975). Os hábitos secundários são resultantes de processos de reabsorção ou corrosão das formas primárias, gerando assim novas formas.

A intensidade de reabsorção do diamante depende do tamanho e de outros fatores como: pressão, temperatura e agentes oxidantes O_2 e CO_2, durante a cristalização ou ao longo do transporte através de kimberlitos ou lamproitos (MENDELSSOHN E MILLEDGE, 1995) e mesmo durante eventos metamóficos, (CORRENS, 1932) e observados em diamantes pré-

cambrianos encontrados em Diamantina (MG) e na Chapada Diamantina (BA) (HARALYI, (1987).

Moore e Lang (1974) realizaram trabalhos a respeito da origem de hábitos de diamantes e notaram que a principal característica das formas derivadas por reabsorção é o grau variável da curvatura das arestas e faces, cujo desgaste por corrosão modifica lentamente o octaedro inicial de crescimento de faces retilíneas. A corrosão começa nas arestas e progride lentamente, desenvolvendo as superfícies dodecaédricas de faces e arestas curvas, que às vezes podem consumir por total a face octaédrica.

Estes efeitos, que ocorrem devido a dissolução, originam dodecaedros de faces e arestas curvas que podem ser equidimensionais (euhédricos ou proporcionados) ou inequidimensionais (desproporcionados) e dependendo do hábito, podem ser achatados ou alongados. Quando a forma inicial é cúbica, os processos da dissolução atuam sobre as arestas, provocando modificações lentas, até transformá-lo em um cubo piramidado abaulado.

Segundo Haralyi (1987), as formas de diamantes achatados e alongados são devido à corrosão de fragmentos de clivagem. Haralyi (1987) subdividiu os tipos intermediários de corrosão em sete classes, já Robinson et al. (1989) e Otter e Gurney (1989) subdividiram em cinco.

Posteriormente, McCallum et al. (1991), a partir do estudo da morfologia dos diamantes, definiram seis classes, permitindo descrever os diamantes em termos da porcentagem de corrosão da face octaédrica ou da preservação do peso original (Figura 13).

A equivalência da classificação de Haralyi (1987) com as de McCallum et al. (1991) está mostrada na tabela 8.

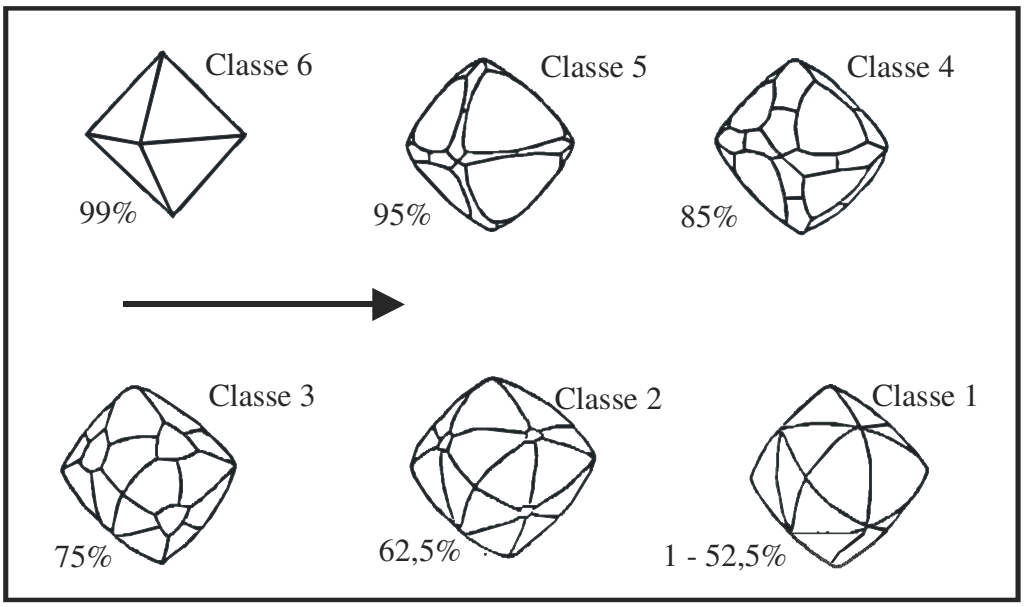


Figura 13 - Seqüência de conversão de um diamante octaédrico para dodecaédrico. O valor da porcentagem representa o grau de preservação. Fonte: McCallum et al. (1991).

Tabela 8- Equivalência da classificação morfológica dos diamantes brutos (equidimensionais) segundo Haralyi (1987) e McCallum et al. (1991).

<table>
<tr><th>Morfologia</th><th>Haralyi (1987)</th><th>% face (111) (preservada)</th><th>McCallum et al. (1991)</th><th>% peso original preservado</th></tr>
<tr><td>Octaedro</td><td>O</td><td>98 – 100%</td><td>Classe 6</td><td>99 – 100 %</td></tr>
<tr><td rowspan="5">Serie de transição de Octaedro a Dodecaedro</td><td>OD1</td><td>80%</td><td>Classe 5</td><td>> 95</td></tr>
<tr><td>OD2</td><td>65%</td><td rowspan="2">Classe 4</td><td rowspan="2">> 85</td></tr>
<tr><td>OD3</td><td>50%</td></tr>
<tr><td rowspan="2">OD4</td><td rowspan="2">35%</td><td>Classe 3</td><td>> 75</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Classe 2</td><td rowspan="2">> 62,5</td></tr>
<tr><td>OD5</td><td>10%</td></tr>
<tr><td>(Rombo) dodecaedo</td><td>D</td><td>0%</td><td>Classe 1 (**)</td><td>< 55</td></tr>
</table>

** Incluem formas derivadas como trioctaedro e hexaoctaedro.

Segundo Haralyi (1987), como a progressão da corrosão depende do tamanho da face considerada, nos diamantes desproporcionados (não equidimensionais), a classificação do estágio de corrosão é feita nas faces maiores. Neste caso, não são consideradas as faces de clivagem recente. Calcula-se o fator de desproporcionalidade ou deformação segundo a fórmula: $df = (a_4 \times a_3)/(a_2 \times a_1)$ onde $a_{(i)}$ são as dimensões do diamante, segundo os quatro eixos perpendiculares ás faces octaédricas (111), sendo $a_4 \geq a_3 \geq a_2 \geq a_1$. O melhor índice de deformação do cristal é igual a um df = 1 e valores superior a 1 nos diamantes muito desproporcionado.

Para uma classificação visual, sem medidas detalhadas dos diamantes, segundo os eixos perpendiculares às faces octaédricas, Haralyi (1987) simplificou a classificação morfológica segundo a tabela 9.

Tabela 9 - Classificação dos diamantes brutos (não equidimensionais) e desproporcionados segundo Haralyi (1987).

Símbolo	Característica	a_4/a_1 (%)	df
F	Achatado (Flat)	62,5 - 85	1,2 – 1,60
FF	Muito achatado	40 – 62,5	1,6 – 2,5
FFF	Muitíssimo achatado	17,5 - 40	2,5 – 5,7
E	Alongado (elongated)	62,5 - 85	1,2 – 1,60
EE	Muito alongado	40 – 62,5	1,6 – 2,5
EEE	Muitíssimo alongado	17,5 - 40	2,5 – 5,7

Pode-se encontrar combinação de formas achatadas e alongadas do tipo FE, FFE, FEE e EFFF etc.

Cristais irregulares são diamantes que não possuem a morfologia ou hábito cristalino definido, sendo interpretados como o resultado do produto de dissolução diferenciada de diamantes desproporcionados. Alguns autores têm atribuído á essas formas como resultado da dissolução dos fragmentos ao longo do transporte kimberlítico ou lamproítico.

O diamante que se cristaliza na forma policristalina constitui agregados de cristais individuais em dimensões da ordem de micrômetros, de 10 a 100 μm, segundo Sunagawa (1984) ou até 250 μm, segundo Haralyi e Shultz (2001). Os diamantes policristalinos são classificados nas categorias: bort, framesita, stewartita, carbonado, bort curto, ballas e bort hailstone.

6. 2. 1. Morfologia dos diamantes estudados

Os dados apresentados foram obtidos a partir dos resultados da classificação de estudos morfológicos de diamantes da província kimberlítica de Juína (MT), distrito de Cacoal (RO), distrito de Espigão D´oeste e o distrito de Diamantina (MG).

Entre os espécimes monocristalinos presentes nas áreas estudadas, foram encontrados hábitos de formas simples, combinadas, geminadas, agregadas, irregulares e os fragmentos de clivagem. Os resultados a respeito do padrão morfológico dos diamantes de Diamantina, Juína, Espigão D´oeste e Cacoal estão ilustrados nas tabelas 10, 11, e 12 e 12.1.

As (Figuras 14 e 15 e 15.1) mostram o comportamento da morfologia através da relação O+OD/D (no eixo Y) e tamanho ou peso (ct) no eixo X dos diamantes de Campo Sampaio no distrito de Diamantina (MG), dos distritos de Espigão D´oeste (RO) e Cacoal (RO). O método O/D estabelecido inicialmente por Milashev (1920), posteriormente foi modificado por Haralyi (1987), abrangendo toda a seqüência de reabsorção do diamante O/D = (O + OD1) / (OD2 + OD3 + OD4 + OD5 + D). Nas figuras, pode se distinguir a seqüência da geração dos hábitos dos diamantes, porque ao longo do processo de reabsorção, corrosão e quebra dos diamantes podem ocorrer geração de hábitos (octaedros) iguais em diferentes estágios, podendo ocorrer um aumento porcentual de octaedros nas frações mais finas.

A geração de cristais octaédricos em função do processo de clivagem (quebra) nas fases mais finas é observada através dos picos na curva O/D, como ocorre na população dos diamantes analisados do distrito de Espigão D´oeste (RO), observado na figura 15. Nela, o pico indicado pela seta corresponde a cristais menores produzidos no processo de clivagem (quebra), diferentemente do comportamento da morfologia dos diamantes de Campo Sampaio no distrito de Diamantina (MG) e distrito de Cacoal (RO), onde não foram constatados os picos que indicariam a segunda geração de hábitos octaédricos nas frações mais finas, como estão ilustradas nas Figuras 14 e 15.1.

O hábito dodecaedro predomina em todas as áreas estudadas, exceto na província kimberlítica de Juína. Foram observados nos diamantes das regiões estudadas a ocorrência de cristais achatados ou alongados, com grau variável, sendo particular e diagnóstico para cada área estudada. O hábito cúbico é raro entre os diamantes estudados, o qual foi observado nas amostras de Espigão D´oeste, mas com uma porcentagem baixa (1%). Em Juína, no rio São Luiz e no distrito de Cacoal (Cintas Largas) ocorre um registro muito elevado de fragmentos, às vezes os cristais são constituídos por 50% de formas determináveis (octaedro ou

dodecaedro) quebrados ao longo de um dos planos de clivagem. Outro destaque no comportamento da morfologia nos diamantes de Juína é que com o aumento da granulometria, diminui o número de cristais irregulares e em relação a estes, aumenta o número de agregados. Estas características mostram evidências desses diamantes terem sofrido processos intensos de dissolução.

Os diamantes policristalinos (marrom) do rio São Luiz perfazem 12% do total, diminuindo para 5-7% no rio abaixo (Cinta larga). No Rio Mutum é mais alta a incidência de diamante policristalino "boro", famoso pelos grandes diamantes acima de 100 ct.

No rio Juína Mirim, os diamantes (procedentes de oito lugares) têm menor tamanho, menos fragmentos e mais cristais dodecaédricos. Contudo, a quantidade de diamantes analisados foi pequena para se calcular a proporção relativa com precisão.

As pranchas 2 , 3, 4 e 5 exibem diamantes de Diamantina, Juína, Cacoal e Espigão D´oeste, com indicação de cor, morfologia e peso. As tabelas nos anexos 2, 3, 4 e 5 apresentam também os dados característicos dos diamantes das áreas estudadas.

No distrito de Diamantina predominam os cristais com hábitos dodecaedros, seguidos de cristais octaédricos perfeitos, que às vezes apresentam arestas arredondadas e cristais octaédricos apresentando arestas e vértices retraentes, originados pelo crescimento de dois ou mais indivíduos paralelos. Os diamantes do Campo Sampaio no distrito de Diamantina apresentam superfícies rugosas devido à corrosão metamórfica e grande porcentagem de cristais com superfície esverdeada (casca verde ou marrom), causada por efeitos de radiação (HARALYI e RODRIGUES, 1992). Essa casca verde nos diamantes tende a ser removida com o transporte aluvionar ou depois do cristal ser lapidado (Prancha 2 - amostra SWCV3).

Em Juína e na Rondônia observa-se diamantes policristalinos denominados localmente de "boro" ou "boron" com cristais milimétricos agregados em um só indivíduo.

Tabela 10 - Morfologia dos diamantes de Juína baseado em um lote de 1003 cristais

	Hábito.	Porcentagem
Cristais	D	3,8
Fragmentos O	O1	3,1
	O3F	2,9
	DF	7,7
	DEF	5,1
	DE	3
Fragmento /hábito	E	7,9
	EF	8,0
	F	**26,8**
	FE	9,3
	Irregulares	11,5
Policristalino ("Boro" ou Boron")		10,9

Tabela 11 - Morfologia dos diamantes de Campo Sampaio/ Diamantina (MG), (HARALYI ,1986)

Campo do Sampaio		Euhedricos					achatados				Alongados							
classe (ct)	O	O1	O3	O5	D	FO	FO1	FO3	FO5	FD	FEO	FEOD	FED	EFOD	EFD	EOD	ED	Soma
3	**1**	**4**	**1**	**0**	**4**	**2**							**1**					**13**
2	**6**	**4**	**8**	**14**	**14**	**2**				**2**			**2**		**1**			**53**
1.8	**7**	**8**	**9**	**14**	**18**	**4**				**2**			**3**		**1**			**66**
1.5	**1**	**3**	**1**	**2**	**5**													**12**
1.2	**1**	**5**	**5**	**8**	**32**													**51**
1	**4**	**9**	**14**	**19**	**31**													**77**
0.7	**1**	**5**	**9**	**21**	**54**	**0**	**9**	**24**	**43**	**44**		**1**	**15**	**5**	**56**	**24**	**29**	**311**
0.35	**1**	**10**	**16**	**27**	**80**		**3**	**15**	**25**	**94**		**1**	**13**	**2**	**50**		**40**	**337**
0.16		**1**	**4**	**9**	**28**		**2**	**5**	**10**	**44**		**2**	**7**	**3**	**40**	**4**	**50**	**159**
0.1		**2**		**1**	**12**			**1**	**2**	**6**		**1**	**2**		**5**		**9**	**32**
Soma	**22**	**51**	**67**	**115.00**	**278**	**8**	**14**	**45**	**80**	**192**	**0**	**5**	**43**	**10**	**153**	**28**	**128**	**1111**
%	**1.98**	**4.59**	**6.03**	**10.351**	**25.023**	**0.72**	**1.26**	**4.05**	**7.2**	**17.3**	**0**	**0.45**	**3.8704**	**0.9**	**13.8**	**2.52**	**11.52**	**100**

Tabela 12: Morfologia dos diamantes da mina de Carolina/ distrito de Espigão do O´oeste (RO).

	Euhedricos							Achatados				Alongados			gem contato		pol.grosso		Irregular			
classe	O	O1	O2	O3	O4	O5	D	DF	DFF	DFFF	DE	DEE	DEF	CHAPEU	CUBO	BORO	OLICRIS	FRAG	LASCA	IRREG	SOMA
ct																					0
4									1												1
3																					0
2							1														1
1,5										1											1
1,2																					0
1	1						1					1	1								4
0,9							1	1			1		1			1					5
0,8																					0
0,7							1	1						1							3
0,6				1			1	1					3					1		1	8
0,5			1				2	1		1	1				1						7
0,4							1	2					1								4
0,3			3		1			1	1	2	2	1	3					1		1	16
0,25							2	2								2	2	1	2	1	12
0,2							1						1							2	4
0,15							2	1			1		2				1	1		3	11
0,12							1			1				2					1		5
0,1							1				1										2
0,07							3														3
0,05														1							1
0,04														1							1
0,03																					0
Soma	1	0	4	1	1	0	18	10	2	5	6	2	12	5	1	3	3	4	3	8	89
%	1,124	0	4,5	1,1236	1,1	0	20	11,236	2,25	5,6	6,7	2,2	13	5,618	1,124	3,37	3,37	4,494	3,37	8,99	100

Tabela 12. 1: Morfologia dos diamantes do distrito de Cacoal (RO).

	Euhedricos						Achatados				Alongados			gem contato		pol.grosso		Irregular			
classe	O	O1	O2	O3	O4	O5	D	DF	DFF	DFFF	DE	DEE	DEF	CHAPEU	CUBO	BORO	OLICRIS	FRAG	LASCA	IRREG	SOMA
ct																					0
4																2					2
3		2																			2
2			2																		2
1,5				2			2							2							6
1,2				0	2		2	2						0				2			8
1					2						2						2				6
0,9							2	2								4		2			10
0,8																					0
0,7				2			2							2		2			2	2	12
0,6								2					2			4					8
0,5							4				2					2				2	10
0,4			2			2		4	4					2		10				2	26
0,3		**2**		2	2		2	2		2			4			8		6		4	34
0,25					4		6	2	2	2				6		4		6	2	4	38
0,2			2				10	4			2		2	2	2	8		10			42
0,15				2	2		2	4			2			2	2		2	6	2	10	36
0,12							8	0			2			4	2	8		10	2	4	40
0,1							14	8	2					2		2				4	32
0,07			2				14	6			2	2		2		2		20	2		52
0,05		0					4	4	2	2	2							2	4	0	20
0,04							2												2		4
0,03	0																				0
Soma	0	4	8	8	12	2	74	40	10	6	14	2	8	24	6	56	4	64	16	32	390
%	0	1,03	2,05	2,05	3,08	0,51	18,97	10,256	2,564	1,538	3,59	0,513	2,051	6,1538	1,5385	14,36	1,0256	16,41	4,1026	8,2051	100

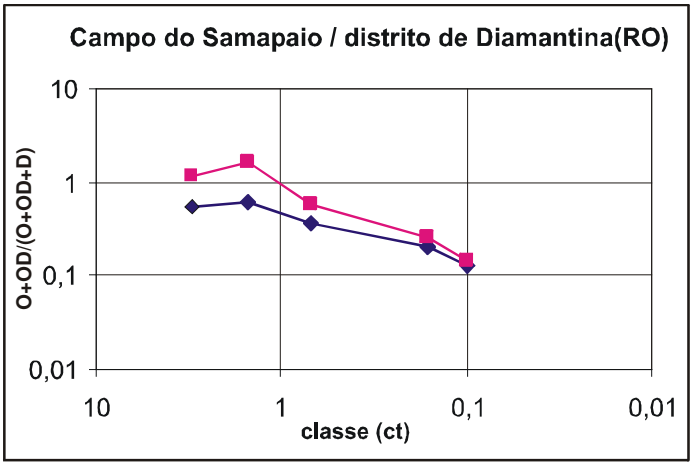


Figura 14 - Comportamento da morfologia de diamantes do Campo Sampaio/Diamantina (MG) — O+OD versus o peso do diamante e — O/D versus o peso do diamante.

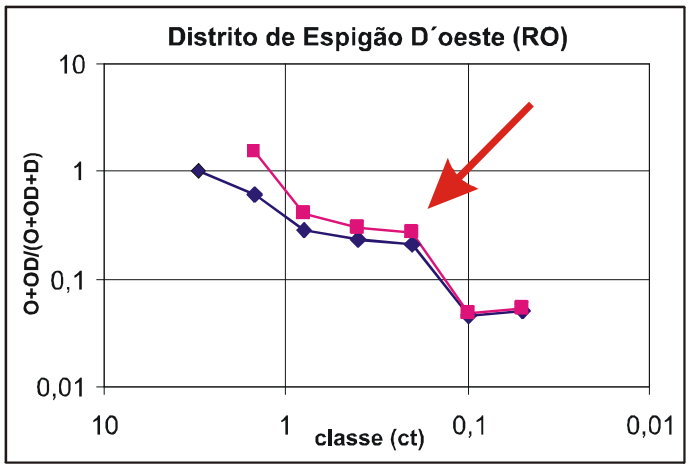


Figura 15 - Comportamento da morfologia de diamantes do distrito de Espigão D´oeste (MG) — O+OD versus o peso do diamante e — O/D versus o peso do diamante.

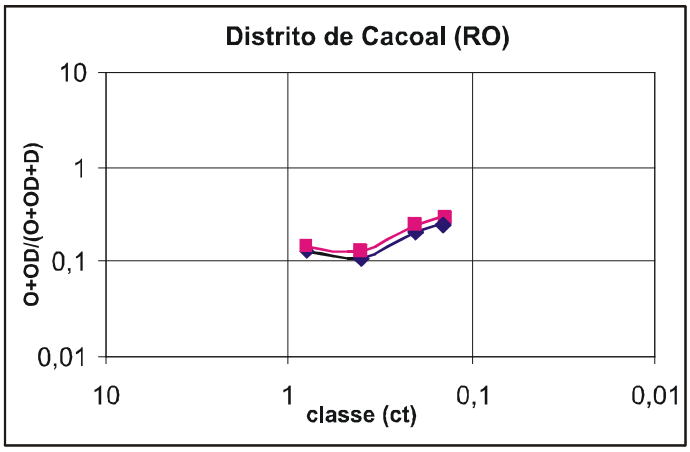
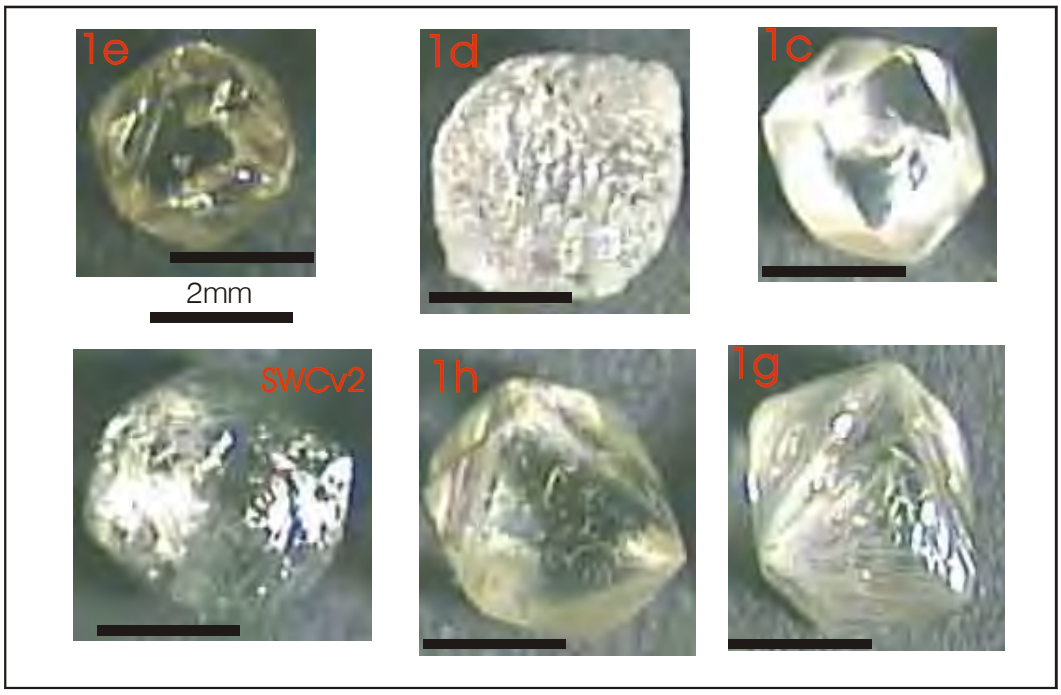
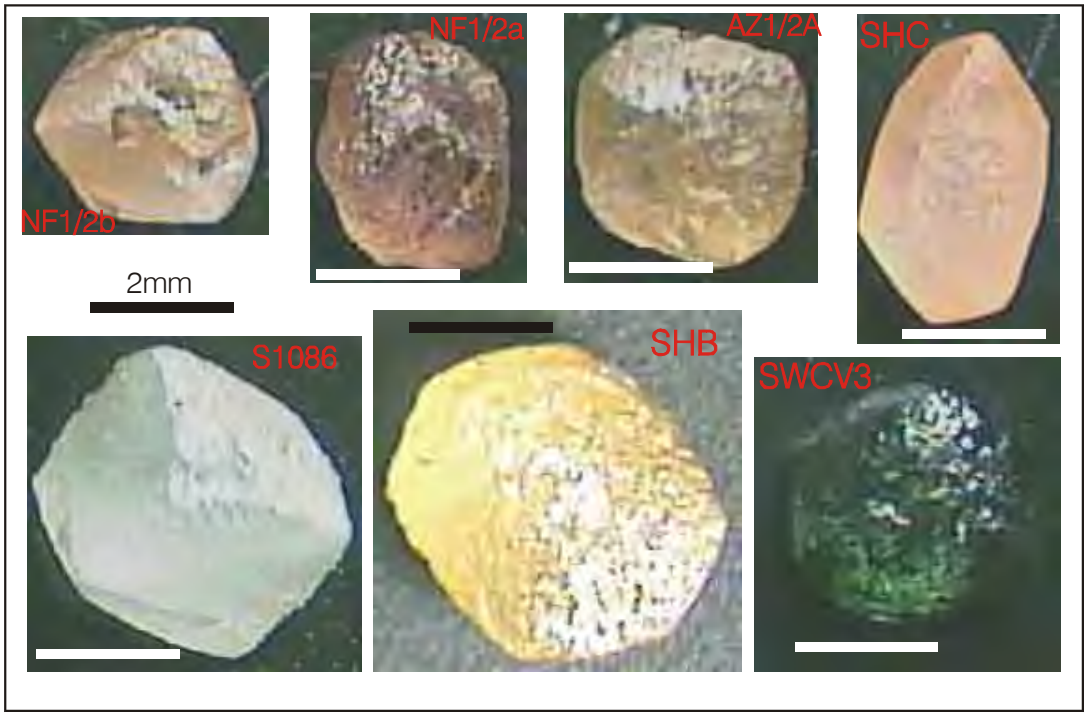


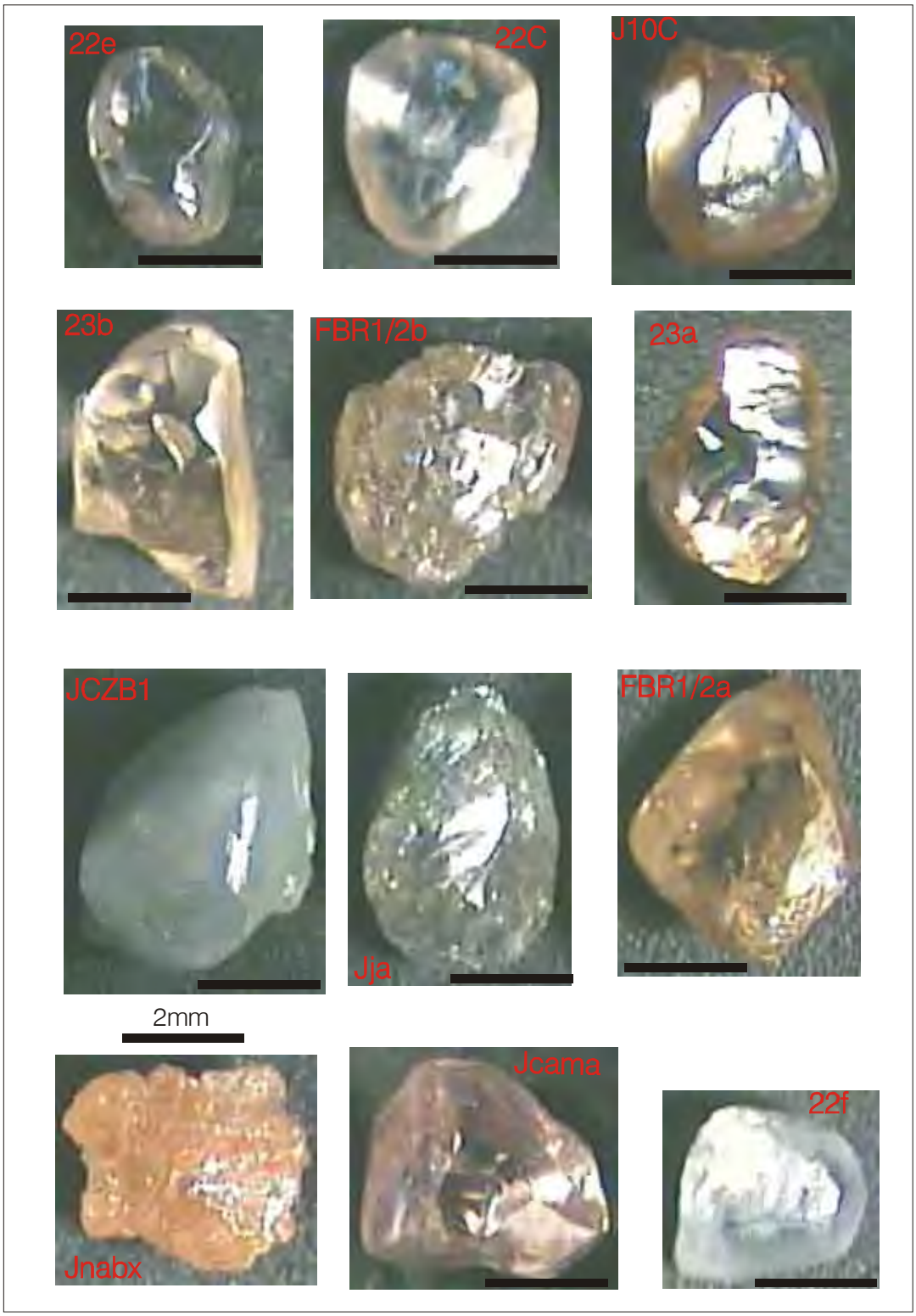
Figura 15. 1 - Comportamento da morfologia de diamantes do distrito de Cacoal (MG) — O+OD versus o peso do diamante e — O/D versus o peso do diamante.



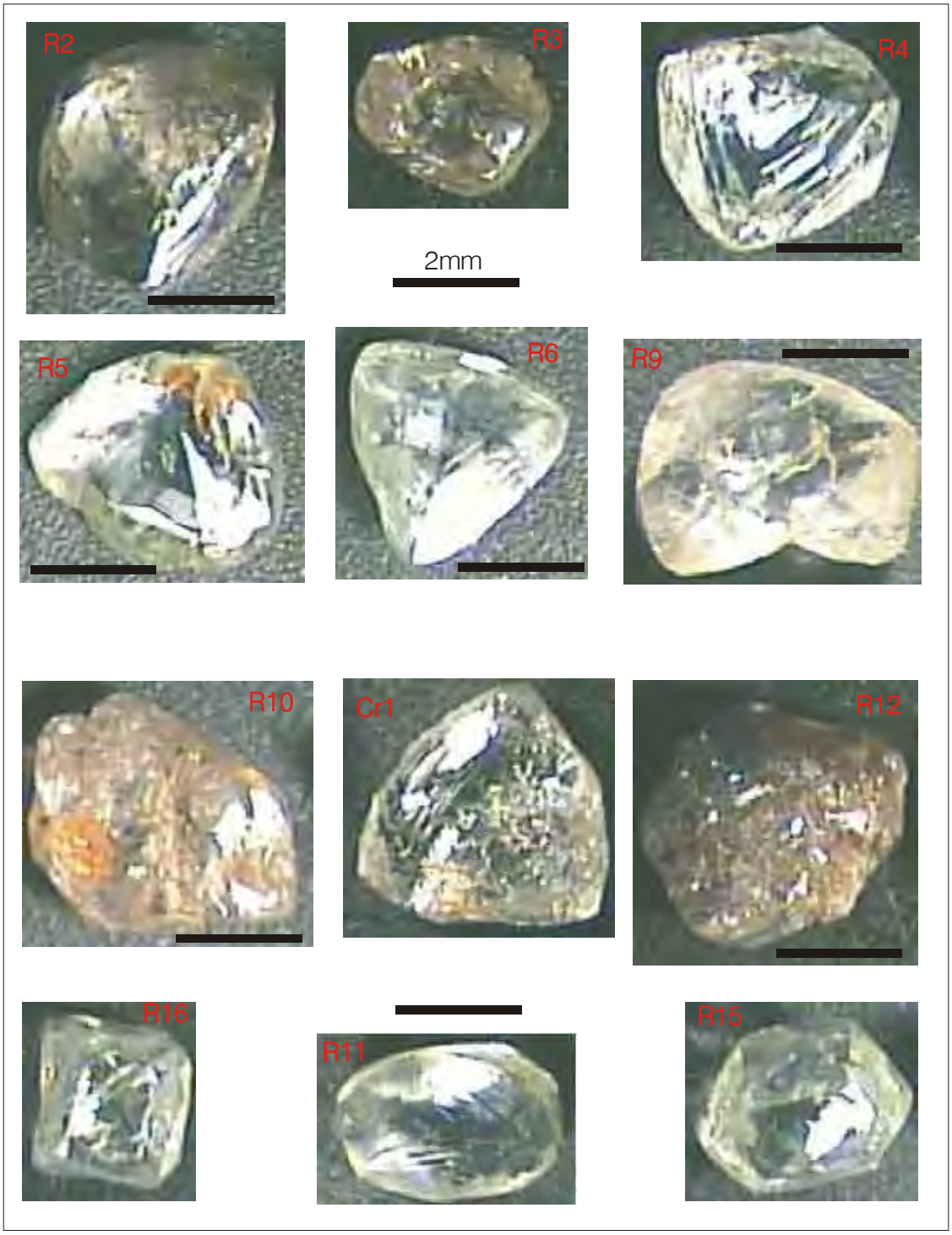
Prancha1-Diamantes de distrito de Diamantina (MG), com as características das amostras (cor, morfologia e peso): amostra 1e (incolor, :O; 0,166 ct); 1d (incolor; OD4; 0,425); 1c (incolor; D, 0,225) ; Swcv2 (capa verde; OD1; 0,300);1h (Incolor; O; 0,610) e 1g (incolor ; O; 0,641)



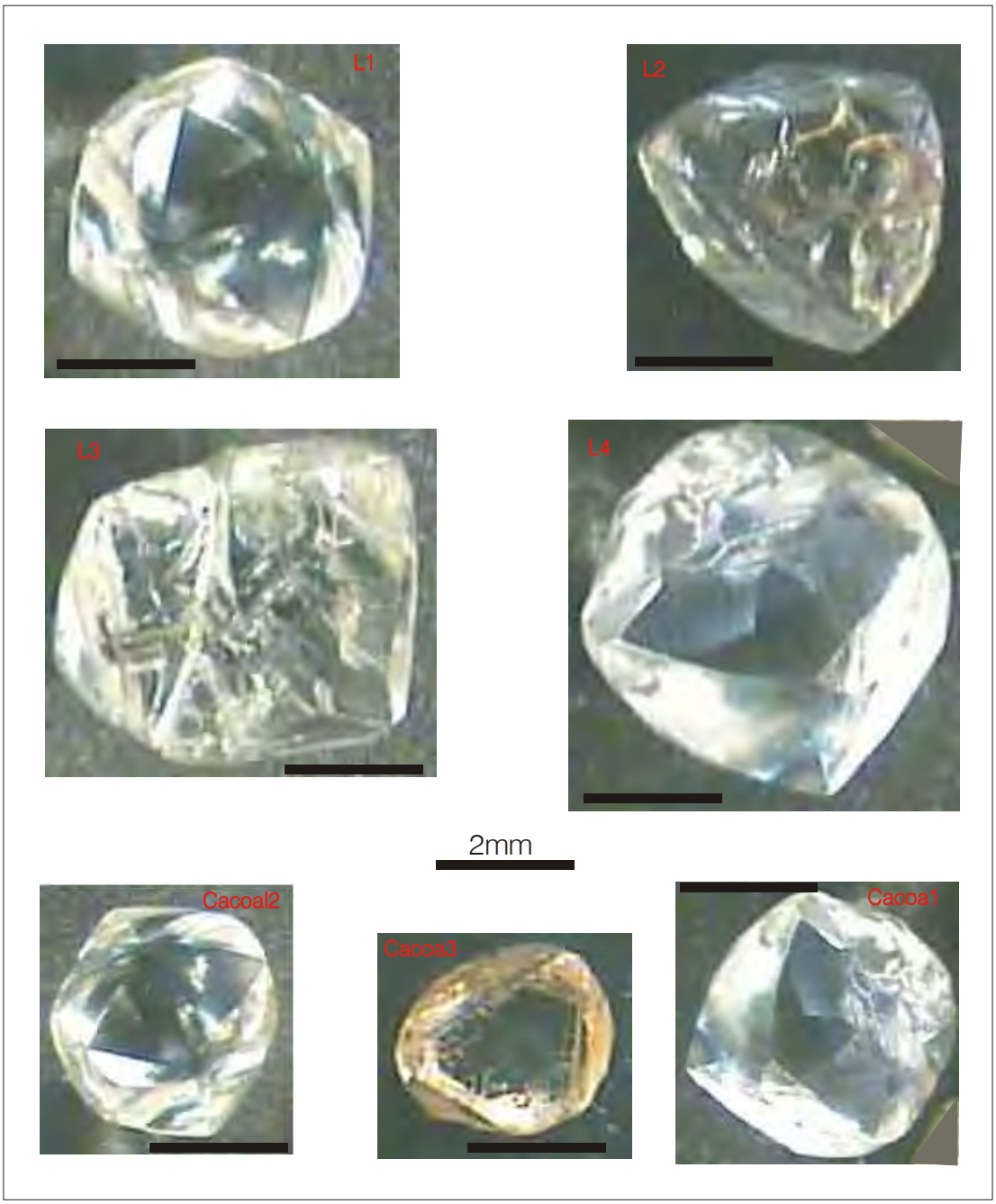
Prancha 1 - Diamantes do distrito de Diamantina (MG): Amostra NF1/2b (Marrom claro; FD; 0,175), NF1/2a (Marrom; FOD4; 0,184), Az1/2a (Marrom claro; DF; 0,290), SHC (amarelado; DEE; 0,27), S1086 (Incolor; D; 0,629), SHB (amarela; D; 0,653) e SWV3 (incolor com capa verde; OD3; 0,329)



Prancha 2 - Diamantes da província kimberlítica de Juína (MT); amostras 22E (marrom claro; ED; 0,133), 22c (Incolor; FD; 0,099), J10C (marrom; OD5; 0,219), 23b (marrom claro; lasca-F; 0,418); FBR1/2b (Marrom/cinza; F-irregular; 0,291), 23 a (marom; Lasca-F; 0,208), JCB1 (Cinza; F-1/2 OD3) Jja (Esverdeada; F-D; 0,311); Fbr1/2a (marrom; F-irregular; 0,406), Jnabx(laranja;F- irregular; 0,2985) Jcama (Rosa clara; FI; 0,366); 22f (cinza clara; FD; 0,186).



Prancha 4 - Diamantes do distrito de Espigão D´oeste (RO). Amostras R2 (incolor; FO3; 0,440) R3 (amarelado; Frag-80% D; 0,130); R4 (incolor; FO3; 0,310), R5 (incolor; FO5; 0,16), R6 (incolor; geminado de contato; 0,13), R9 (amarelado; Frag ED 60%, 0,34), R10 (incolor; Frag-geminado; 0,30), Cr1 (rosa clara; FED; 0,345), R12 (marrom; D; 0,31), R16 (incolor; C1; 0,20) R11 (amarelado; DEF; 0,20) e R15 (amarelado; D; 0,23)



Prancha 3 - Diamantes do distrito de Cacoal (RO). Amostras L1 (incolor; D; 0,987), L2 (incolor; FD; 0,914), L3 (incolor; OD5; 1,00), L4 (incolor; D; 1,101), cacoa2 (incolor; D; 0,505) cacoa3 (amarelado; O; 0,290) e cacoa1(incolor; D; 0,505).

6.3. **TEXTURAS DE SUPERFÍCIE**

O estudo de texturas de superfícies de diamantes das áreas pesquisadas foi realizado através de um microscópio óptico eletrônico acoplado a uma câmara digital, permitindo obter uma série de fotomicrografia. Foi utilizada também uma lupa binocular acoplada a uma câmara que permite capturas imagem.

As texturas encontradas nas faces dos diamantes, segundo vários estudos realizados por diversos pesquisadores (ORLOV, 1977; ROBINSON, 1980 e PATEL e AGARWAL, 1965) podem ter duas linhas de interpretação: 1) são originadas preferencialmente nas faces primárias da cristalização do diamante (octaédricas ou cúbicas); 2) originadas preferencialmente nas faces de transições octaédrica-dodecaédrica, cúbica-dodecaédrica e nas faces dodecaédrica. As texturas de superfície dos diamantes são oriundos de processos de dissolução e corrosão, que são atribuídos à ação de soluções reativas após a cristalização do diamante ou durante a ascensão de kimberlitos e lamproítos (Orlov, 1973). A dissolução e corrosão podem ser entendidas como efeitos similares, mas são realmente bem distintas: A dissolução está relacionada ao desgaste de vértices, arestas e faces do cristal, permitindo originar morfologia diferente e a corrosão está especificamente relacionada à impressão de texturas nas superfícies, provocada por agentes externos. Esses dois processos podem ocorrer ao mesmo tempo numa determinada amostra de diamante.

As pesquisas das figuras de superfícies constituem elementos que nos auxiliam a compreender a dinâmica dos diamantes no manto, crosta e superfície. Não há um consenso quanto à gênese de algumas delas. As figuras de superfície chamada de “marcas de unha” são interpretadas como efeito da ação mecânica (KARFUNKEL et al. 1996), enquanto Banko (1997) atribuiu para essa marca a combinação de processos de dissolução em profundidades e choques mecânicos de superfície.

Outros detalhes de textura superficial distinguem também os diamantes das diferentes localidades por terem estrias de deformação plástica, tal como observado nos diamantes da província kimberlítica de Juína, e muito raro nos distritos de Espigão D´oeste e Cacoal.

Em outras regiões, os diamantes podem apresentar corrosões pontuais denominadas de trígonos, o qual constitui textura superficial formada por depressões triangulares eqüiláteras de profundidades variáveis, podendo ser observadas desde a vista desarmada até dimensões da ordem de 10 A^o (TOLANSKY, 1960).

Estudos realizados permitiram identificar várias texturas de superfícies relatadas anteriormente por outros pesquisadores, tais como texturas *shagreen,* depressões piramidais, estruturas de graus escalonadas, canal de inclusão, canais de corosão e *hillocks* que pode ser alongado, fino e grosso.

6.3.1.Texturas de superfície nas amostras estudadas

As texturas superficiais mais freqüentemente encontradas nos diamantes estudados estão apresentadas nas pranchas fotomicrográficas.

A prancha 5 apresenta um conjunto de estruturas de superfícies muito comum nos diamantes do distrito de Diamantina (MG). Observa-se sobre uma face octaédrica na amostra SWCV2, estratificação de placas triangulares com as bordas arredondadas e ainda pode ser visto a marca de impacto (centro da foto). A fotografia da amostra SWCV3 exibe em uma face dodecaédrica, linhas de laminação mostrando textura de *hillocks* finos. A fotografia 1g exibe sobre uma face octaédrica, canais de corrosão que originaram figuras tetragonal, pentagonal e piramidal, sendo que as paredes dessas figuras apresentam linhas de estratificação. Na mesma amostra, a outra face exibe degraus mostrando a progressão da dissolução nas placas triangulares (formado pela acumulação de planos octaédricos). Já a fotografia 1a exibe o efeito da corrosão, formando figuras irregulares sobre uma superfície lisa. Na fotografia da amostra A31, observa-se a estratificação da textura em degrau crescente, neste nota-se uma outra parte do cristal (forma piramidal) com o relevo remanescente mais alto. A fotografia da amostra Am exibe uma estrutura típica observada em superfícies dodecaédricas, mostrando evidência de um estágio mais avançado da dissolução, onde ocorre o processo da formação de *hillocks* finos progredindo para *hillocks* grosso. As fotos das amostras SWCV3 e SWFCYG apresentam estruturas características de superfícies presentes nas faces dodecaédricas, caracterizadas pela superposição em degraus, de contornos abaulados, resultantes da dissolução dos planos originais de crescimento.

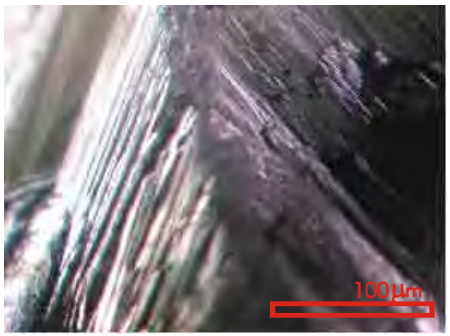
A prancha 6 apresenta um conjunto de fotografias das estruturas de superfícies dos diamantes da província kimberlítica de Juína (MT). Amostra JCZa exibe numa face irregular a textura shagreen, característico de uma superfície de aparência rugosa. Essa textura consiste de *micro-hilloks*, as vezes associada às linhas de laminação. Na foto da amostra J10a observa-se na superfície dodecaédrica, estrutura *Shagreen* e *hillocks* finos, exibindo no canto esquerdo da foto estratificação exposta após a reabsorção. Amostra JJCZa apresenta uma textura de

superfície de hillocks finos, e cavidades de inclusões. Na amostra JJa uma superfície apresentando estruturas de *Shagreen* e *hillocks* longos; o interessante nessa foto, observa-se canais de corrosão, onde o efeito da dissolução é mais intenso, detalhes dessa natureza constituem evidências diretas e claras, que algumas fraturas na superfície do diamante que pode ser produzida por dissolução natural. Na foto de amostra JCZB2 observa-se o efeito de corrosão, resultando triângulos em diferentes níveis. Amostra NF exibe uma superfície com textura de *Shagreen* e *hillocks* longos e marcas de unhas ou como é conhecido por diversos pesquisadores de marcas de impactos. JCZB2 mostra uma superfície com estratificação em camadas (placas triangulares) com bordas arredondadas. As amostras Lfaz e 23a exibem superfície com textura de *hillocks* e estratificação, sendo que na amostra 23a essa estratificação as camadas são de maior espessura e onduladas. Já na amostra Lfaz as camadas não são onduladas.

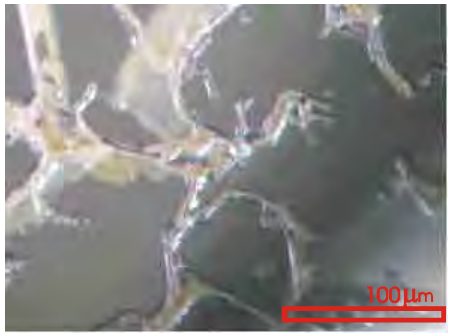
Swcv2

Swcv3

1g



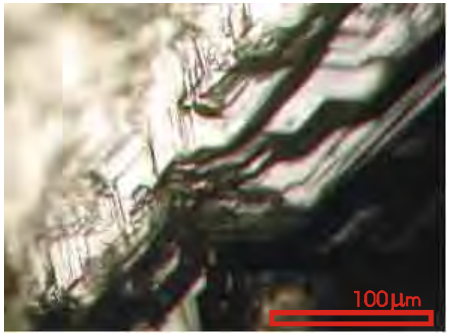
1g



1a

A31

Am



SWFCYG

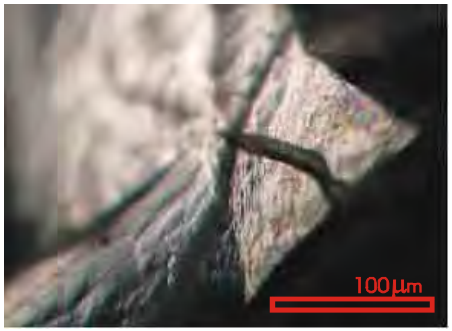
Swcv3

Prancha 5 - texturas de superfícies características dos diamantes do distrito de Diamantina (MG)

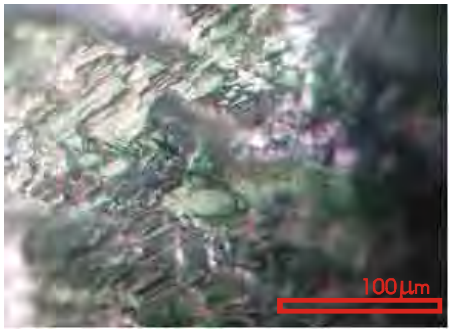
Jcza

J10a

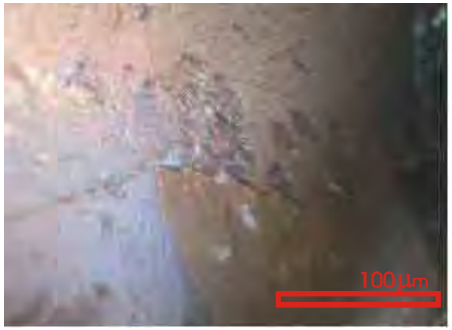
Jjcza



Jja

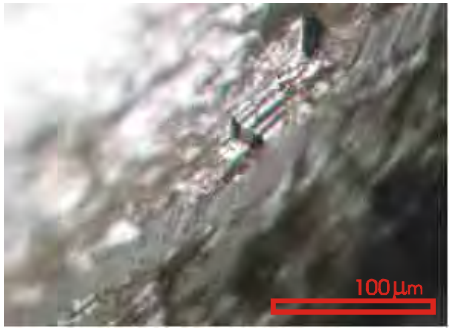


Jczb2

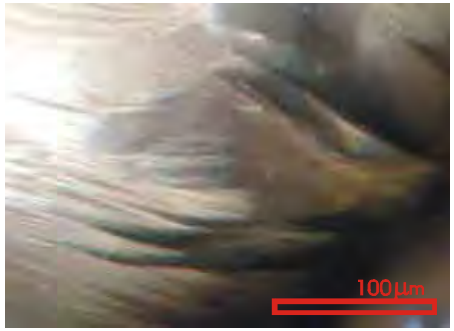


NF

FBR 1/2b



Lfaz

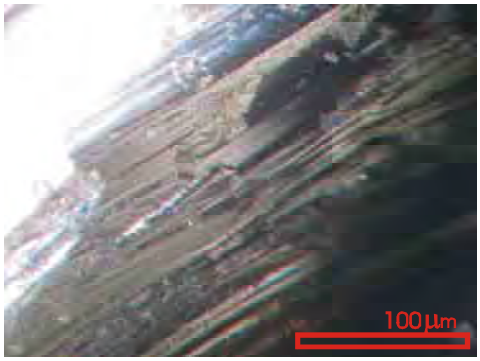


23a

Prancha 6 - texturas de superfícies característica dos diamantes da província kimberlítica de Juína (MT)

No distrito de Cacoal (RO), as amostras de diamantes analisadas apresentaram freqüentemente as seguintes texturas de superfície como ilustrada na prancha 7. A foto de amostra L1 exibe sobre uma superfície octaédrica, estratificação em camadas sendo algumas com descontinuidade devido ao efeito intenso de dissolução. A foto L2 apresenta uma textura de *hillocks* alongados e finos progredindo para textura de *shagreen*. Amostra L4 como mostram as duas fotos, apresentam sobre uma superfície de uma face dodecaédrica, triângulos negativos e positivos, onde observa-se uma seqüência de triângulo progredindo do centro para arestas, aumentando para triângulos maiores. Amostra Cacoa1 exibe cavidades de inclusão de vários tamanhos numa superfície quase lisa. A foto da amostra L5 exibe textura de *Shagreen,* e *hillocks* alongados, desenvolvendo-se na diagonal uma textura em forma de elipsóide achatado e alongado que apresenta corrosão incipiente. A foto Cacoal7 exibe uma face de dodecaédrica, onde aparecem diferentes estágios de desenvolvimento de estrias finas, nota-se ausência de estrias nas bordas das arestas do cristal. Na foto Cacoal6 podem ser encontradas estruturas de superfícies com estratificação de camadas de forma escalonada, observados onde o estágio reabsorção é mais intenso, sendo desenvolvido triângulos com vértices arredondados.

No distrito de Espigão D´oeste (RO) as amostras de diamantes analisadas apresentaram freqüentemente as seguintes texturas de superfícies, como mostra o conjunto de fotos na prancha 8. Amostra AZST exibe numa superfície lisa e um canal fino de corrosão. A foto da amostra R9 mostra uma diferença no efeito da corrosão ou dissolução, no lado direito da foto ocorre desenvolvimento da textura *shagreen,* enquanto no lado esquerdo nota-se estrias finas. Na foto R2 observa-se hexágonos contendo triângulos negativos de fundo piramidal e o início de desenvolvimento de *hillocks* transversais na superfície. Na foto Cr1a observa-se uma laminação (sucessão de planos de crescimento) em face octaédrica nas arestas em estrutura escalonada, na mesma amostra a foto ao lado, na outra face nota-se uma série de triângulos, negativos, positivos e outros triângulos inclinados formando o angulo de 90^{o}. A amostra R4 exibe o desenvolvimento de *hillocks* finos. A foto de amostra Az exibe depressão estriada da escultura de corrosão, as estrias são as arestas de superfícies planares, já nas partes altas desenvolve-se *hillocks* alongados. Nas fotos das amostras CV1 e R9 são apresentadas micro-discos e os *hillocks* em forma de colinas.

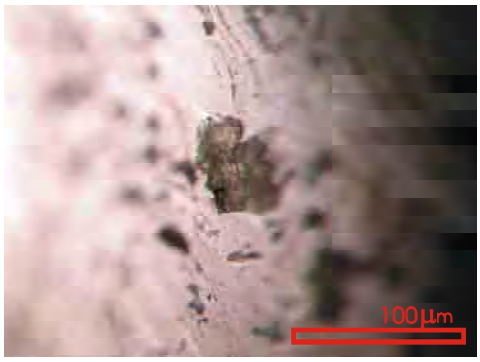


L1

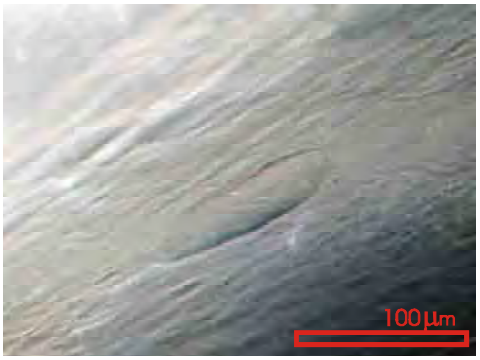
L2

L4

L4

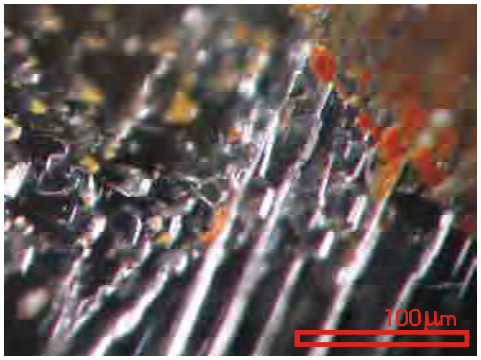


Cacoa1



L5

Cacoa7



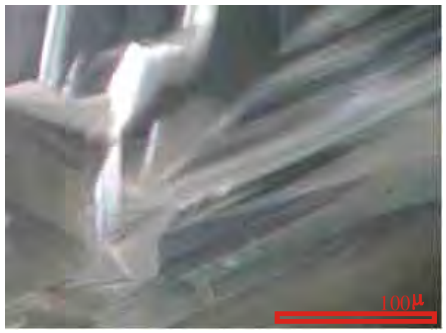
Cacoa6

Prancha 7 - Texturas de superfícies característica dos diamantes do distrito de Cacoal (RO).

AZST

R9

R2



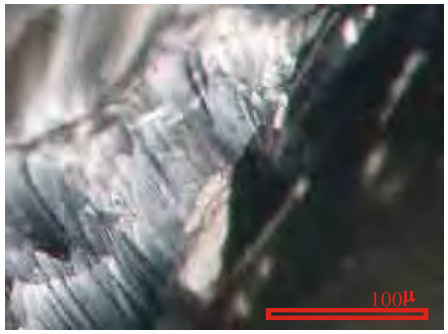
Cr1

Cr1

R4

Az

Cv1



R9

Prancha 8 - Texturas de superfícies característica dos diamantes do distrito de Espigão D´oeste (RO)

6. 4. COR

O diamante, mineral atomicamente puro e bem cristalizado, não tem a cor própria, sendo que a mesma é dada pela presença de impurezas e defeitos cristalinos conferindo aos cristais praticamente todas as cores e com inúmeras tonalidades. Os diamantes das cores amarelas, incolores e marrom são os que predominam na maior parte dos depósitos diamantíferos. Nitrogênio, boro, hidrogênio e inclusões minerais determinam a cor do diamante e podem indicar diferentes condições de ambiente de crescimento do diamante.

A cor marrom dos diamantes está intimamente associada à deformação plástica, segundo Urusovskaya e Orlov (1964), as quais interpretaram a cor marrom como resultado da grafitização em dimensões sub-microscópicas nos planos de deslizamento devido à deformação plástica. Esses autores observaram que a deformação plástica também pode ocorre em diamantes incolores e amarelos.

Os diamantes incolores são aqueles que possuem pequena quantidade de nitrogênio agregado somente na forma de defeito A e B. Quando o nitrogênio se encontra na forma de N3 ou na forma de átomos isolados, o diamante apresenta também a cor amarela.

A presença da concentração de boro na estrutura do diamante empresta ao diamante a cor azul, enquanto uma concentração significativa de hidrogênio produz a cor cinza ou cinza azulada.

Para padronizar a classificação da cor do diamante lapidado (Tabela 13), o Gemological Institute of America (GIA) adotou a classificação da cor através de letras que é compreendida em ordem alfabética, começando da letra D até Z, sendo que a primeira letra D atribui-se ao diamante 100% incolor e a letra Z ao diamante intensamente colorido. No Brasil, a classificação da cor é estabelecida pelas normas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), para diamantes lapidados. A Hoge Raad Voor Diamant (HRD) e Confederation Internacionale de la Bijouterie, Joiallerie e Orfreverie des Diamantes et Pierres (CIBJO) utilizam outros padrões de cores.

Na classificação do diamante bruto, adotam-se os mesmos critérios para classificar a cor, mas com uma pequena alteração na precisão. Na tabela 13 está apresentado um esquema simplificado, considerando-se as condições naturais do diamante.

Tabela 13 - Classificação do diamante lapidado e bruto quanto à cor.

Diamantes lapidados			Diamantes brutos
ABNT	**GIA**	HRD – CIBJO	
			Branco extra
Absolutamente incolor	D	Exceptional white +	
Excepcionalmente incolor	E	Excepcional white	
Acentuadamente incolor	F	Rare white	
Nitidamente incolor	G	Rare white	
Aparentemente incolor	H	White	Branco
Aparentemente colorido	I	Slighty tinted white	
Levemente colorido	J		Branco comercial
Claramente colorido	K	Tinted white	
Nitidamente colorido	L		Pouco amarelado
Acentuadamente colorido	M a Z	Tinted colour	Amarelado
Cor excepcional	Z +	Fancy diamonds	Colorido

Em relação à cor dos diamantes, Harris et al. (1975, 1983) classificaram lotes de diamantes representativos provenientes de vários kimberlitos da África do Sul, observando que os diamantes são incolores, amarelos e marrons. McCallum et al. (1979), mostrou que no distrito kimberlito de Colorado-Wyoming predominam também diamantes incolores, amarelos e marrons.

Estudos referentes a classificação das cores dos diamantes de algumas províncias diamantíferas brasileiras foram realizados por vários pesquisadores, nas seguintes regiões: Triângulo Mineiro (LEITE, 1969), Alto Araguaia (SVISERO, 1971) e Paranatinga - Poxoréo (ZOLINGER et al., 1997).

6. 4. 1. Cor das amostras estudadas

A classificação das cores dos diamantes das províncias e distritos estudados foi realizada utilizando critérios visuais, sendo que foram observados cristais incolores (incluídos as de tonalidades amarelas), amarelos, brancos, cinzas, marrons (claro e escuro), amarelos canário e laranjas. Vale lembrar que, as duas últimas enquadram-se na classificação de cores fantasia.

Dentre os diamantes estudados, predominam os incolores e a coloração da série amarela, sendo que os incolores contêm um baixo teor de nitrogênio e as pedras amarelas possuem teor de nitrogênio significativo.

No distrito de Diamantina, os dados mostraram que predominam os cristais incolores perfazendo um total de 75 % dos diamantes examinados. Essa predominância foi constatada em todas as frações granulométricas. Vale ressaltar que a elevada quantidade de diamantes incolores eleva o preço desses diamantes no mercado.

Na província kimberlítica de Juína, o lote de diamantes examinados mostrou um predomínio de cristais marrons (49%) em relação às outras cores identificadas, destacando-se por ordem de freqüência os incolores (18,9%), leitosos (16%), cinzas (9,45), rosa (9%) e amarelos (6,74%).

A classificação das cores dos diamantes dos distritos de Rondônia mostrou a predominância de diamantes incolores em relação às outras cores, com a presença de alguns diamantes de coloração levemente azul, no distrito de Cinta Larga Cacoal (RO).

6. 4. 2 Discussão.

Estudos feitos nas principais províncias diamantíferas do sul e oeste africano demonstraram que, a partir de suas fontes primárias, os diamantes se espalharam por milhares de quilômetros quadrados. Sutherland (1982) descreve a sistemática redução na média do tamanho dos cristais quanto mais eles se afastam de seu local de origem, deslocando-se por via fluvial ou marinha. Esta redução é acompanhada por expressiva melhora gemológica, pois os diamantes de qualidade inferior são destruídos durante o transporte; o autor também mostrou que o tamanho da pedra está associado com o transporte, de tal forma que os cristais maiores são menos transportados depositando-se próximos das áreas fontes. Campos e Gonzaga (1989), por outro lado, admitem que os diamantes são pouco transportados depositando-se próximos às áreas fontes em armadilhas geológicas.

Os cristais de diamantes de forma dodecaédrica são mais resistentes ao transporte, pois seu coeficiente hidrodinâmico, resultante do grande número de faces naturalmente arredondadas, é maior que o daqueles que têm forma de cubo ou octaedro. Depósitos da Namíbia apresentam um número desproporcionalmente grande de cristais dodecaédricos, semelhante ao distrito de Diamantina, onde a forma dodecaédrica é predominante. Esta alta proporção de forma dodecaédrica sugere que os diamantes sofreram transporte prolongado até se fixar em seus atuais sítios de deposição. Outra característica reforça essa hipótese ao se levar em consideração a distribuição granulométrica, pois se observou que no intervalo de fração granulométrica maior a freqüência é menor, ou seja raramente ocorrem cristais com mais de 10ct, os diamantes são em geral pequenos, com 0,2 ct em média.

Com a evolução do registro geológico, os diamantes tendem a sofrer as seguintes modificações: redução do tamanho médio dos cristais; preservação dos dodecaedros nas formas monocristalinas; queda expressiva do número de pedaços quebrados; pulverização dos *borts* e cristais com defeitos ou inclusões; aumento do número de cristais gemológicos.

Na província kimberlítica de Juína e no distrito de Espigão D´oste, várias chaminés de rochas kimberlíticas semelhantes às fontes vulcânicas primárias do diamante russo e sul africano são conhecidas, inclusive alguns com teor econômico.

Entretanto, na província kimberlítica de Juína e nos distritos de Espigão D´oeste e Cacoal destacam-se a ocorrência de grandes diamantes nessas regiões. Os dados disponíveis indicam forte semelhança entre os diamantes nos distritos de Espigão D´oeste, Cacoal e na província kimberlítica de Juína e aqueles extraídos diretamente de kimberlitos e lamproítos. Os diamantes estudados dessas áreas demonstram ainda características que nos levam a sugerir que são oriundos das rochas-fonte (kimberlitos) presentes nesses distritos e província.

Cristais com defeitos internos, fragmentados ou com grandes inclusões são freqüentes nos kimberlitos africanos e na província kimberlítica de Juína, distritos de Espigão D´oeste e Cacoal, assim como agregados policristalinos do tipo *bort* e cristais de forma cúbica. Cristais inteiros de diamantes, ao contrario, são proporcionalmente raros nessas áreas.

As características dos diamantes de tamanho pequeno que ocorrem na província kimberlítica de Juína refletem as condições do ambiente de cristalização, podendo estar relacionado à razão de crescimento, à duração do evento de cristalização e/ou simplesmente à disponibilidade de carbono nos diferentes ambientes de crescimento do diamante, que pode ser bem observado nas texturas de superfície, sugerindo também que a reabsorção foi forte ou de duração suficiente para reabsorver considerável quantidade de material.

6. 5. FLUORESCÊNCIA NO ULTRAVIOLETA

O estudo de fluorescência dos diamantes tradicionalmente é feito com excitação com lâmpada ultravioleta de comprimento de onda longa, também chamado de luz negra, com predominância de radiação aos 365 nm.

A excitação com a lâmpada de ultravioleta de comprimento de onda curta também denominado de ultravioleta bactericida tem predominância de radiação nos 253,7 nm com pouca aplicação para diamantes naturais pois tem pequena intensidade fluorescência a esta radiação. No entanto, ela é importante para distinguir os diamantes sintéticos dos naturais uma vez que os diamantes tipo Ib apresenta maior fluorescência à excitação de comprimento de onda curta.

6. 5. 1. Fluorescência no ultravioleta das amostradas estudadas

Para entender o comportamento de fluorescência dos diamantes da província kimberlítica de Juína, e distritos de Diamantina, Espigão D´oeste e Cacoal, foram analisados várias centenas de diamantes e adicionalmente os dados já publicados na literatura.

Os resultados obtidos são mostrados nas tabelas abaixo, os dados revelam diferenças interessantes entre as áreas estudadas. Observou-se também em todas regiões amostradas exceto no distrito de Espigão D´oeste, o domínio absoluto da cor de fluorescência azul, seguindo-se por outras cores como rosa, amarela, e verde. Notou-se que província de Juína, todos diamantes de coloração branca ou “leitosa” apresentaram a propriedade de fosforescência, ou seja, permanecem luminescendo mesmo após excitação da fonte ultravioleta ter cessado, enquanto que no distrito de Diamantina raríssimos cristais apresentaram esta propriedade e nos distritos de Cacoal e de Espigão D´oeste não foram registrados nenhum diamante fosforescente.

A tabela 14 abaixo mostra o comportamento de fluorescência dos diamantes do distrito de Diamantina (MG) no Campo Sampaio. Os dados apresentados revelam que entre os cristais de diamante que mostram fluorescência, nota-se uma predominância nos valores percentuais nas cores azul escuro, azul celeste e azul celeste claro.

Verificamos a partir da análise destes dois lotes que a proporção dos diamantes não fluorescente é inferior a 10%, ao contrário de outras procedências onde é baixa a incidência de diamantes fluorescentes, a exemplo dos diamantes da África do Sul. Como a fluorescência

está ligada às impurezas e elementos de terras raras, as análises espectrais da fluorescência, quer com excitação ultravioleta ou excitação de outros comprimentos de onda, fornecem informações importantes para a caracterização geoquímica do ambiente que foram geradas (manto superior). Deste modo províncias distintas e mesmo de jazidas distintas podem ter diferenças significativas e características em termo de luminescência (cor e intensidade).

Tabela 14 - Fluorescência de diamantes do distrito diamantífero de Diamantina (MG) em Campo de Sampaio (HARALYI 1986, dados não publicados).

Cor da Fluorescencia	Lote 1	Lote 2	Total	% total
Azul escuro	32	515	547	**17,95**
Azul celeste	117	446	563	**18,48**
Azul celeste claro	31	553	584	**19,17**
Branco	13	60	73	2,40
Branco amarelado	9	81	90	2,95
Amarelo intenso	2	5	7	0,23
Amarelo	24	69	93	3,05
Amarelo esverdeado	16	77	93	3,05
Verde amarelado	26	8	34	1,12
Verde	0	0	0	0
Alaranjado	7	4	11	0,33
Laranja	0	31	31	1,02
Rosa	0	0	0	0
Pouco fluorescentes	40	461	501	16,44
Não fluorescente	**114**	**136**	**250**	**8,20**
Total	601	2446	3047	100

As causas da fluorescência podem estar ligadas com ou não a cor do diamante. Nos diamantes de Diamantina (MG) é possível correlacionar a cor da pedra e a cor da fluorescência, de uma forma geral, experimentos feitos por (HARALYI 1984) estão apresentados na tabela 15 abaixo.

Tabela 15 - A correlação da fluorescência e a cor dos diamantes lapidados de Diamantina (MG) Haralyi, 1984 dados não publicados.

Fluorescência	H/I	J/K	L/M
Não	37,2%	35,8%	-
Azul	54,17%	29,9%	-
branca	8,63%	34,2%	-
amarelada	-	-	3,9%
No de amostras	68	37	2

A tabela 16 - Mostra uma melhor correlação entre as duas propriedades físicas entre a cor da fluorescência predominante e a cor dos diamantes lapidados do Campo Sampaio no Distrito de Diamantina (MG).

GIA	Fluorescência					
H	Azul escuro					
I		Celeste				
J			Celeste claro			
K				Branco Azulado		
L					Branco amarelado	
M						Amarelado amarelo

Na África do Sul, a fluorescência azul ocorre às vezes em diamantes amarelos (K,L,M,N).

Tabela 17 - Comportamento da Fluorescência de diamantes do distrito de Diamantina / rio Jequitinhonha e Datas realizadas em 200 cristais para cada local (CHAVES, 1997). Os valores estão em porcentagem.

Cor Fluorescência	**Datas**	**Rio Jequitinhonha**
Azul , azul leitoso	28,5	30
Azul esverdeado, verde azulado	17,0	11
Verde, verde amarelado	34,5	32
Amarelo, amarelo esverdeado	4,0	5
Rosa, rosa avermelhado	6,0	7,5
Ausente	10,0	14,5

Os dados da Fluorescência de diamantes do Rio Jequitinhonha e Datas ambos localizados no distrito diamantífero de Diamantina, observa-se predominância das cores azul leitoso, verde e verde amarelado, diferentemente dos diamantes do Campo Sampaio, onde a porcentagem de diamantes com a fluorescência de cor verde não ultrapassa 4%.

A análise de fluorescência dos diamantes do distrito de Espigão D´oeste, embora ainda com um número de amostra menor (tabela 18), os 115 diamantes analisados mostram que a porcentagem dos diamantes não fluorescente é de aproximadamente 38,63 % e o relevante valor da percentagem de diamantes pouco fluorescentes chega a 43,18 %. Essa característica é

bem própria dessa região. O outro fator também constatado: os diamantes fluorescentes são na sua maioria com uma intensidade média, sendo raramente intensas.

Tabela 18 - Comportamento da Fluorescência de diamantes do distrito de Espigão D´oeste (RO).

Cor Fluorescência	Número de amostras	% Total
Azul escuro	9	6,81
Azul intenso	3	2,27
Laranja	6	4,54
Amarelo esverdeado	3	2,27
Verde amarelado	3	2,27
Pouco Fluorescente	57	43,18
Não fluorescente	34	38,63
Total	115	100

Os dados de análises do comportamento da fluorescência de diamantes do distrito de Cacoal (RO), apresentaram uma predominância nos valores percentuais nas cores azuis e rosa, perfazendo 29,06 e 22,09% respectivamente. É interessante notar a baixa porcentagem dos diamantes não fluorescentes neste distrito representando apenas 2,32%. A tabela 19 apresenta o resultado do comportamento de fluorescência de um lote de 86 diamantes examinados do distrito diamantífero do Cacoal.

Tabela 19 - O comportamento da Fluorescência de diamantes do distrito de Cacoal (RO).

Cor Fluorescência	Número de amostras	% Total
Azul escuro	10	11,62
Azul	19	**29,06**
Rosa	25	**22,09**
Amarelo esverdeado	10	11,62
Verde amarelado	12	13,95
Pouco Fluorescente	8	9,30
Não fluorescente	2	2,32
Total	86	100

O distrito de Cacoal (rio das Lajes) abrange também a reserva indígena de Cinta Larga (Roosevelt) no Estado de Rondônia, localiza-se precisamente a 80 km de Espigão D´oeste. Análise por fluorescência mostrou que a grande maioria dos diamantes tem fluorescência azul (média) e algumas rosadas. Essa diferença bem marcante dos diamantes de Espigão D´oeste e de Cacoal embora estejam incluídos na mesma província diamantífera de Pimenta Bueno. Em princípio podemos concluir que os diamantes de Cacoal estão relacionados à outra fonte mantélica.

Em Juína, a maioria de diamantes apresenta a fluorescência verde amarelada (29,06%), tendo sido também encontrados, diamantes com fluorescência azul (27%) e fluorescência rosada representa uma quantidade estimada em 3,54%. Os dados da fluorescência dos diamantes de Juína estão mostrados na tabela 20.

Tabela 20 - Comportamento da Fluorescência dos diamantes da província kimberlítica de Juína (do Rio Juinão 10 km da confluência do rio São Luiz (HARALYI 1990, dados não publicados).

Cor da fluorescência	Número de amostra	% total
Azul escuro	34	5,47
Azul	28	4,50
Azul celeste	168	27,01
Laranja	8	1,29
Rosado	22	3,54
Amarelado	62	9,97
Verde amarelado	182	29,26
Verde	2	0,32
Pouco fluorescentes	60	9,65
Não fluorescente	**56**	**9,00**
Total	622	100

6. 6. CLASSIFICAÇÃO INFRAVERMELHA DOS DIAMANTES

O nitrogênio é o elemento químico mais comumente encontrado como impureza nos diamantes, com concentrações que vão desde poucos ppm atômico até 5000 ppm atômico (BIBBY, 1982), entre outros, temos ainda o boro e o hidrogênio. Em decorrência dos trabalhos de Robertson et al. (1934), os diamantes foram divididos em dois tipos: tipo I ou imperfeitos e tipo II ou perfeitos. Sendo que os diamantes do tipo I são aqueles que incorporam impurezas de nitrogênio na sua estrutura cristalina e os diamantes tipo II são aqueles quase livres de impurezas de nitrogênio, mas que podem conter uma concentração de até 20 ppm de nitrogênio.

Posteriormente os estudos bem detalhados feitos por Sutherland et al. (1954) resultaram na subdivisão, com base em características no espectro de absorção infravermelho, conforme ilustra resumidamente na tabela 21. Assim os diamantes do tipo I foram divididos em Ia e Ib sendo que Ia com dois subtipos IaA e IaB, e os diamantes tipo II subdividido em IIa e IIb (Figuras 16 e 17), sendo que o último é um tipo raro na natureza, contém impureza de boro, tornando o diamante um cristal semi-condutor.

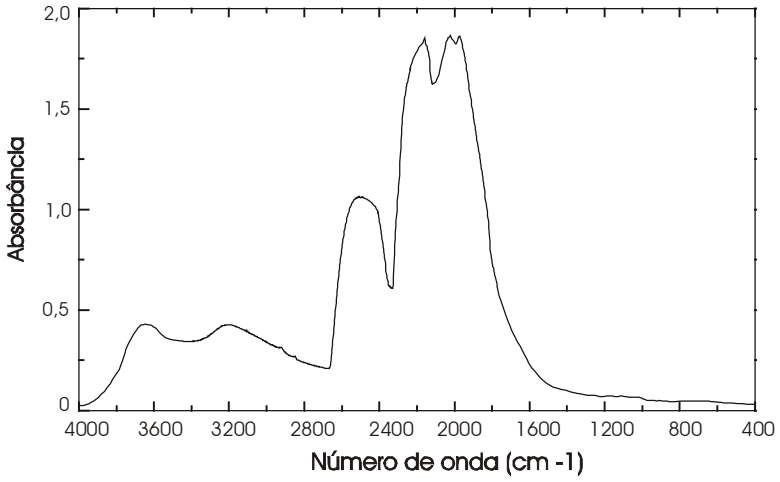


Figura 16 - Espectro de absorção infravermelho de diamante do tipo IIa , mostrando ausência de impurezas de nitrogênio.

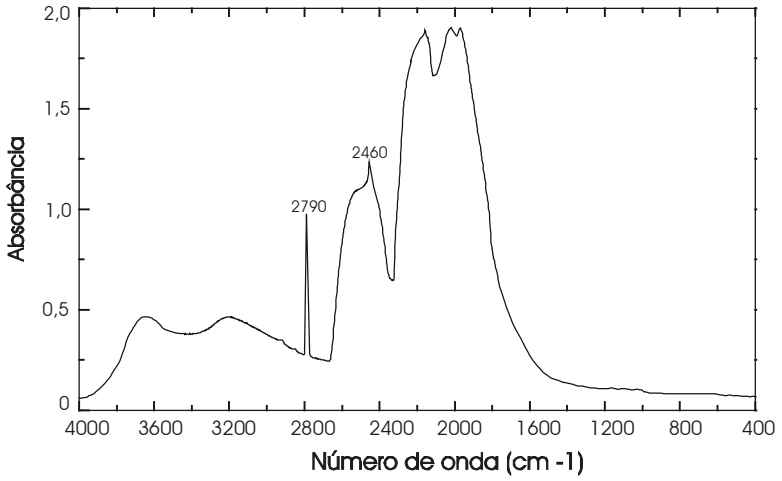


Figura 17 - Espectro de absorção infravermelho de diamantes do tipo II b, mostrando os picos de absorção característico de boro (2790 e 2460 cm $^{-1}$).

Kaiser e Bond (1959) relacionaram os espectros dos diamantes tipo Ia aos defeitos, ou centros óticos A e B. Esses autores a partir de análises químicas, correlacionaram a concentração do nitrogênio à absorção ótica em 7,8 μm (1282 cm $^{-1}$) e concluíram que a intensidade deste pico varia linearmente com a concentração do nitrogênio, Figura 18.

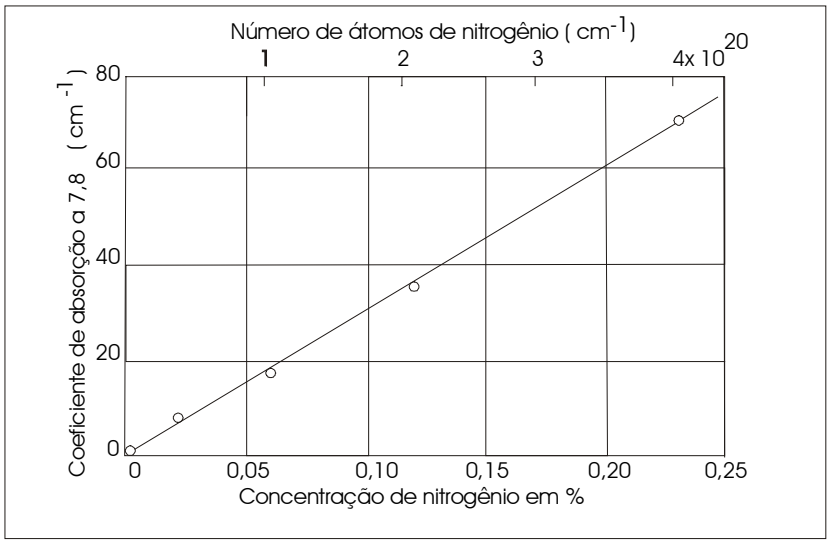


Figura 18 - Gráfico usado na determinação da concentração de nitrogênio a partir da intensidade
do pico a 7,8 μm (1,180 cm $^{-1}$), Kaiser e Bond (1959).

Tabela 21 - Classificação dos diamantes segundo o tipo de defeito no infravermelho (TAYLOR et al. 1990) e (WILKS e WILKS, 1995).

Tipo	Características	Tipo de Defeitos	Picos de Absorção no infravermelho (Principal) (cm^{-1})	Pico de absorção secundária no infravermelho (cm^{-1})
IIa	Até 20 ppm de N			
IIb	Presença de boro		2460 e 2790	2809 – 2940
Ib	Substituição de C por átomos isolados de N	Tipo C	1130	
IaA	Substituição de C por 2 átomos de N	Tipo A	1282	1220 e 1100
IaB	Substituição de C por 4 átomos ou mais de N	Tipo B	1175	1427; 1370; 1332;1003; 770
IaAB	IaA + IaB	Tipo A e B	1282 e 1175	
Plaquetas	Defeitos Planares	Tipo D	1370	
Ia	Substituição de C por N	G	1120	
		H	1020; 865 e 590	
		I	330	

6. 6. 1. Diamantes tipo I

Os diamantes tipo Ib são aqueles em que os átomos de nitrogênio paramagnético substituem numa forma simples e aleatória os átomos de carbono que resulta em uma ligação insaturada, Dyer et al. (1965). Este constitui o defeito C ou centro N, e no infravermelho causa o pico principal em 1130 cm^{-1}, como mostra a Figura 19.

Diamantes tipo IaA consiste em um par de átomos de nitrogênio, substituindo um átomo de carbono. Este defeito é chamado também de centro A, a formação do defeito é proporcional ao quadrado da concentração de átomos inicias de nitrogênio, Evans et al. (1981). Diamantes deste tipo causam um pico a 1282 cm^{-1} na absorção infravermelha (Figura 20). Este defeito possui todas as ligações saturadas.

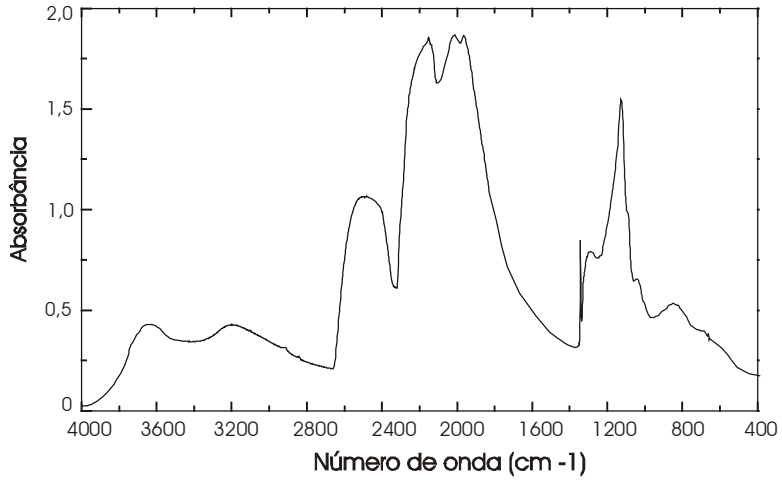


Figura 19 **-** Espectro de absorção infravermelho de diamante tipo Ib, com átomos de nitrogênio isolados ou distribuídos aleatoriamente.

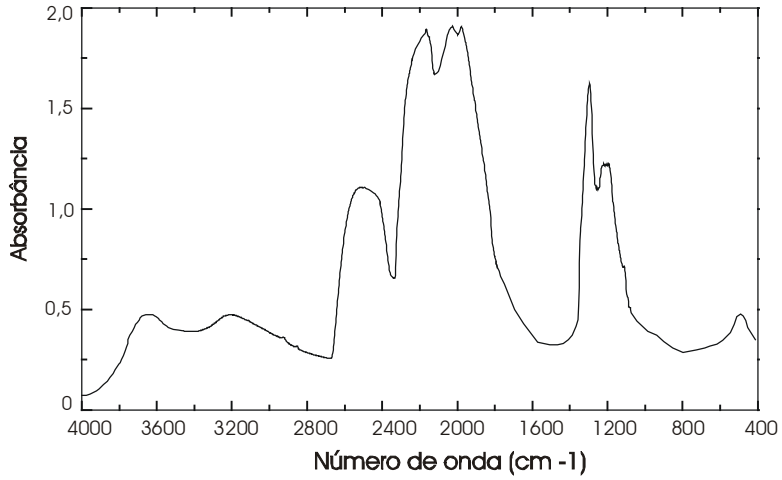


Figura 20 **-** Espectro de absorção infravermelho de diamante tipo IaA ou com centros A (N2).

Diamantes tipo IaB ou defeitos B, ocorrem quando 4 átomos de nitrogênio substituem um átomo de carbono, resultando em simetria tetraédrica o que gera vacância (BURSILL e GLAISHER, 1985). Esses diamantes causam absorção infravermelha, com um pico característico em 1175 cm $^{-1}$ (Figura 21).

Diamantes do tipo IaAB, ou como alguns autores denominam tipo IaA/B, é atribuído aos diamantes que exibem os dois tipos de nitrogênio agregado, o espectro deste tipo de diamante depende da mistura dos dois componentes envolvidos (Figura 22).

Alguns diamantes contêm uma concentração relativamente elevada de nitrogênio, podendo se agregar para formar N3 (disposição triangular), substituindo um átomo de carbono em torno de uma vacância. Este defeito não é observado na absorção infravermelha, mas no espectro visível este defeito é identificado aos 415 nm e em menor amplitude aos 478 nm (Figura 23). Davies e Smmersgill (apud: WILK E WILK, 1995) observaram que o defeito N_3 tende a ser mais saliente nos diamantes do tipo IaB; posteriormente Woods (1986) mostrou a existência da relação entre absorção do diamante com o defeito tipo B e absorção do tipo N_3.

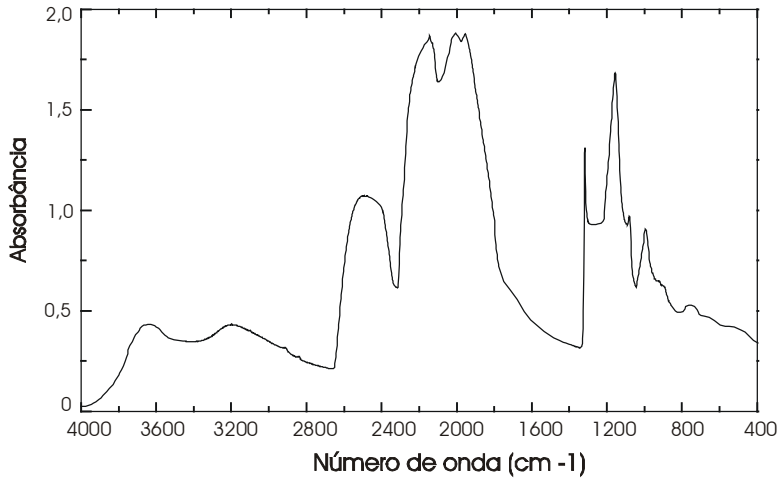


Figura 21 - Espectro de absorção de infravermelho típico de diamante tipo IaB ou " centros B".

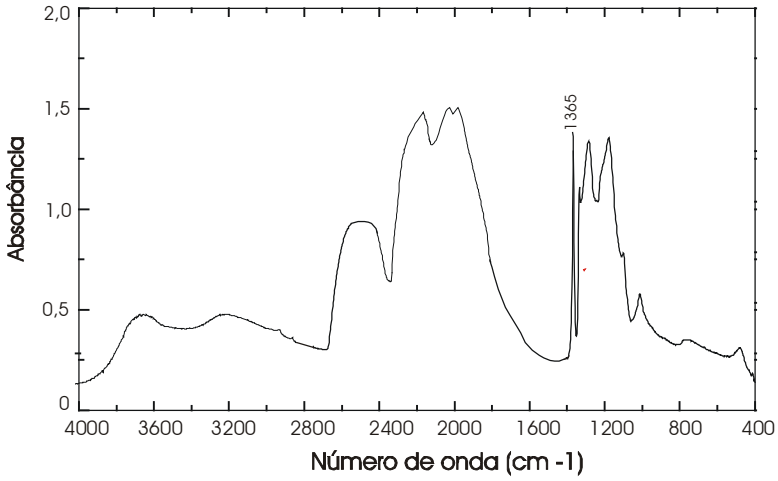


Figura 22 **-** Espectro de absorção infravermelho de diamante do tipo IaAB e mostrando também, nitrogênio em plaqueta (1365 cm $^{-1}$).

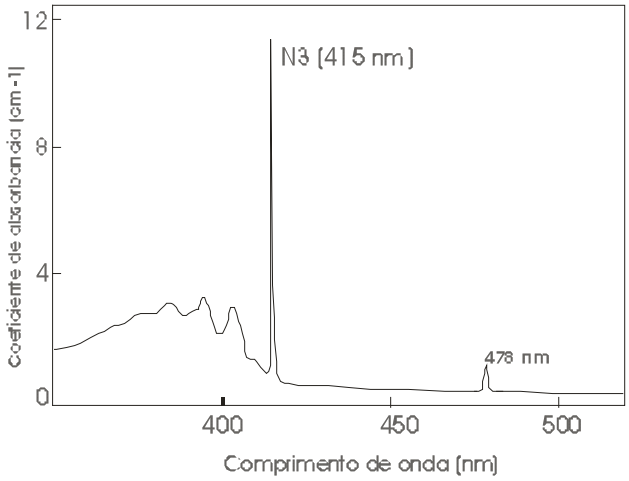


Figura 23 **-** Espectro de absorção visível de um diamante com contribuição de centros N3.

6. 6. 1. 1. Plaquetas

A presença de plaquetas no diamante foi descrita primeiramente por Evans e Phaal (1962) quando observaram na micrografia do diamante através de microscópio de elétron, numerosos objetos escuros. Subseqüentemente, a partir de vários estudos mais detalhados mostraram que esses defeitos possuem forma de um disco fino coincidindo com um dos planos cúbicos da rede cristalina do cristal, que foram assim designadas de plaquetas *platelets*. O tamanho de plaquetas varia largamente em diferentes diamantes, com dimensões

lineares variando entre poucos nanometros a poucos micrometros (EVANS E PHAAL, 1962; BERGER E PENNYCOOK, 1982).

Análise de difração de raioX mostrou que esses defeitos são planares e o padrão exibido em alguns diamantes é característico, formado por *spots or spikes*, sendo que a forma desses *spikes* sugere que esses são devidos a defeitos planares alinhados nos planos (001), Lang (1964).

A posição espacial das plaquetas ainda tem gerado uma grande discussão, no que se refere ao número de plano de átomos de nitrogênio em que são formadas, ou seja, em um plano ou dois planos.

Allen e Evans (1981) mostraram que as plaquetas são produzidas, quando um diamante que contém nitrogênio na forma do defeito A é submetido a uma temperatura alta o suficiente, de maneira que, os centros A, entram em mobilidade para formarem centros B. Os autores observaram também que diamantes tipo II submetidos a mesmas condições de temperatura não produziram plaquetas. Com esse resultado, concluíram que as plaquetas consistem de átomos de nitrogênio. Em outro experimento, Brozel et al. (1978) elevaram esses diamantes do tipo I a uma temperatura mais alta, de aproximadamente 2350^{o}C. Notaram uma diminuição no pico (1370 cm $^{-1}$) de absorção de infravermelho (plaquetas). A partir desses dados os autores sugeriram que as diferentes concentrações de A, B, N3 e plaquetas encontrados em diamantes naturais depende das condições térmicas que foram submetidas durante o seu tempo de residência no manto.

O diagrama de Brozel et al. (1978), correlacionou a partir da intensidade de absorção, dos centros A, centros B e plaquetas. Mostra uma grande faixa de variação de absorção. A intensidade de absorção de plaqueta foi normalizada com o nitrogênio total da amostra. A partir deste diagrama mostrou que, os diamantes com o defeito (centro A) não possuem plaquetas, sugerindo que esses diamantes, não produzirão plaquetas porque as condições em que estavam submetidas não foram suficientes para agregar nitrogênio na forma de centro A, e se transformar em estado de agregação de centro B.

Quando as condições térmicas, são favoráveis para que ocorra agregação, forma-se também as plaquetas, onde a intensidade do pico de absorção da plaqueta será proporcional ao estado de agregação do nitrogênio na forma B, sugerindo assim, que tanto o centro B e as plaquetas teriam sido produzidos a partir da agregação de centros A, Figura 24. Entretanto, outra informação importante, é que nos diamantes onde predominam os centros B em muitos casos, quase 100% de nitrogênio na forma de centros B, ocorre a redução na intensidade de

absorção de plaqueta. Isso mostra que num determinado estágio, houve uma decomposição de algumas plaquetas que teriam sido já formadas anteriormente.

Esses diamantes, que em algum momento tinham plaquetas e que posteriormente desapareceram (foram destruídos), podem apresentar linhas de *loops* de deslocação em que as dimensões são comparadas a das plaquetas e ocorrem alinhados aos planos (100). Alguns estudos de microscópio de elétron mostraram que esses *loops* parecem ter se formados durante a decomposição de plaquetas (Hirsch et al. 1986).

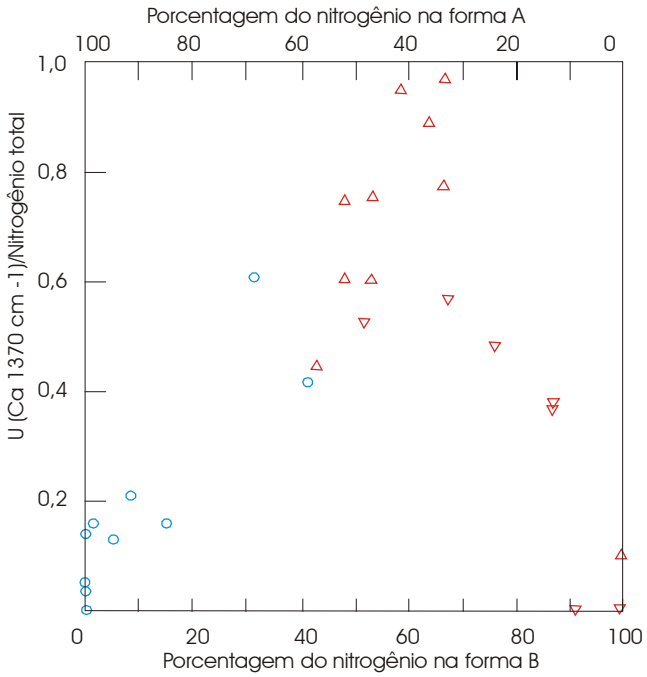


Figura 24 - Formação de plaquetas a partir de agregação de nitrogênio na forma de "centros A" Brozel et al. (1978).

Woods (1986), usando o método de decomposição dos defeitos A, B e do componente D (plaquetas), proposto por Clark e Davey (1984), observaram também uma correlação entre a intensidade do componente D e a intensidade do pico B. Sendo que, em algumas amostras, a intensidade do pico D era substancialmente menor em relação ao pico do centro B. No entanto, o autor propôs uma divisão em dois grupos: o primeiro grupo denominou de diamantes regulares e o segundo grupo de diamantes irregulares. Os diamantes que não exibiram plaquetas foram atribuídos à outra categoria.

Woods et al. (1993), através de análises de microscópio de elétron, estudaram os diamantes que Woods (1986) atribuiu a outra categoria e observaram que, alguns tinham evidências de que já teriam antes a presença de plaquetas, sendo que nas outras amostras não

foram encontradas as mesmas evidências da existência de plaquetas. Esses dados permitiram ampliar a classificação infravermelha dos diamantes tipo IaB como mostra a Figura 25.

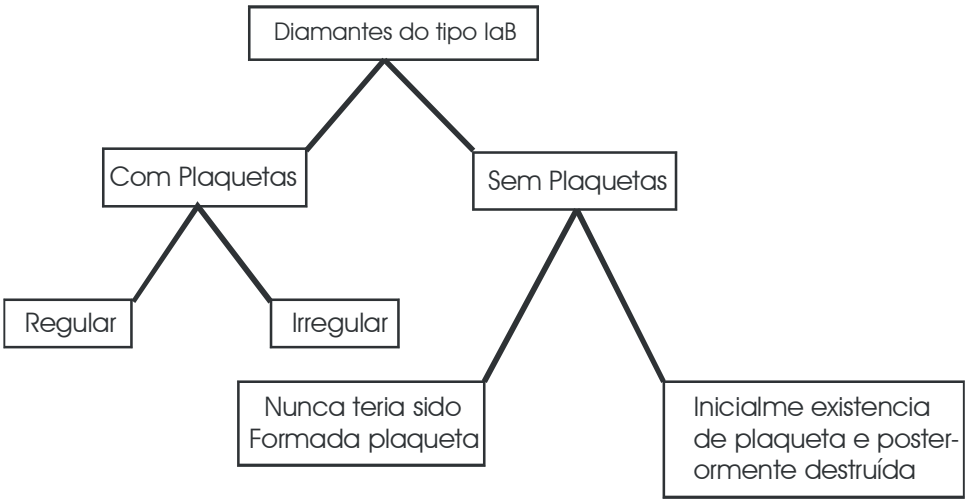


Figura 25 - Classificação dos diamantes tipo IaB, proposto por Woods (1986).

Boyd et al. (1995) observaram dois tipos de espécimes que podem ocorrer na população de diamantes 100% tipo IaB sem o pico de plaqueta (Figura 26 a e b): o primeiro, caracterizado pela linha horizontal do espectro entre 1310 a 1230 cm $^{-1}$, possui a intensidade relativa de absorção (amplitude) maior que o pico de absorção de 1100 cm $^{-1}$, sugerindo assim, que essa contribuição é única e exclusivamente atribuída ao defeito de centro IaB. Já o segundo tipo, a linha horizontal do espectro entre 1310 a 1230 cm $^{-1}$, possui a intensidade relativa de absorção inferior ao pico de 1100 cm $^{-1}$. Os autores interpretaram como um componente de absorção adicional na região de 1 *phonon*. Os estudos de microscópio de elétron atribuíram esse componente à presença de deslocação de *loops* que é caracterizado na absorção de infravermelha nos picos com número de onda próximo a 1150 e 1100 cm $^{-1}$. Essa intensidade causada pela deslocação de *loops* pode variar de uma amostra para outra.

A intensidade de absorção do pico N3, aumenta geralmente, linearmente com o pico da plaqueta nos diamantes regulares, o que não se observa nos diamantes irregulares. A intensidade do N3 é muito menor se comparado com os diamantes regulares, com a mesma proporção de centros B (WOODS 1986).

Os diamantes naturais tipo Ia geralmente apresentam plaquetas planares (*platelets*). Woods e Collins (1983) observaram que a maioria dos diamantes que apresentam este defeito possui mistura de centro A e B, sendo que no infravermelho o defeito D como também é

conhecido causa o pico de absorção que pode variar entre 1359 a 1372 cm $^{-1}$. As plaquetas diminuem com o aumento de temperatura, quando alcançam temperaturas muitíssimo elevadas, podem levar ao desaparecimento da plaqueta, originando buracos na estrutura cristalina (*voidites),* Woods et al. (1990) e Evans et al. (1995).

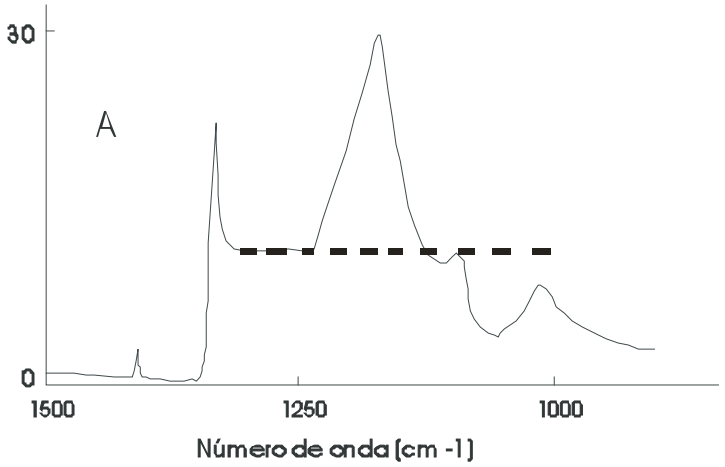


Figura 26 a - Espectro infravermelho de diamante, mostrando absorção somente devido ao defeito B. A linha pontilhada mostra a intensidade relativa à banda larga próximo a 1100 cm $^{-1}$.

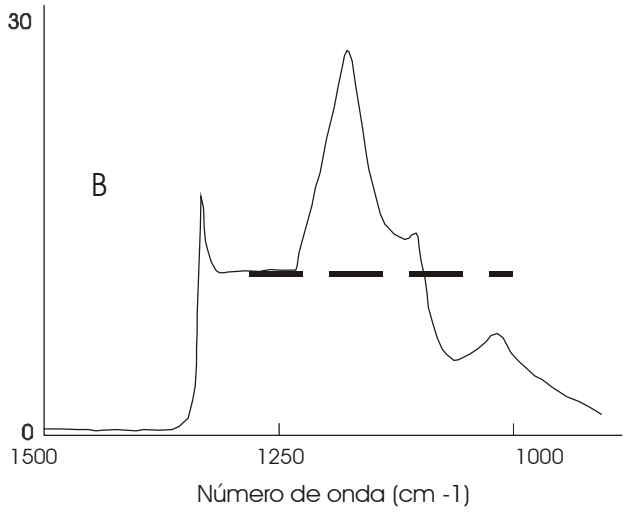


Figura 26 b **-** Espectro infravermelho de um diamante com absorção de agregado B, mais um componente adicional com a intensidade de absorção máxima próximo de 1150 e 1100 cm $^{-1}$. Devido a deslocação de *loops*, que aumentam a intensidade relativa de 1100 cm $^{-1}$, comparando à Figura 26 a.

Taylor et al. (1995) relacionaram as plaquetas com a temperatura de formação do diamante, com base no número de ondas das plaquetas definiram três grupos: Denominaram plaquetas normais as que apresentaram pico de absorção com número de ondas $\leq 1370\ cm^{-1}$ e atribuíram como sendo de alta temperatura de agregação T (NA) $\geq$ 1100 °C, e com predominância da cor marrom a marrom claro devido à deformação plástica. As de baixa temperatura de agregação T (NA) < 1100 °C, denominaram como pequenas plaquetas (não comum) $\geq 1371\ cm^{-1}$, dominando os diamantes incolores a rosa claro, tabela 22 . O terceiro grupo das pedras do tipo IaA, sem este pico de absorção de plaquetas, inclui diamantes do tipo *"coated*" ou encapados e cúbicos.

Tabela 22 - Número de onda da plaqueta relacionado à temperatura (TAYLOR et al. 1995)

Temperatura (^oC)	Plaqueta (cm^{-1})
≥ 1100	≤ 1370 cm^{-1}
< 1100	1370 – 1375 cm^{-1}

6. 6. 1. 2. Posição do pico de plaqueta

Várias pesquisas demonstraram que a posição do pico de plaqueta, está relacionada ao tamanho das plaquetas (HANLEY et al. 1977). As plaquetas muitíssimo pequenas a número de onda maior, que pode variar de 1359 cm^{-1} a 1374 cm^{-1} , e está sempre relacionada ao teor total de nitrogênio. No entanto, maior número de ondas corresponde àlta concentração de nitrogênio. As plaquetas maiores (> 10 microns), correspondem, à posição do pico em aproximadamente 1359 cm^{-1} e as plaquetas de dimensão < 20 nm, resultam posição de pico em aproximadamente 1374 cm^{-1} e podem ainda ser observados, pico de plaqueta muito fraco, na posição de aproximadamente 1384 cm^{-1} (MENDELSSOHN e MILLEDGE 1995b).

6. 6. 2. Agregação do N

A diferença no tipo de agregação de nitrogênio ou nas características de diamantes, fornece informações de diferentes cristalizações e histórias de temperatura mantélica. O nitrogênio se incorpora no diamante, inicialmente na forma isolada durante o crescimento do mesmo, formando assim diamantes tipo Ib. À temperatura de aproximadamente 1000 °C, a estrutura de Ib, torna-se instável e em um período relativamente curto os átomos isolados de nitrogênio difundem-se e combinam-se para formar estrutura de par de nitrogênios denominado de centro IaA. Essa transformação depende de fatores que foram bem estudados por Chrenkon et al. (1977) e Evans e Qi (1982). Segundo esses autores essa transformação ocorre obedecendo a seguinte relação:

$1/C - 1/C_o = K. t$

Onde C, é a concentração de átomos de nitrogênio isolado final;

t, o tempo necessário para a conversão;

C_o é a concentração de átomos de nitrogênio isolado inicial e

K a razão da constante relacionado à temperatura, obtido pela equação da segunda ordem de Arrhenius (CHRENKON et al. 1977).

$\ln (K) = \ln (A) - Ea/k.T$

Onde A é a constante, k é constante Boltzmann

T é a temperatura absoluta e Ea é a energia de ativação.

Foi estabelecido matematicamente que a energia para ocorrer essa transformação é de aproximadamente de 5 eV (EVANS e QI, 1982).

Boyd et al. (1992) nos seus experimentos, relacionado à agregação de nitrogênio, observaram que numa temperatura de 1100 °C, um diamante com teor de nitrogênio de 1000 ppm, seriam necessários aproximadamente 60.000 anos para que 99% de átomos de nitrogênio, na forma isolada, se transformem em centros IaA, com uma energia de ativação de 5 eV. Portanto, dentre os diamantes naturais os do tipo Ib, são raros, porque a maioria dos diamantes, permaneceu um período de tempo de residência mantélica consideravelmente superior daquela acima mencionada (RICHARDSON et al. 1984 e RICHARDSON, 1986).

Após todo nitrogênio que estava na forma de átomos isolados Ib se transformar em centros IaA, sabe-se que, se o diamante continuar nessas temperaturas ou numa mais elevada, inicia-se a conversão de centros IaA para os centros IaB, que consiste em quatro átomos de nitrogênio, mais vacâncias. Acredita-se que essa conversão ocorre numa velocidade consideradamente lenta, comparada com a passagem de Ib para IaA. Para essa transformação, as pesquisas de Evans e Qi (1982) sugeriram uma energia de ativação de aproximadamente de 7,5 eV. Um diamante com 1300 ppm de nitrogênio a uma temperatura de 1200 °C, possivelmente seria necessário 64 Ma para que 20% de IaA se transforme em IaB. Evans e Harris (1989) sugeriram também que essa conversão ocorre numa temperatura de cerca de 1200 – 1300 °C, no tempo geológico de dezenas de milhares de anos. Este período elevado provavelmente seria a razão da ocorrência da freqüência muito comum de diamantes com contribuição dos dois centros IaA e IaB, denominados de diamantes do tipo IaAB.

A Figura 27 apresenta a evolução da transformação da agregação de nitrogênio no diamante, desde a incorporação de nitrogênio na forma isolada, agregado na forma de centro A e por último, agregação em centro B, com os seus respectivos picos de absorção característicos.

Alguns estudos de estado de agregação de nitrogênio, relacionam a cristalização cúbica do diamante, em diamantes de boa qualidade (gema). Os diamantes cúbicos são de pouca qualidade, contendo inúmeras inclusões e defeitos (BOYD et al. 1992). Os estudos de Collins 1978 e 1980, já haviam observado que um diamante com apenas 5ppm de vacância no retículo cristalino, poderia levar para 50 vezes na razão do estado de agregação. Assim

observou que o nitrogênio no diamante cúbico agrega-se mais rapidamente do que em diamante octaédrico.

A ocorrência de diamantes do tipo IaA ou Ib, indica a formação e a residência mantélica à temperatura consideravelmente baixa (aproximadamente 800 °C). Nessas condições a cinética é muito menor para um efeito mais substancial de agregação de nitrogênio (EVANS e QI 1982), ou ainda, pode ser que esses diamantes teriam sido transportados pelo magma kimberlítco, pouco tempo após a sua formação.

Taylor et al. (1990), observaram que quase 100% de micro-diamantes de um dos *pipe* de Argyle são do tipo IaA. E interpretaram, que esses diamantes de menor residência mantélica, provavelmente têm origem na cristalização do magma, sendo que a fonte do carbono seria a de reabsorção dos macro-diamantes (PATTISON e LEVINSON, 1995).

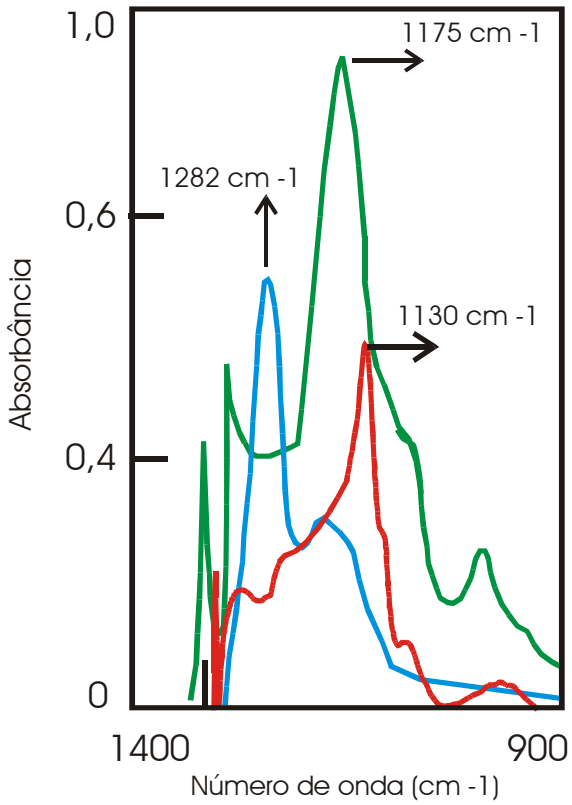


Figura 27 - Espectros de absorção infravermelho mostrando a evolução da agregação do nitrogênio no diamante com os seus respectivos picos característicos, sendo que as cores de diagramas indicam, o tipo do espectro: vermelho (Ib 1130 cm $^{-1}$), azul (IaA 1282cm $^{-1}$) e verde (IaB 1175cm $^{-1}$).

6. 6. 3. Os efeitos da temperatura, tempo de residência mantélica e a concentração de nitrogênio.

O interesse de pesquisar a influência dos três fatores, é porque permite obter dados muito importantes a respeito da cristalização do diamante. É utilizada a equação de Arrhenius ($K = A \cdot e^{-E/RT}$) com equação de segunda ordem de agregação de nitrogênio ($Kt = 1/C - 1/Co$) através da constante de segunda ordem (K). A equação final é obtida utilizando a temperatura em graus celso (^oC).

$$T\ (^oC) = - E/R \cdot (\ln (Co/C) - 1)/ (Co. t. A))^{-1} - 273,15$$

Essas variáveis estão e especificadas nas equações 1 e 2, que correspondem as proporções referentes aos defeitos do nitrogênio, temperatura e tempo de residência mantélica e concentração de nitrogênio. Esses dados podem auxiliar na determinação de idades dos diamantes, sendo que esse método é utilizado somente quando se conhece a história mantélica ou idades através de outras técnicas.

Os experimentos de Taylor et al. (1990), mostraram uma série de isotermas da conversão de defeito A para defeito B em função da concentração de nitrogênio Figura 28. Os autores usaram diamantes com a concentração de nitrogênio variando de 0 – 1250 ppm, com o tempo de residência mantélica por períodos de 3,2 Ga, 1,6 Ga e 0,4 Ga. Sendo que os períodos de 3,2 e 0,4 Ga, idades dos diamantes peridotíticos da mina de Finsch, da República da África do Sul, determinados pelo (RICHARDSON et al. 1984) e dos diamantes eclogíticos da mina de Argyle na Austrália, determinados por (RICHARDSON, 1986) respectivamente.

Usando a equação 1 que mostra um diamante após de 3.2 Ga, submetido a uma temperatura de residência mantélica de aproximadamente de 1100 ^oC, com a concentração de nitrogênio de aproximadamente de 1000 ppm, este alcançaria uma conversão de quase 50% de centros A para centros B. Entretanto, se fosse a mesma temperatura, mas com a concentração de nitrogênio em aproximadamente de 200 ppm, somente 10% de centro A se converteria em centro B, após o período de 3.2Ga. As figuras mostram que diamantes com um longo período de residência no manto superior, a extensão de agregação de nitrogênio mostrou ser sensível às temperaturas mais elevadas (1050 – 1300 ^oC). Esses resultados foram também encontrados nos experimentos de Evans e Harris, (1989). Outra informação de extrema valia, que foi observado através dos diagramas das (Figura 28, 1, 2 e 3) e que a temperaturas abaixo de 1050 ^oC, não ocorre nenhuma conversão significativa ou nenhum, centros A agrega para formar centros B, independentemente do período geológico, entretanto as temperaturas superiores, a conversão é quase completa após algumas poucas centenas de

milhões de anos. Com o aumento da temperatura, as linhas mudam de forma linear para logarítmica, o que está de acordo com a equação de Arrhenius, a temperaturas elevadas.

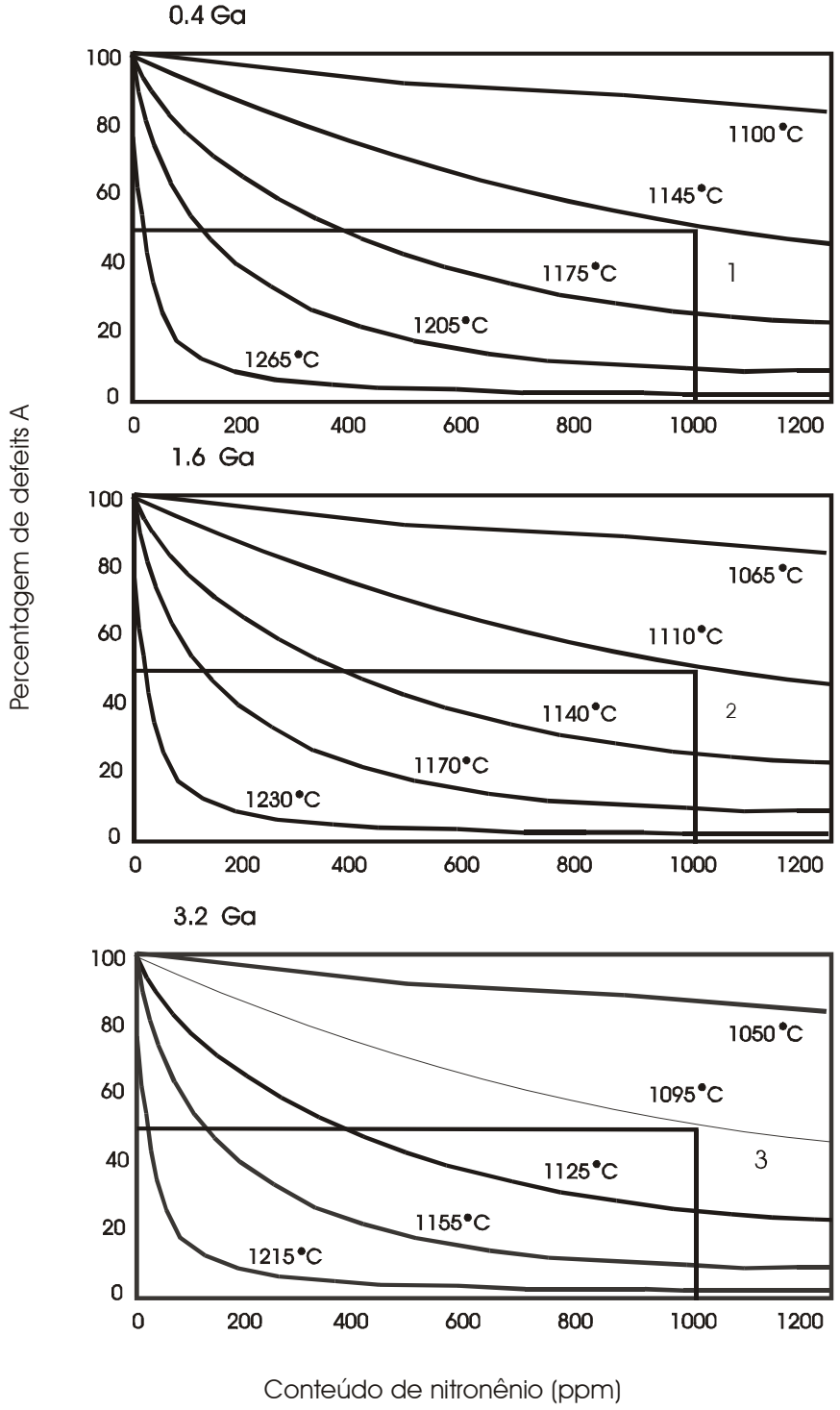


Figura 28 - Modelo cinético da agregação do defeito A para defeito B, apresentados em uma série de isotermas em gráficos de percentagem de defeitos A contra a concentração de Nitrogênio para tempos de residência no manto de 400 Ma (1), 1600 Ma (2) e 3200 Ma (3). Para atingir conversões similares a t_{RM} = 3200 Ma, a temperatura deve ser 15 ^{o} C maior para t_{RM} = 1600 e 50 C para t_{RM} = 400 Ma (TAYLOR ET al. 1990). t_{RM} (tempo de residência mantélica).

6. 6. 4. Picos secundários no infravermelho

O nitrogênio é a impureza que ocorre com maior freqüência no diamante, além deste elemento, o hidrogênio, é a segunda impureza mais comum. Mas poucos estudos são feitos sobre o hidrogênio. No espectro de infravermelho, os picos devidos á este elemento é detectado principalmente em 3107 e 1405 cm $^{-1}$ (KIFLAWI et al. 1996), tendo outros picos que geralmente aparecem na zona de 3 phonon nos seguintes números de ondas: 3236 cm $^{-1}$, 3098, 2826 e 2928 cm $^{-1}$, estes picos são muito comuns nos diamantes do tipo Ia e raramente presentes nos diamantes tipo II. As investigações de Woods e Collins (1983) atribuíram a ligação do hidrogênio à vibração do grupo vinilideno ($C=CH_2$). Entre os estudos mais detalhados do pico 3107 cm $^{-1}$, foi observado um pico aos 3098 cm $^{-1}$, com pequena intensidade correspondendo 1,4% do pico 3107 cm $^{-1}$ (WOODS e COLLINS, 1983). A presença destes dois picos foi relacionada, com as respectivas intensidades e está ligada à distribuição de massa dos átomos de carbono (^{12}C e ^{13}C), sendo que o pico à 3107 cm -1 está relacionado à ligação ^{12}CH e o pico a 3098 cm $^{-1}$ relacionado a ^{13}CH respectivamente. Diamantes com teor de impurezas de hidrogênio, permitem determinar a paragênese do diamante, esta constitui em duas suítes distintas denominadas peridotítica (ultramáfica) e eclogítica (máfica). Olivina, enstatita, diopsídio, cromiopiropo, magnésiocromita e ilmenitas magnesianas são os principais constituintes do grupo peridotítico, enquanto que onfacita, piropo-almandina, ferrocromita, rutilo, coríndon, coesita e ilmenita entre outros, constituem as principais fases do grupo eclogítico. Alguns testes que foram realizados mostraram que é possível determinar a composição isotópica do carbono através do espectro de absorção infravermelho, mas isso é possível somente com diamantes que contém na sua estrutura cristalina concentração significativa de hidrogênio. E as amostras devem ser lapidadas com duas superfícies planas e paralelas, sendo que as medidas devem ser feitas com uma resolução pelo menos de 0,5 cm $^{-1}$, para ter os picos de 3107 e 3098 cm $^{-1}$, bem definidos. A vantagem da análise de infravermelha é de ser uma técnica não destrutiva, evitando os métodos que são tradicionalmente realizados, para a determinação de composição isotópica do carbono.

O espectro infravermelho dos diamantes do tipo I apresenta geralmente os picos 2848 - 2928 cm $^{-1}$, e as suas intensidades de absorção varia dependendo da concentração de H. Esses picos são atribuídos a presença do radical metil (CH_3) no número de onda entre 2848 a 2850 cm -1 e o grupo metileno (CH_2) entre número de onda 2917 a 2926 cm -1 (ROEGES 1994).

6 .6. 5. Interpretação dos espectros de infravermelho das amostradas estudadas

Os espectros de infravermelho foram obtidos em unidade de absorbância, por número de onda no intervalo de 4000 cm $^{-1}$ a 400 cm $^{-1}$. Este intervalo é dividido em três zonas Figura 29: *phonon* 3 ou região de hidrogênio (4000 a 3000 cm $^{-1}$); *phonon* 2 região da estrutura do carbono (2800 a 1500 cm $^{-1}$) e *phonon* 1 ou região de nitrogênio (1500 a 400 cm $^{-1}$). A intensidade de absorbância depende da concentração das impurezas presentes na estrutura cristalina do diamante. Os ruídos dos espectros medidos foram removidos automaticamente através da operação de subtração com o espectro de absorção infravermelho do background Figura 30.

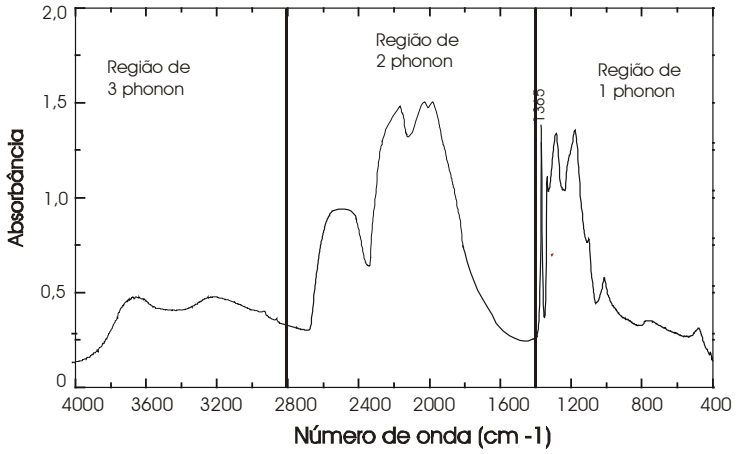


Figura 29 - Espectro de absorção de infravermelho do diamante, com as suas regiões de absorção (MENDELSSOHN e MILLEDGE, 1995).

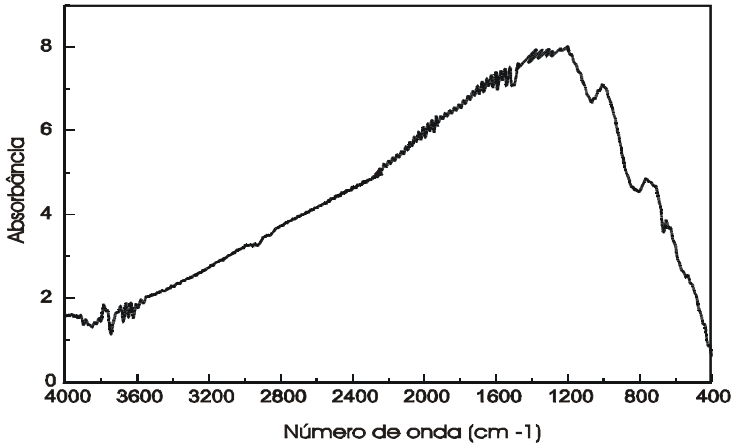


Figura 30 **-** Espectro de absorção infravermelho do background, apenas com o Kbr.

As porcentagens de agregação de nitrogênio IaA e IaB foram calculadas segundo os critérios estabelecidos por Mendelssohn e Milledge (1995b) , apêndice 6. A normalização de cada espectro foi feita medindo a estrutura de carbono no número de onda (1974 cm $^{-1}$) e outros picos secundários 1100 cm $^{-1}$, 809 cm $^{-1}$ e 680 cm $^{-1}$ (Figura 31). Os mesmos autores classificaram os diamantes em relação ao pico de plaquetas em: R=0 (sem plaqueta), R=1 (plaqueta menor) e R=2 (plaqueta maior). A classificação que também foi utilizada para discriminação dos diamantes estudados.

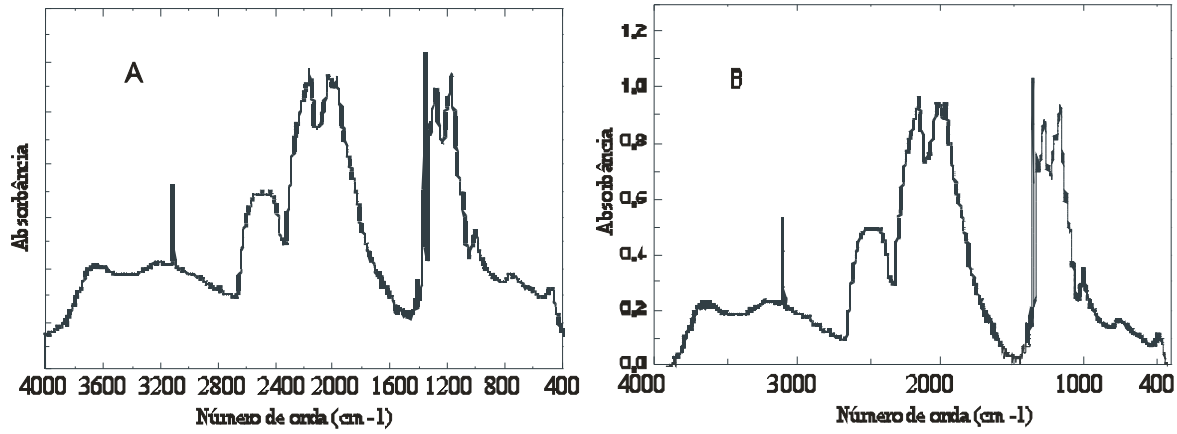


Figura 31- Exemplo de tratamento do espectro infravermelho para amostra de diamante: **a**) O espectro obtido do equipamento **b**) Espectro após o cálculo da linha base (corrigido) tendo a estrutura do carbono (1974 cm $^{-1}$) e outros picos 1100 cm $^{-1}$, 809 cm $^{-1}$ e 680 cm $^{-1}$.

Para comparar os diamantes examinados, foram analisados os espectros de infravermelho nas regiões de 3 *phonon* e 1 *phonon*, como mostra a seguir Figura 32. A região de 2 *phonon* não foi utilizada para a discriminação dos diamantes estudados, porque apenas corresponde a absorção intrínseca ao retículo cristalino do diamante (ligação C-C).

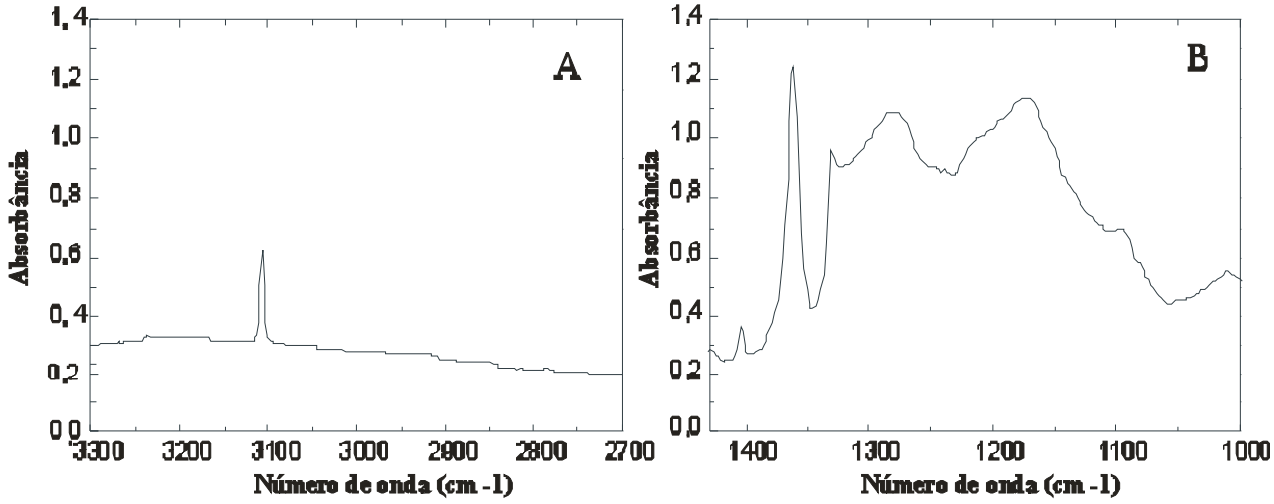


Figura 32 – Representação das duas regiões do espectro de infravermelho que foram utilizadas para a discriminação dos diamantes: **A**) região de 3 *phonon* ou região do hidrogênio **B**) região de um *phonon* ou região de nitrogênio.

6. 6. 5. 1. Classificação infravermelha dos diamantes de Juína (MT)

Na província kimberlítica de Juína (MT) foram analisados 160 amostras de diamantes usando espectroscopia de infravermelha. Os espectros de absorção obtidos revelaram uma distribuição dos diamantes nas seguintes porcentagens: aproximadamente 15% dos diamantes representam os (tipo IIa), 20% do tipo IaB e 65% de diamantes do tipo IaAB. Neste último, nota-se que 18% dos diamantes possuem alto estado de agregação de nitrogênio (> 85%),e em muitos casos chegam alcançar o valor de 98% de estado de agregação do nitrogênio, tornando assim, esses diamantes quase 100% tipo IaB.

Nota-se que diamantes da coloração marrom apresentam feições de deformação plástica que por meio de espectro absorção infravermelho pode ser observado pela forte distorção na região entre (4000 – 3600 cm $^{-1}$). Entretanto, às vezes, ocorrem nos diamantes incolores, mas, com baixa intensidade.

A outra característica relevante nesses diamantes é uma quantidade expressiva de diamantes com baixa concentração de nitrogênio (quase tipo IIa) mas, quando bem caracterizados constata-se que são realmente diamantes do tipo IaB ou IaAB com alto estado de agregação de nitrogênio. Na literatura, muitos autores classificam esses diamantes como diamantes do tipo IIa, o que explicaria a elevada porcentagem acima de 50% dos diamantes tipo IIa em Juína, publicados em trabalhos de Hutchison (1997), Kaminsky et al (2001) e Araújo (2002).

A maioria de diamante do tipo IaB e IaAB desta província, não exibem o pico de plaquetas relacionado a número de onda (~1365 cm $^{-1}$), causado (geralmente) durante a transformação do defeito IaA para o defeito IaB.

Vale ressaltar essa expressiva porcentagem de diamantes com plaqueta degradada (reduzida de intensidade de absorção). Isto sugere que durante um determinado período, antes de ser trazido à superfície através de kimberlitos, teria ocorrido um ou mais de um evento, que poderia ser a principal causa da destruição de plaqueta desses diamantes, sendo portanto, o mesmo evento que provavelmente seria responsável na predominância de diamantes com textura de deformação plástica. Embora a causa de diamante com “plaquetas” degradadas é ainda muito discutida, podemos dizer que altas temperaturas, combinada com tensão de cisalhamento, poderiam ser fatores muito importantes para provocar a degradação Woods (1986)**.** Como mostram os histogramas de intervalo de freqüência das plaquetas e do tipo de agregação do nitrogênio, os diamantes sem plaquetas ou R = 0 representam a maior porcentagem de freqüência Figuras 33 e 34.

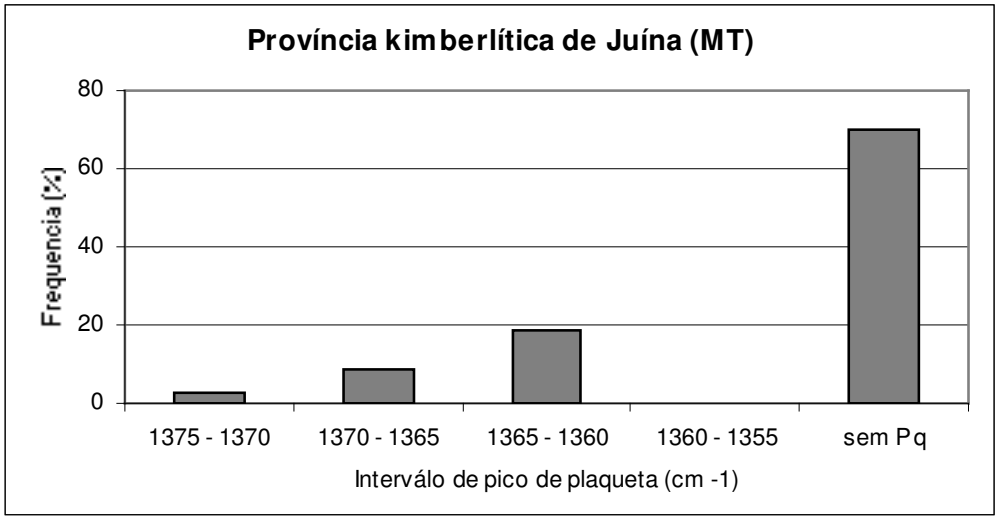


Figura 33 - Histograma de intervalo dos picos de plaquetas dos diamantes estudados da província kimberlítica de Juína (MT).

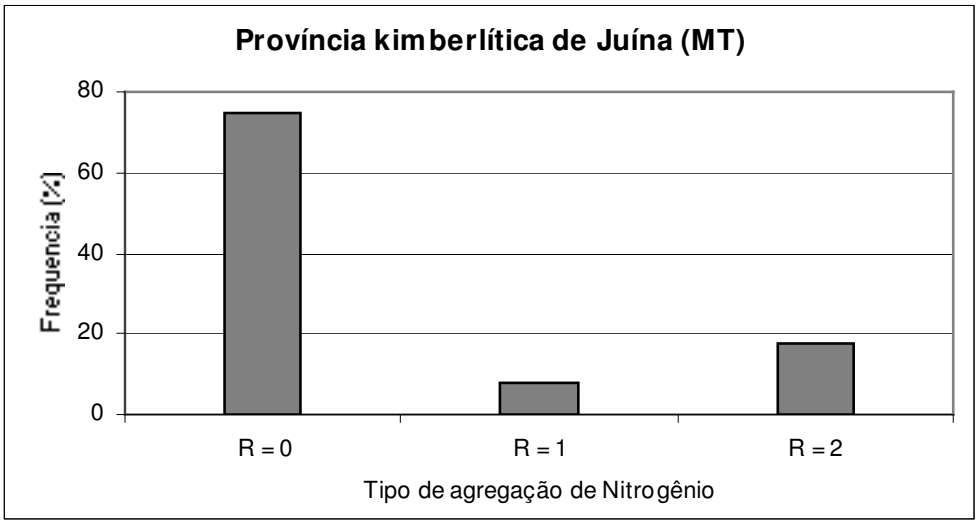
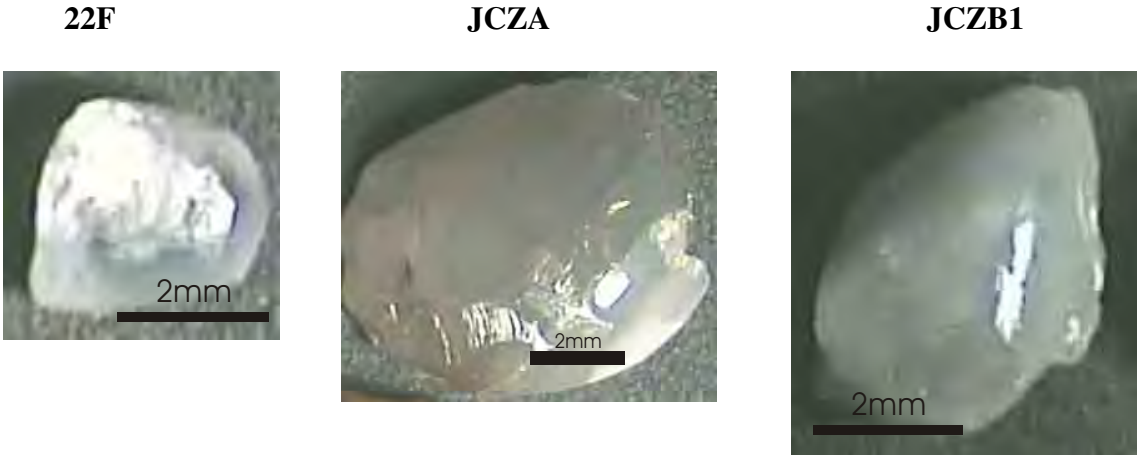


Figura 34 - Histograma mostrando o tipo de agregação de nitrogênio dos diamantes estudados da província kimberlítica de Juína (MT).

Os diamantes regulares com defeito B em Juína (MT), não foram submetidos ao evento que provocou a degradação das plaquetas, evidência que sugere um longo período calmo da história mantélica em temperatura relativamente elevada. Nos diamantes estudados dos tipos IaAB e IaB, observa-se freqüentemente o pico de absorção nos números de ondas (3107 e 1405 cm^{-1}), o defeito atribuído à presença de vibração da ligação de C-H. Já nas

amostras de diamantes do tipo IIa não foram observados esses picos, porém os diamantes, que na região de um fônon exibiram baixa concentração de nitrogênio, não ocorre também os picos de absorção devido a presença de hidrogênio. Isto mostra que o elemento H está associado a diamantes que possuem alta ou média concentração de nitrogênio. Em apenas duas amostras com alta concentração de nitrogênio não foi verificado o pico de absorção, devido ao hidrogênio.

Nas 160 amostras de diamantes, 52% das amostras apresentam o pico de hidrogênio e, para melhor discriminá-las, dividimos em três níveis de intensidade de absorção: intensidade alta, intensidade média e intensidade baixa. Entretanto, nessa província, estão distribuídos da seguinte forma: 26,26% representam intensidade alta; 13, 17 % intensidade média e 13,17 % com intensidade baixa. Vale ressaltar que as pedras que apresentam o pico absorção (3107 cm $^{-1}$ e 1405 cm $^{-1}$) de hidrogênio com intensidade alta, possuem uma cor cinza e às vezes leitosa Fotografia 2 e Figura 35. A outra característica desses diamantes, ocorre esporadicamente nas amostras que possuem o pico de intensidade alta de hidrogênio (3107 cm $^{-1}$), o radical metil (C-CH_3) e grupo do metileno (C-CH_2) perfazendo um total de 12% das amostras estudadas.



Fotografia 2. Diamantes de Juína apresentando a variação da coloração cinza: amostra 22f cinza clara; JCZA cinza média e JCZB1 cinza intensa.

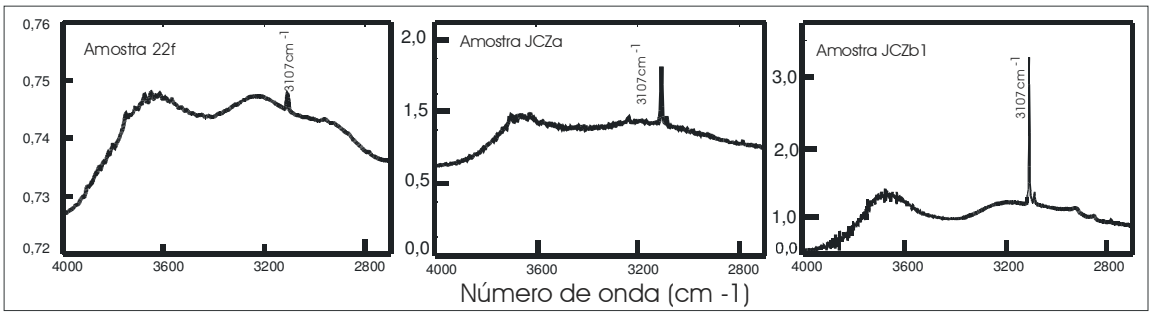


Figura 35 - Espectros de absorção infravermelho na região de 3 phonon, mostrando a influência do H na tonalidade da cor cinza. Amostra 22f cinza clara, amostra Jcza cinza, Jczb1 cinza intensa.

As amostras, que na sua classificação se enquadram em 100% tipo IaB, representam uma porcentagem de 20% dos diamantes estudados da província kimberlítica de Juína (MT), nos quais metade desses diamantes é do tipo IaB sem pico de plaquetas, e apresenta na região de um *phonon* o pico de absorção adicional. Evidência que permite sugerir que esses diamantes em um determinado tempo geológico, eram diamantes IaB regular, contendo o pico de plaqueta normal. Eventualmente teriam sido submetidos à temperatura elevada causando a destruição das plaquetas e transformando em deslocação de *loops*. Sendo que 7,5 % dessas amostras do tipo IaB a linha horizontal do espectro entre 1310 a 1230 cm $^{-1}$, possui a intensidade relativa de absorção inferior ao pico de 1100 cm $^{-1}$ não contém este componente adicional, sugerindo assim somente a contribuição do defeito IaB (BOYD et al. 1995). Já alguns autores como Van Tendelo et al. (1990) interpretaram que esses diamantes possuem baixa concentração de deslocação de *loops* junto com a distribuição uniforme de *voidites*. A deslocação de *loops* é muito comum em diamantes que possuem *voidites*, e que tiveram a sua formação simultaneamente durante a transformação de plaquetas Woods et al. (1993). E o restante de 2,5% desses diamantes com agregação de nitrogênio 100% IaB, exibe o pico de plaqueta. São apresentados alguns espectros de absorção infravermelha, típicos da província kimberlítica de Juína, mostrando na região de 1 *phonon* Figura 36 mostrando o estado de agregação de nitrogênio e na região de 3 *phonon* apresenta a intensidade dos picos de hidrogênio Figura 37.

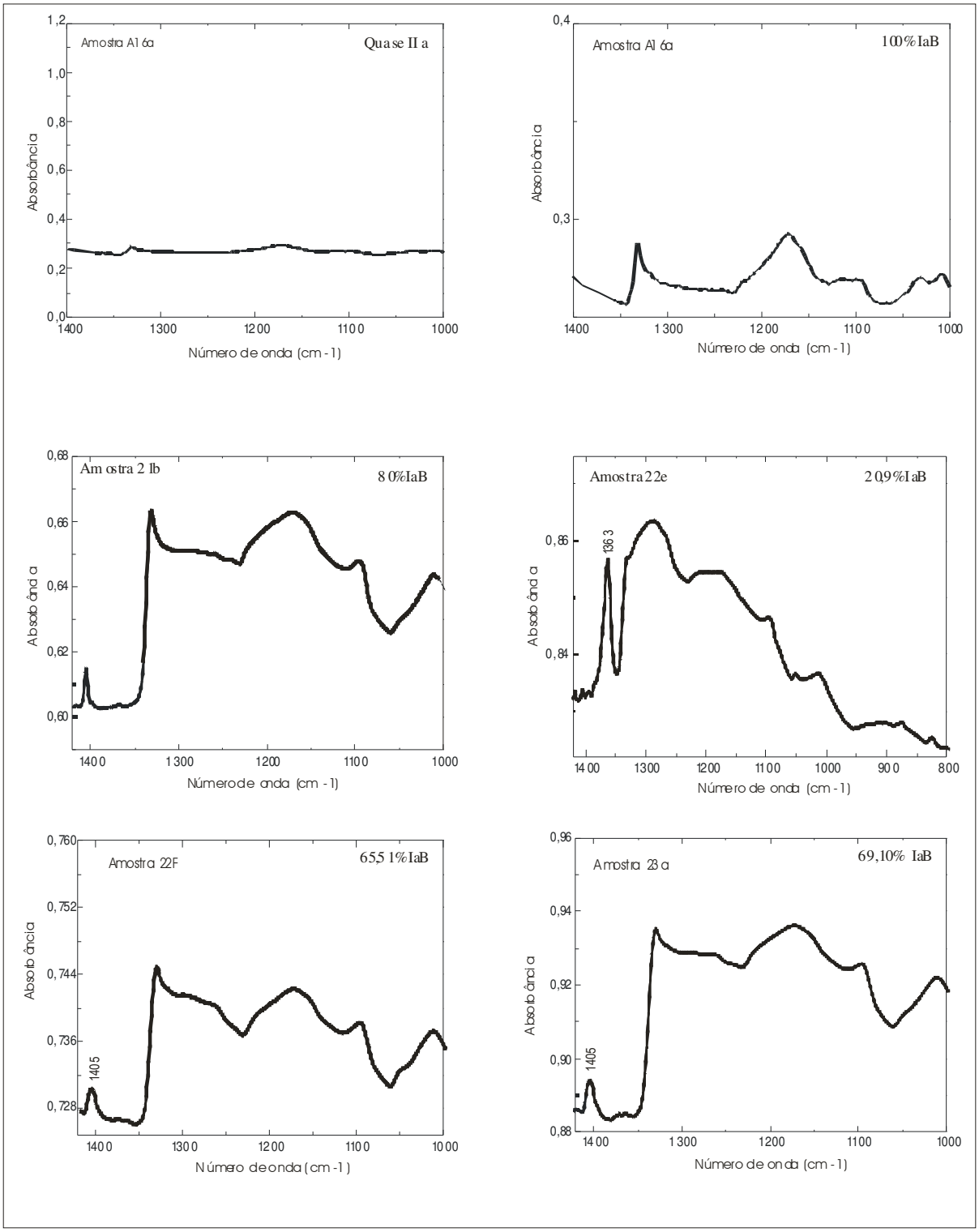
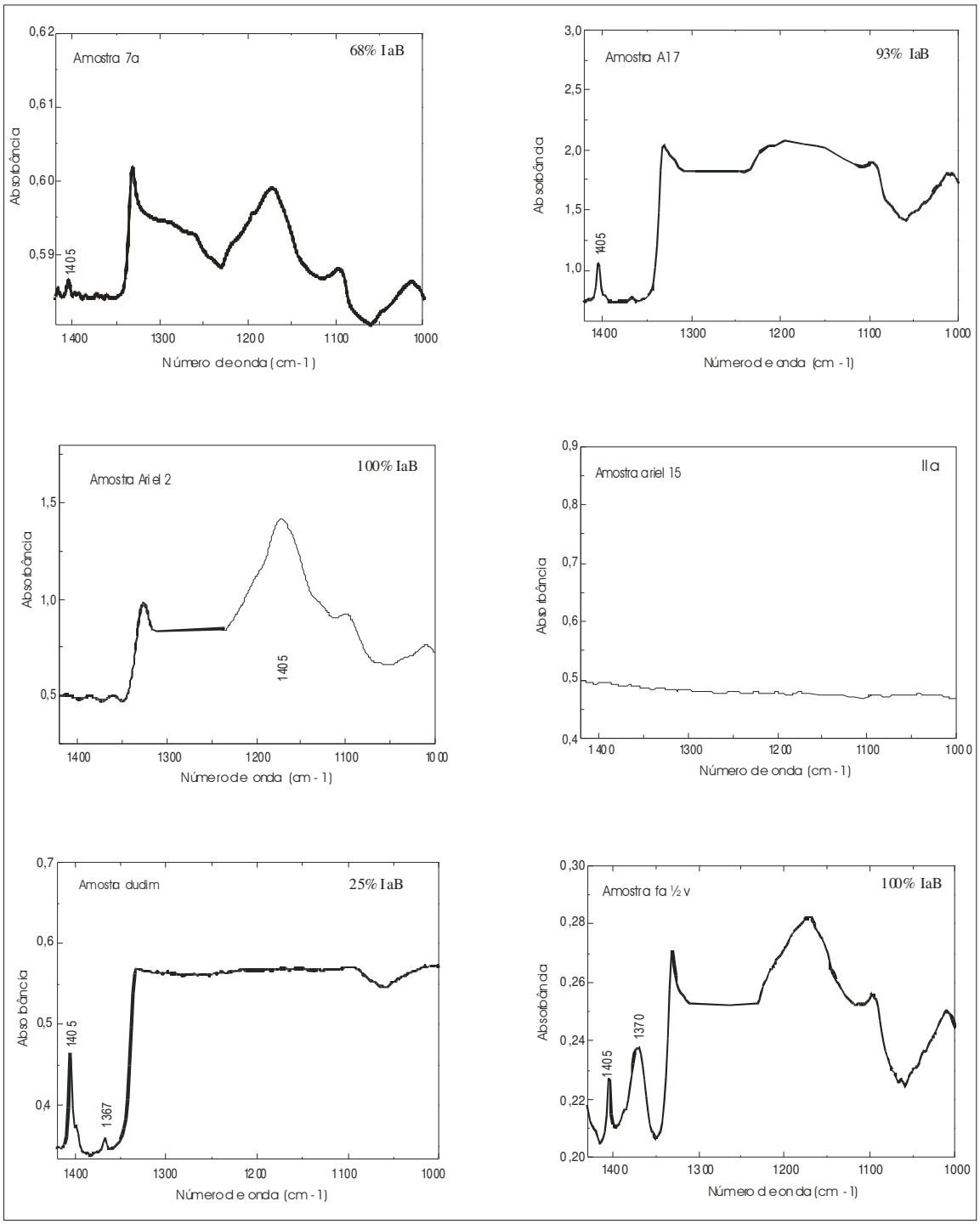
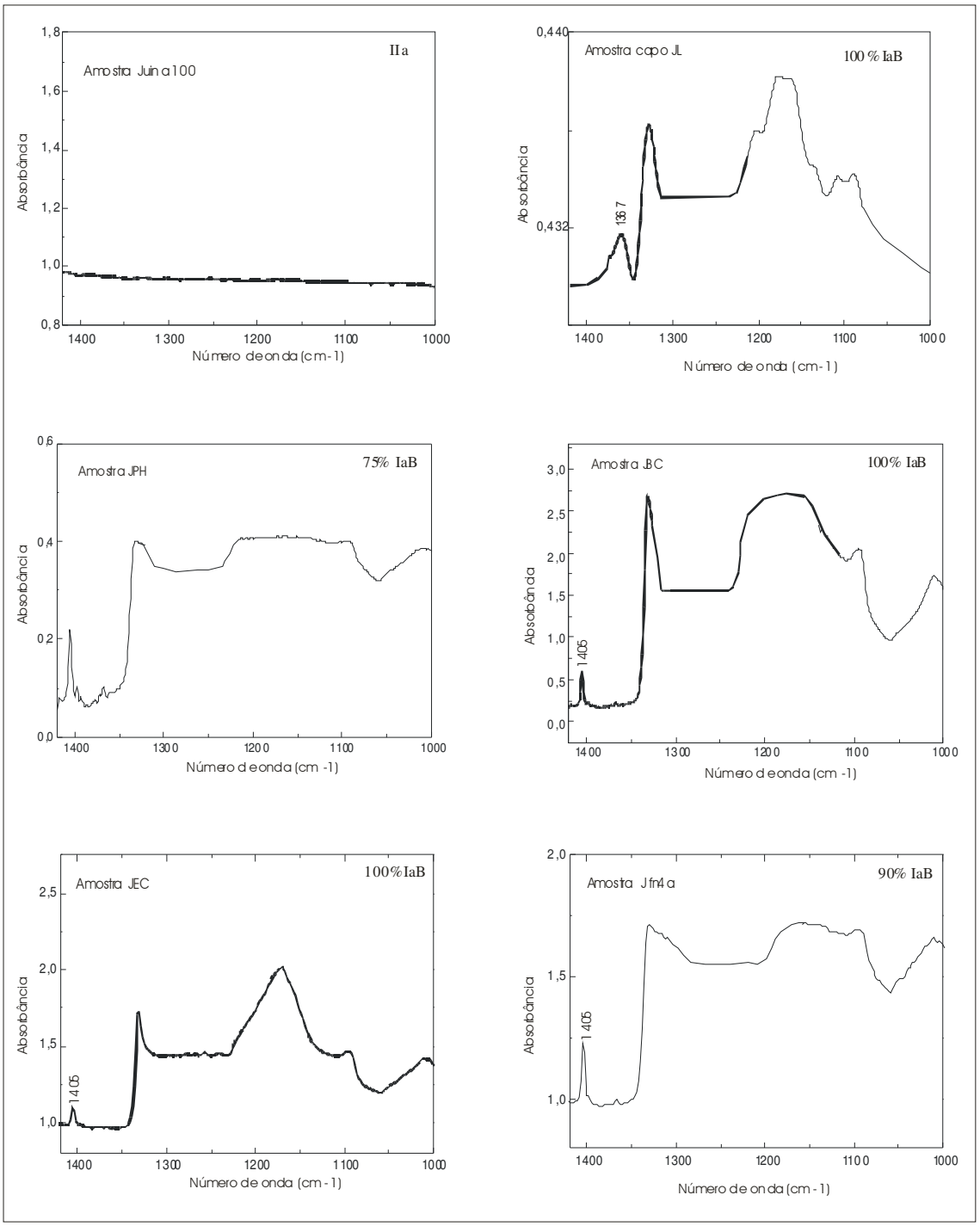


Figura 36: Espectros de absorção infravermelho dos diamantes da província kimberlítica de Juína (MT). O cálculo do compontente A e B pelo método de Mendelson e Milledge (1995b). No canto superior de cada espectro estão indicadas a amostra e a porcentagem de agregação de nitrogênio no defeito B.



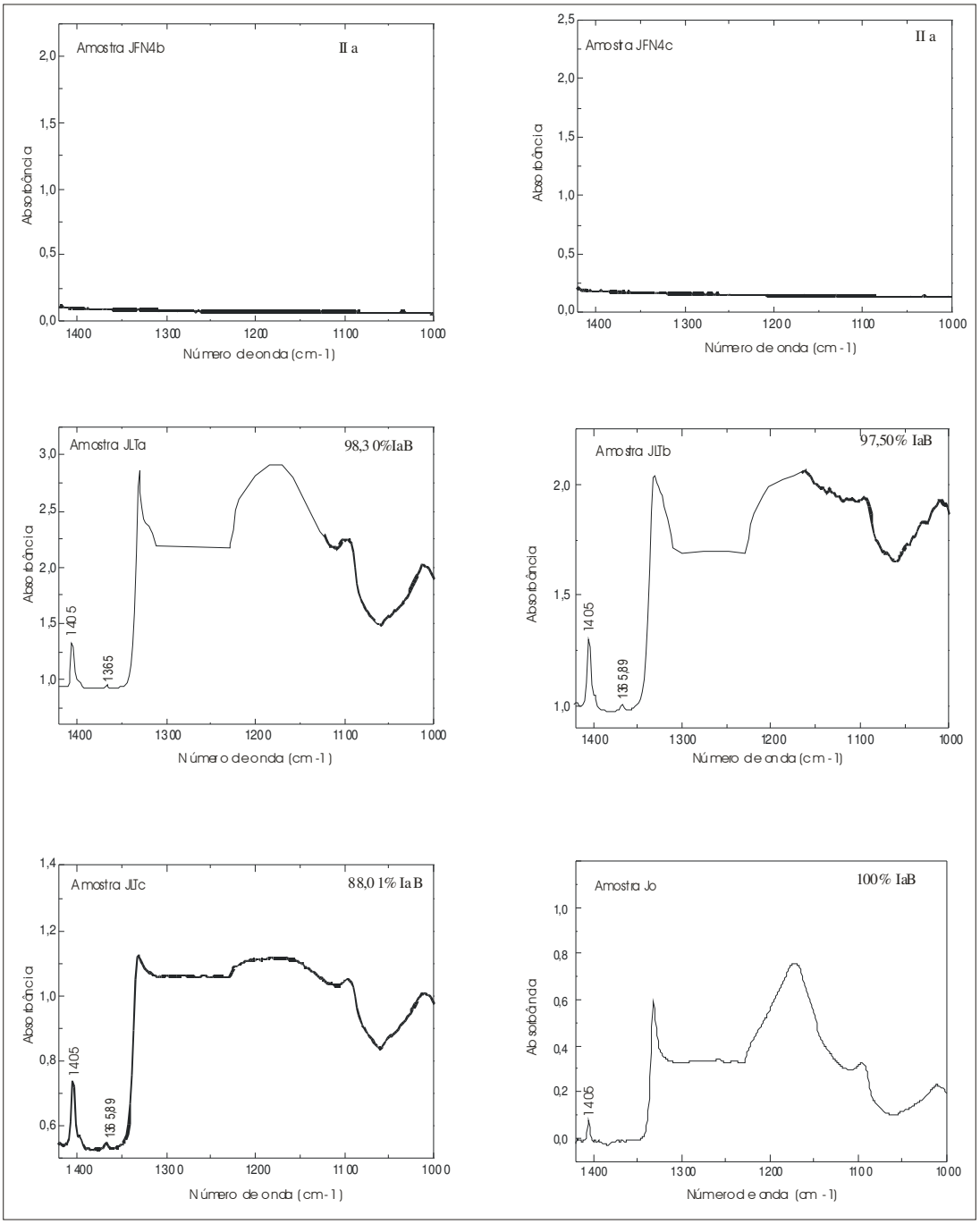
Continuação

Figura 36: Espectros de absorção infravermelho dos diamantes da província kimberlítica de Juína (MT). O cálculo do compontente A e B pelo método de Mendelson e Milledge (1995b). No canto superior de cada espectro estão indicadas a amostra e a porcentagem de agregação de nitrogênio no defeito B.



Continuação

Figura 36: Espectros de absorção infravermelho dos diamantes da província kimberlítica de Juína (MT). O cálculo do compontente A e B pelo método de Mendelson e Milledge (1995b). No canto superior de cada espectro estão indicadas a amostra e a porcentagem de agregação de nitrogênio no defeito B.



Continuação

Figura 36: Espectros de absorção infravermelho dos diamantes da província kimberlítica de Juína (MT). O cálculo do compontente A e B pelo método de Mendelson e Milledge (1995b). No canto superior de cada espectro estão indicadas a amostra e a porcentagem de agregação de nitrogênio no defeito B.

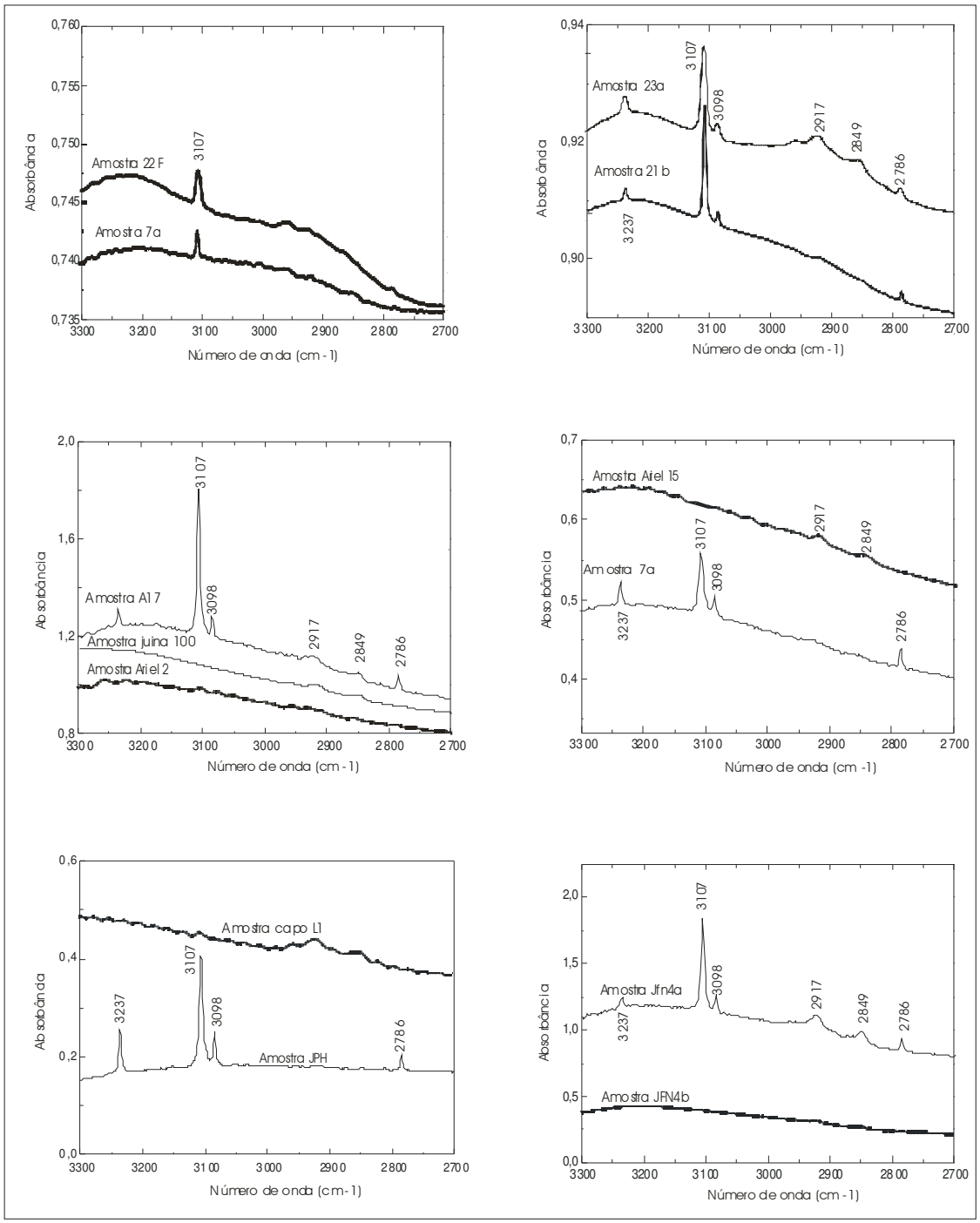
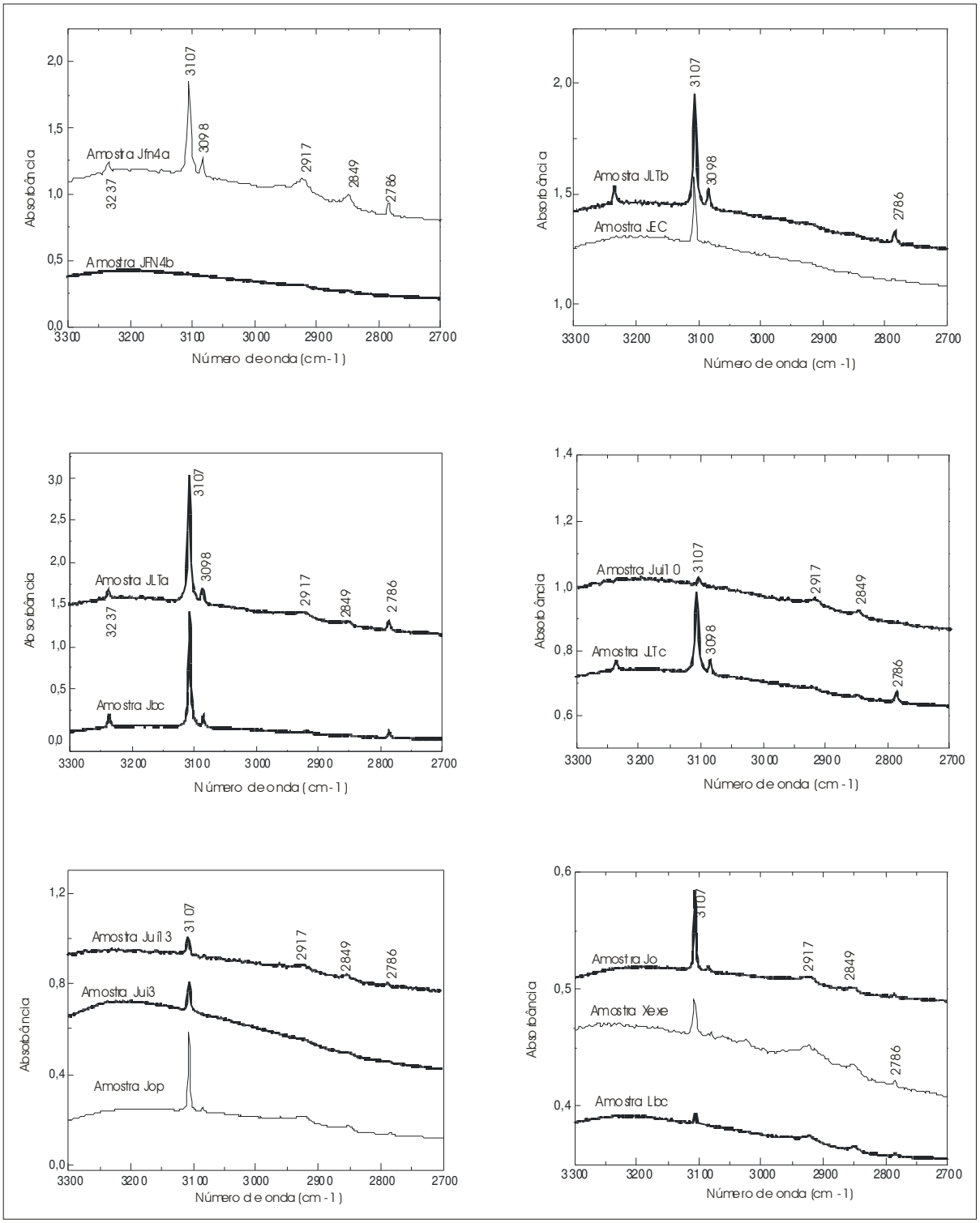


Figura 37**:** Espectros de absorção infravermelho na região de 3 phonon, dos diamantes da província kimberlítica de Juína (MT). Sobre o espectro está a identificação de cada amostra.



Continuação

Figura 37**:** Espectros de absorção infravermelho na região de 3 phonon, dos diamantes da província kimberlítica de Juína (MT). . Sobre o espectro está a identificação de cada amostra.

6. 6. 5. 2. Classificação infravermelha dos diamantes de Cacoal (RO) e Espigão D´oeste (RO).

Os distritos diamantíferos de Espigão D´oeste e o de Cacoal, ambos localizados no Estado de Rondônia, estão separados numa distância de aproximadamente 80 km.

Neste trabalho, para análise de infravermelho, foram analisados 64 diamantes do Espigão D´oeste e 20 diamantes de Cacoal.

Os espectros de absorção infravermelho de diamantes do Espigão D´oeste e Cacoal revelaram que esses diamantes são todos classificados como do tipo IaAB. Nos diamantes de Cacoal cerca de 70% exibem os picos dos defeitos IaA (1282 cm^{-1}) e IaB (1174 cm^{-1}) ,pouco definidos no espectro, parecendo muitas vezes como uma única banda (pico). Mas, estes picos são largos e têm geralmente a mesma intensidade de absorbância no (eixo Y), enquanto que nos diamantes do Espigão D´oeste, essa característica ocorre em apenas 43,75 % dos diamantes.

Não foram observados diamantes com plaquetas degradadas nos dois distritos, sugerindo que esses diamantes estiveram a uma temperatura relativamente inferior aos diamantes de Juína (MT). Embora os distritos diamantíferos de Cacoal e Espigão D´oeste estão próximos da província kimberlítica de Juína (MT) exibem características infravermelha muito diferentes. Evidência que sugere uma heterogeneidade lateral do manto, e diferentes profundidades de fontes primárias.

Uma das caraterística relevantes nos diamantes de Cacoal: quase 100% deles apresentaram uma alta concentração de nitrogênio e, os diamantes de Espigão D´oeste, 9,37% representaram a concentração média e 90,63% estão com alta concentração de nitrogênio. Quanto ao tipo de estado de agregação de nitrogênio, observa-se diferença entre os dois distritos. Como mostra os histogramas nas Figuras 38 e 39 os diamantes do distrito de Cacoal caíram todos no R = 2 enquanto que, os de Espigão D´oeste, 68,75 % correspondem a R =2 e o restante dos 31,25% em R =1. Quanto a posição do pico das plaquetas relacionada à temperatura de formação do diamante, os histogramas nas Figuras 40 e 41 mostram que nas duas áreas predominam diamantes com plaqueta no intervalo de (1370 – 1365 cm^{-1}). Em Cacoal no intervalo de (1365 – 1360 cm^{-1}) já no Espigão D´oeste, caí no intervalo (1375 – 1370 cm^{-1}), o que não é observado em Cacoal.

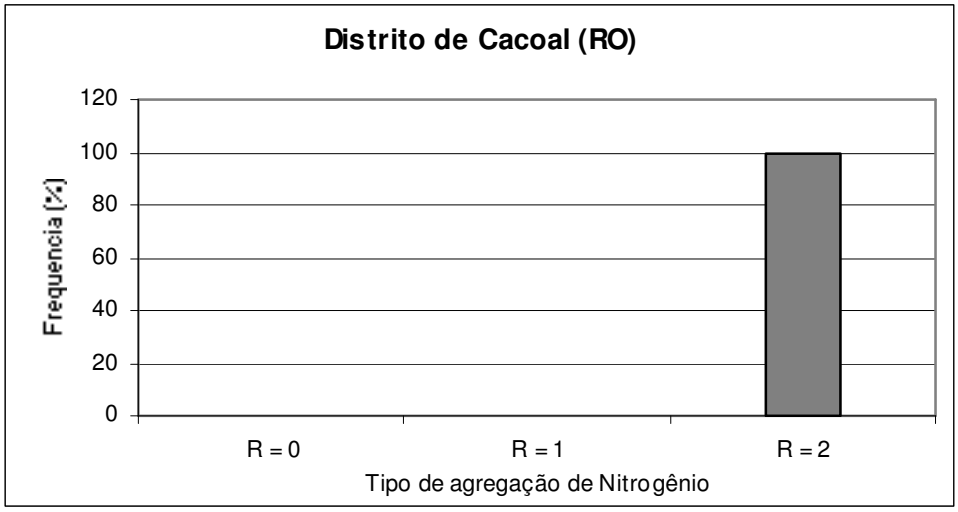


Figura 38 **-** Histograma mostrando o tipo de agregação dos diamantes do distrito de Cacoal (RO).

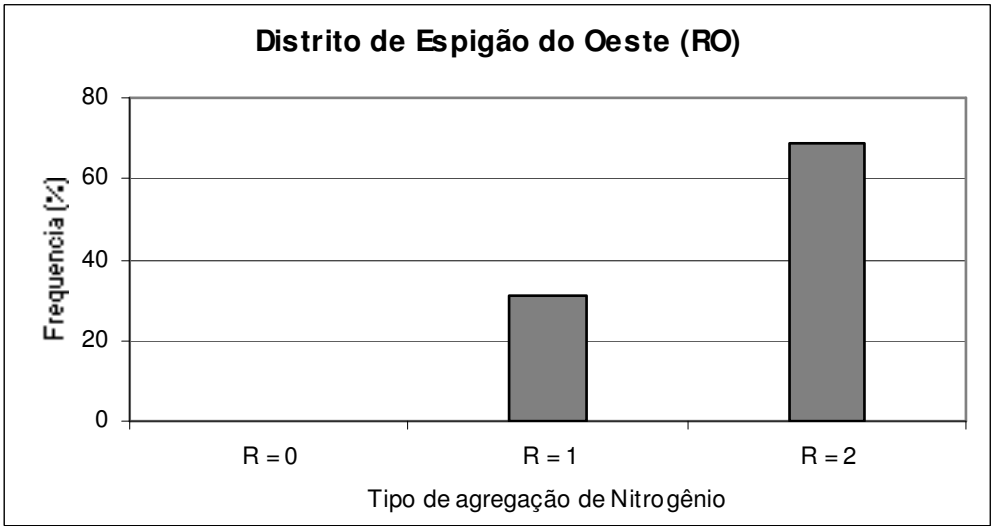


Figura 39 - Histograma mostrando o tipo de agregação dos diamantes do distrito do Espigão D´oeste (RO).

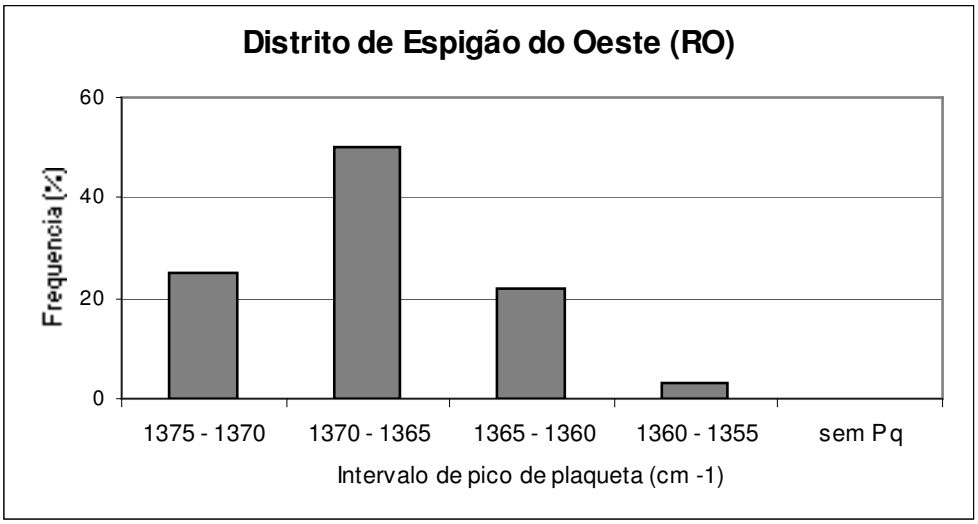


Figura 40 - Histograma de intervalo dos picos de plaquetas dos diamantes do distrito do Espigão D´oeste (RO)

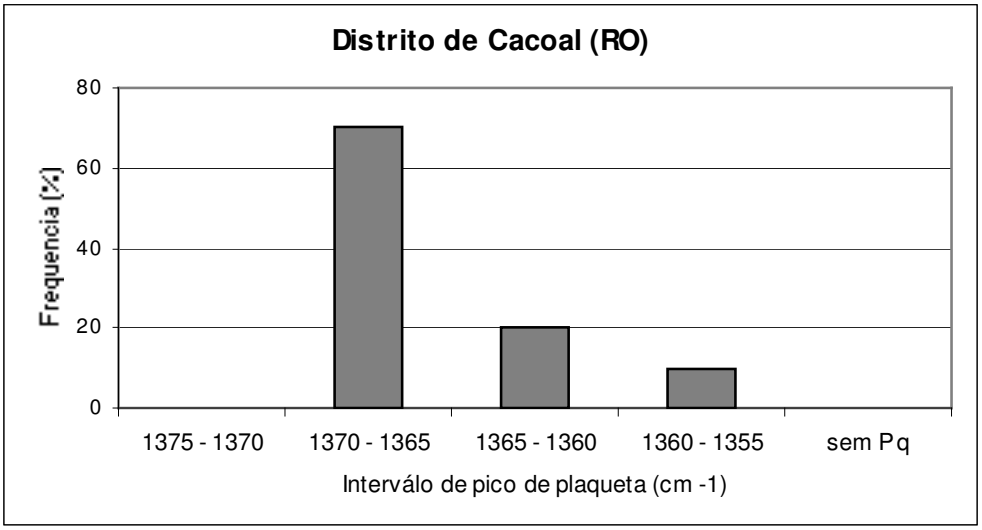


Figura 41 - Histograma de intervalo dos picos de plaquetas dos diamantes do distrito de Cacoal (RO).

Conforme os dados da Figura 40, os diamantes de Espigão D´oeste estão associados nas duas faixas de temperatura de cristalização (TAYLOR et al. 1990). Além das características marcantes já descritas, registra-se a presença de CO_3^{-2}, identificadas nos espectros de absorção infravermelho, caracterizado através do pico 1430 cm $^{-1}$. Este pico é muito comum nos diamantes do Cacoal, e foi constatada em 80% das amostras analisadas. O pico de absorção de pequena intensidade ao número de onda 1530 cm $^{-1}$ ocorre em 50 % das amostras do Espigão D´oeste.

Em Cacoal os espectros de diamantes com picos a 3107 e 1405 cm $^{-1}$, causados pelo hidrogênio, foram verificados com muita freqüência em 70% das amostras, distribuídos da seguinte forma: 10% com pico de intensidade média e 60% aparecem com picos de baixa intensidade, às vezes ocorrem picos de absorção do radical metil (C-CH_3) e metileno (C-CH_2) representando 30% das amostras.

Os espectros do Espigão D´oeste, revelaram que os picos de hidrogênio (3107 – 1405 cm $^{-1}$) estão presentes em 37% dos diamantes, sendo que neste total 6,25% corresponde a picos de intensidade média e 31,25 dos diamantes exibiram o pico de hidrogênio com baixa intensidade. Já em relação ao radical metil e metileno aparecem apenas em 25% das amostras.

Com o objetivo de ilustrar os tipos de espectros de absorção dos diamantes dos dois distritos estão apresentados os espectros de infravermelho de algumas amostras de diamantes analisados dos dois distritos Figuras 42, 43, 44 e 45, os espectros apresentados estão identificados no canto direito de cada diagrama, o nome e a porcentagem de estado de agregação do nitrogênio na forma do defeito B para região de 1 *phonon* e para a região de 3 *phonon* as ligações do carbono e hidrogênio (C-H).

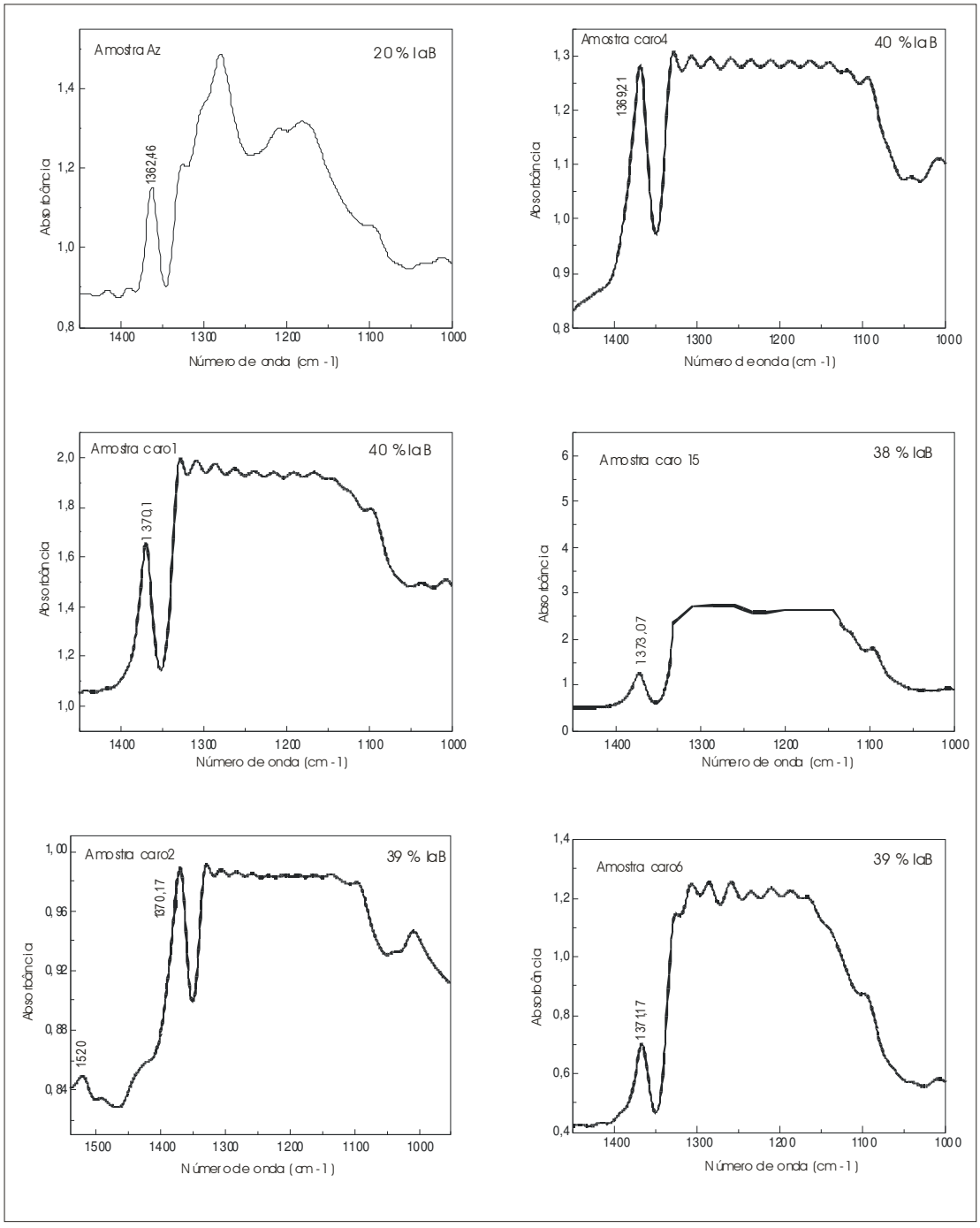
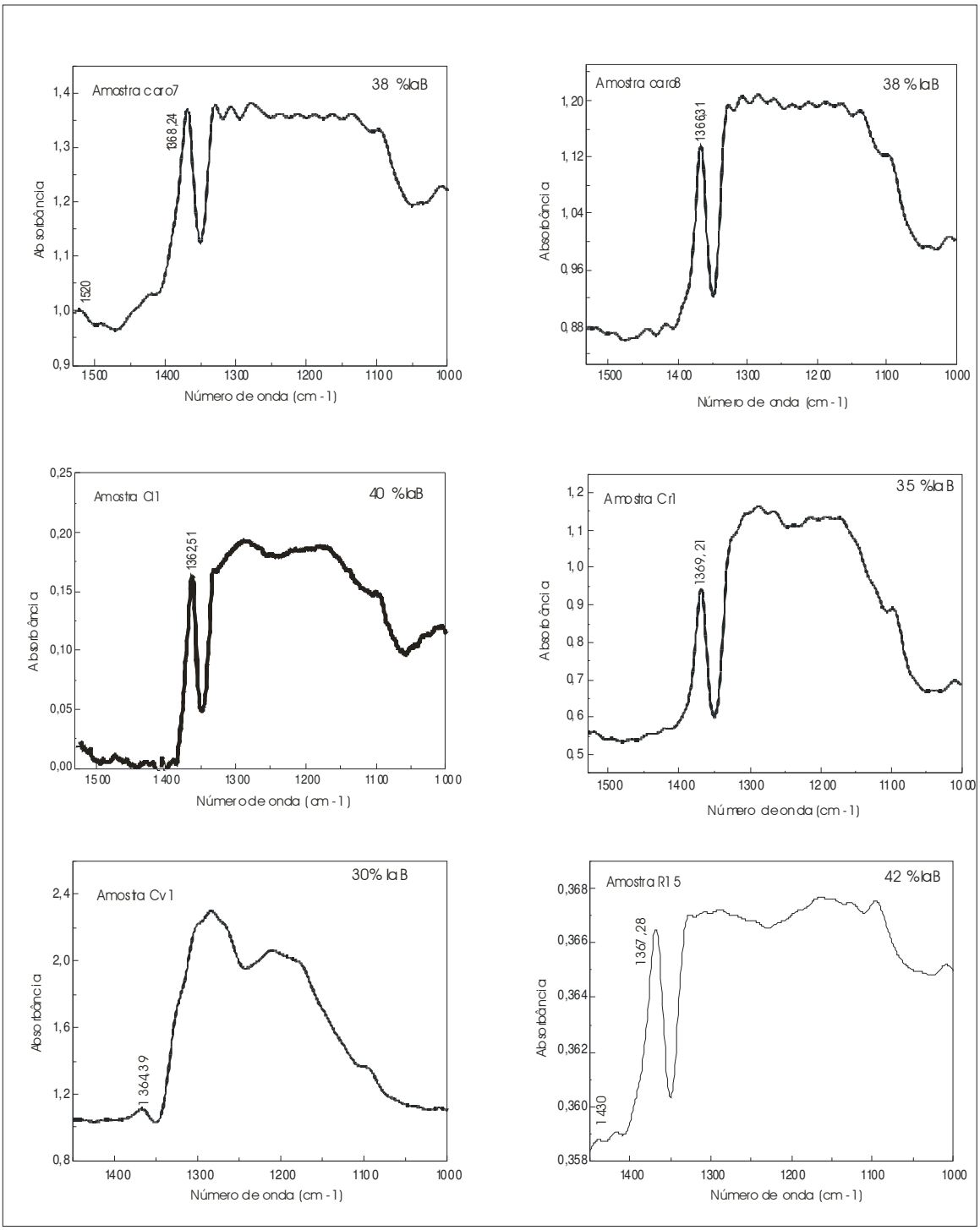
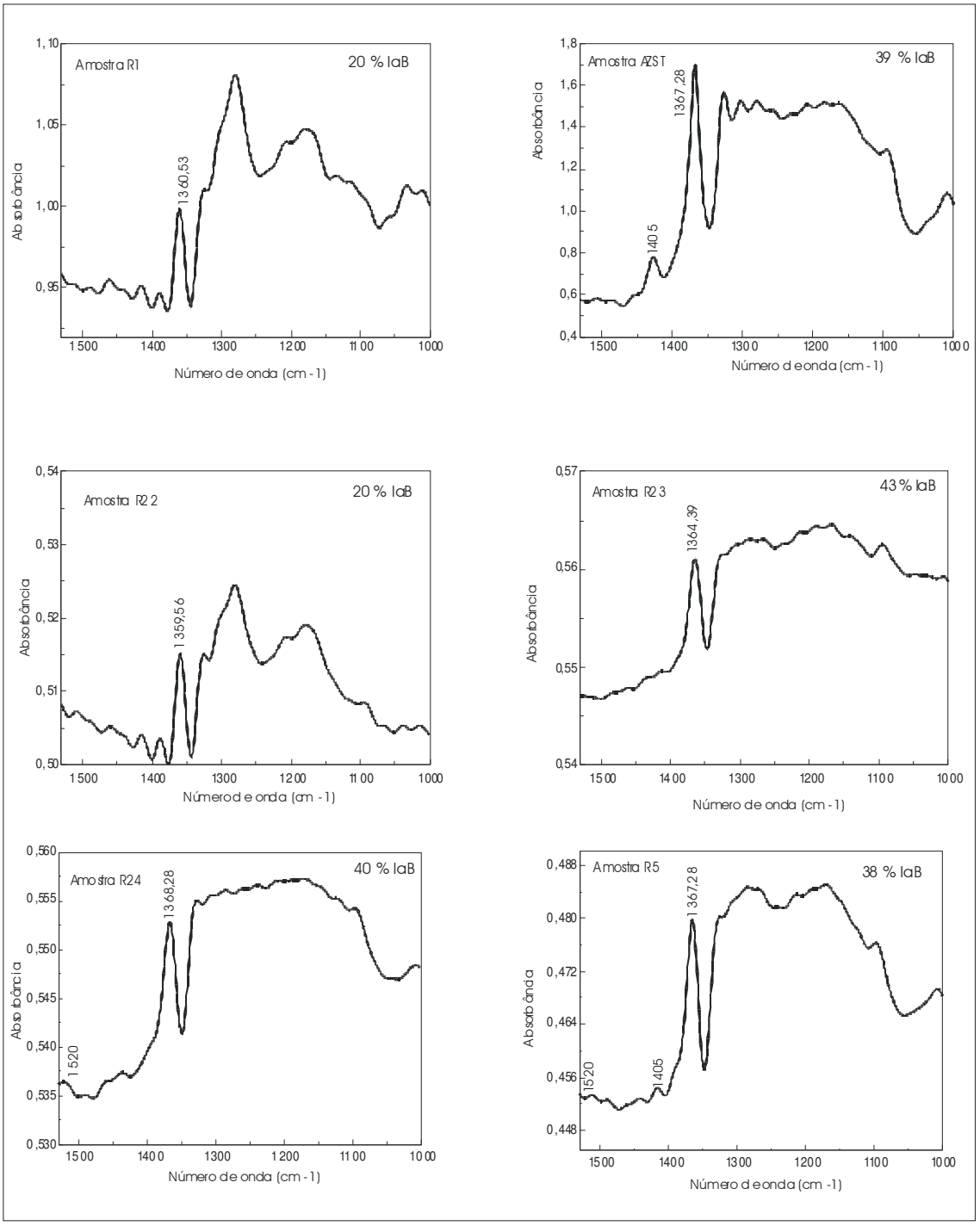


Figura 42: Espectros de absorção infravermelho dos diamantes do Espigão D´oeste (RO) O calculo do compontente A e B feito pelo método de Mendelson e Milledge (1995b). No canto superior de cada espectro estão indicadas amostra e a porcentagem de agregação de nitrogênio defeito B.



Continuação

Figura 42: Espectros de absorção infravermelho dos diamantes do Espigão D´oeste (RO) O calculo do compontente A e B feito pelo método de Mendelson e Milledge (1995b). No canto superior de cada espectro estão indicadas amostra e a porcentagem de agregação de nitrogênio defeito B.



Continuação

Figura 42: Espectros de absorção infravermelho dos diamantes do Espigão D´oeste (RO) O calculo do compontente A e B feito pelo método de Mendelson e Milledge (1995b). No canto superior de cada espectro estão indicadas amostra e a porcentagem de agregação de nitrogênio defeito B.

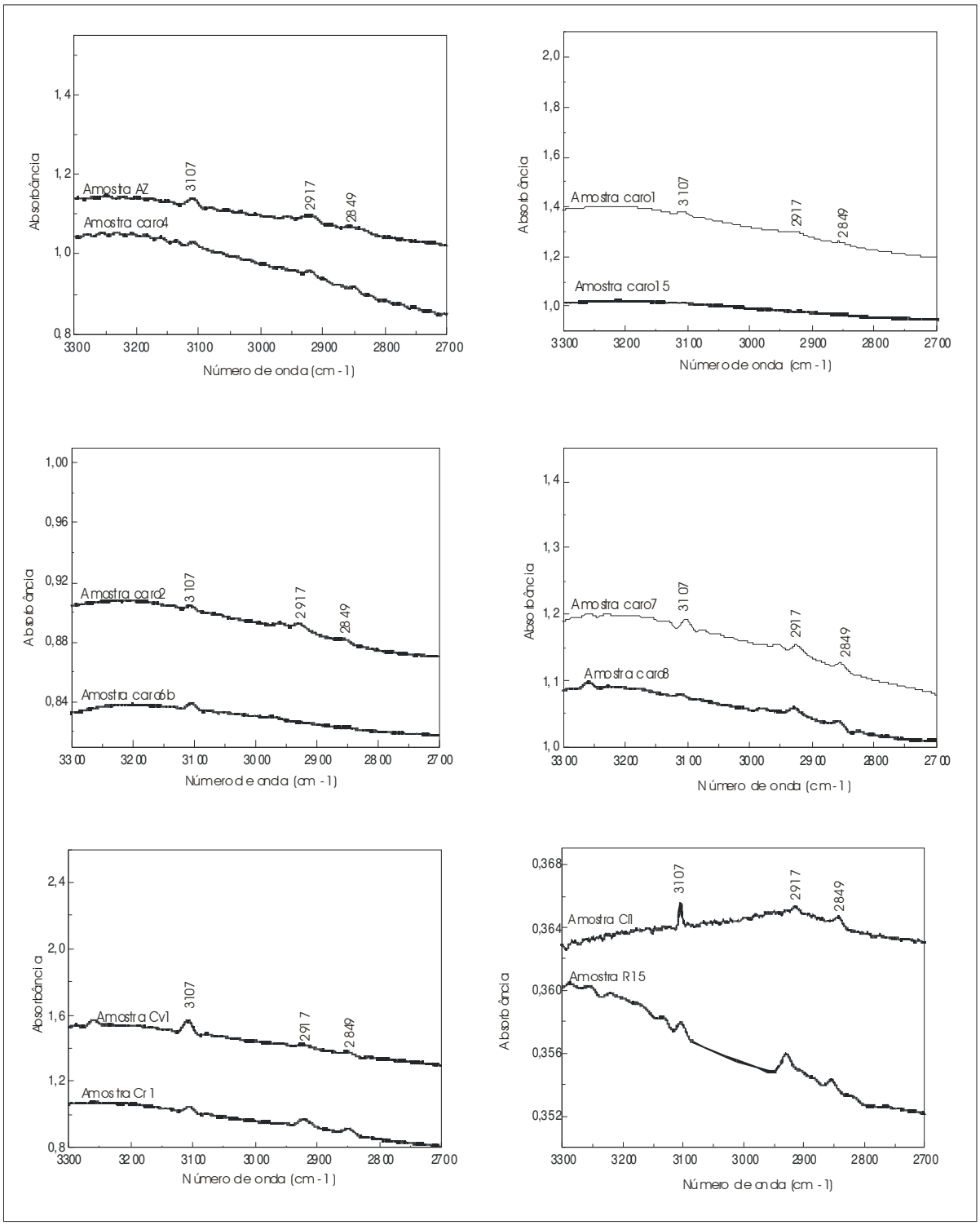
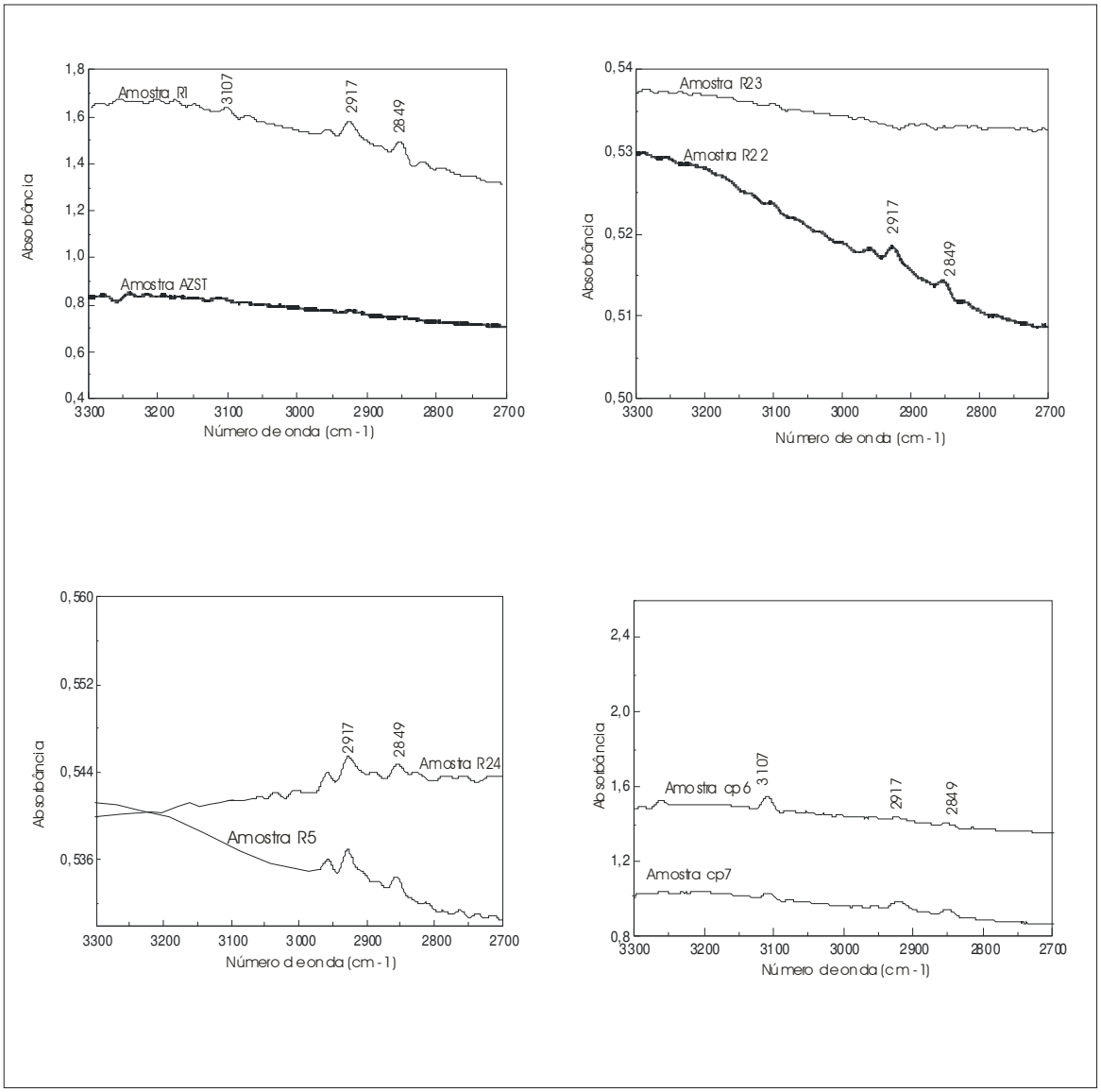


Figura 43: Espectros de absorção infravermelho na região de 3 phonon, dos diamantes da do distrito de Espigão D´oeste). Sobre o espectro está a identificação de cada amostra.



Continuação

Figura 42: Espectros de absorção infravermelho na região de 3 phonon, dos diamantes da do distrito de Espigão D´oeste (RO). Sobre o espectro está a identificação de cada amostra.

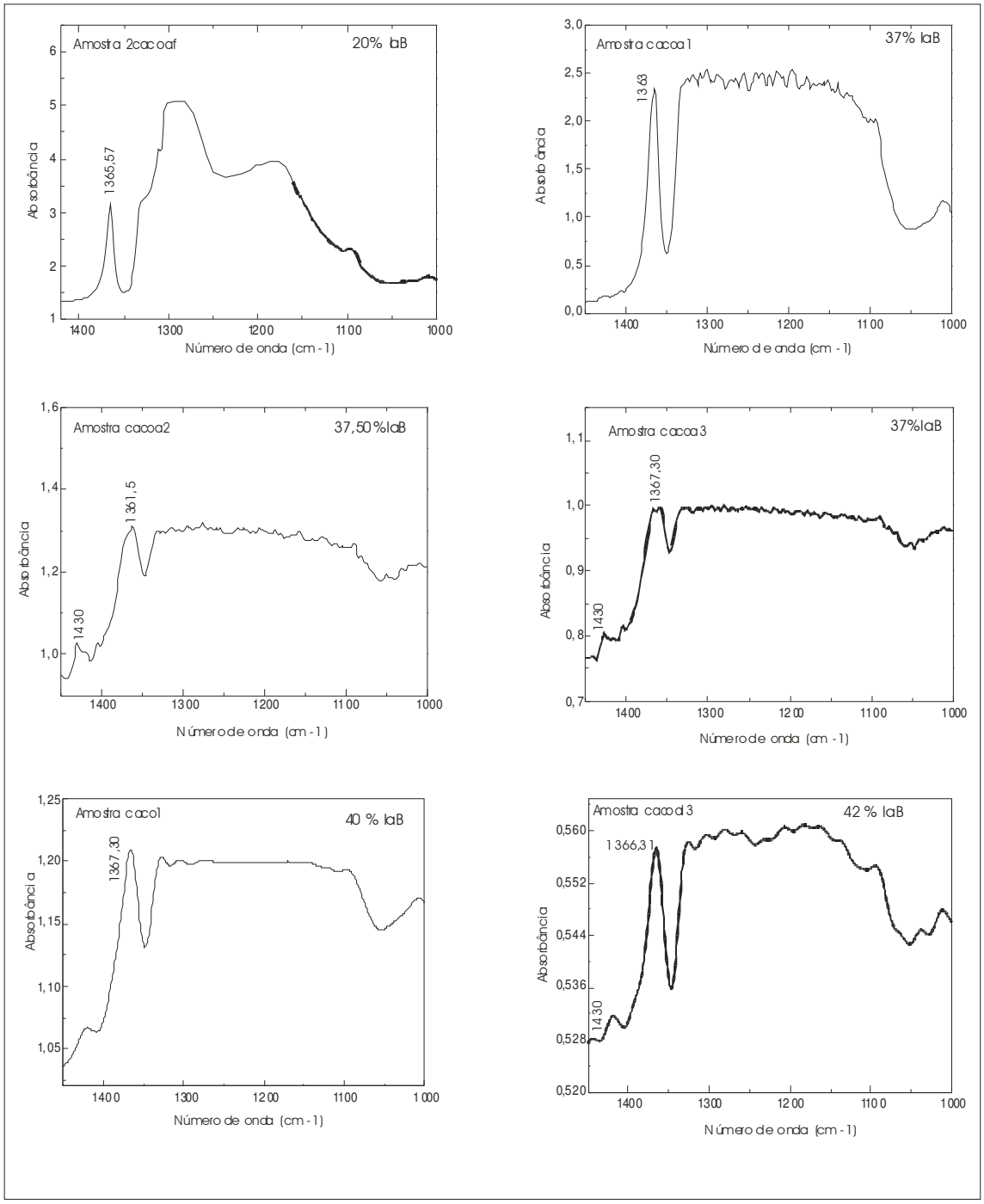
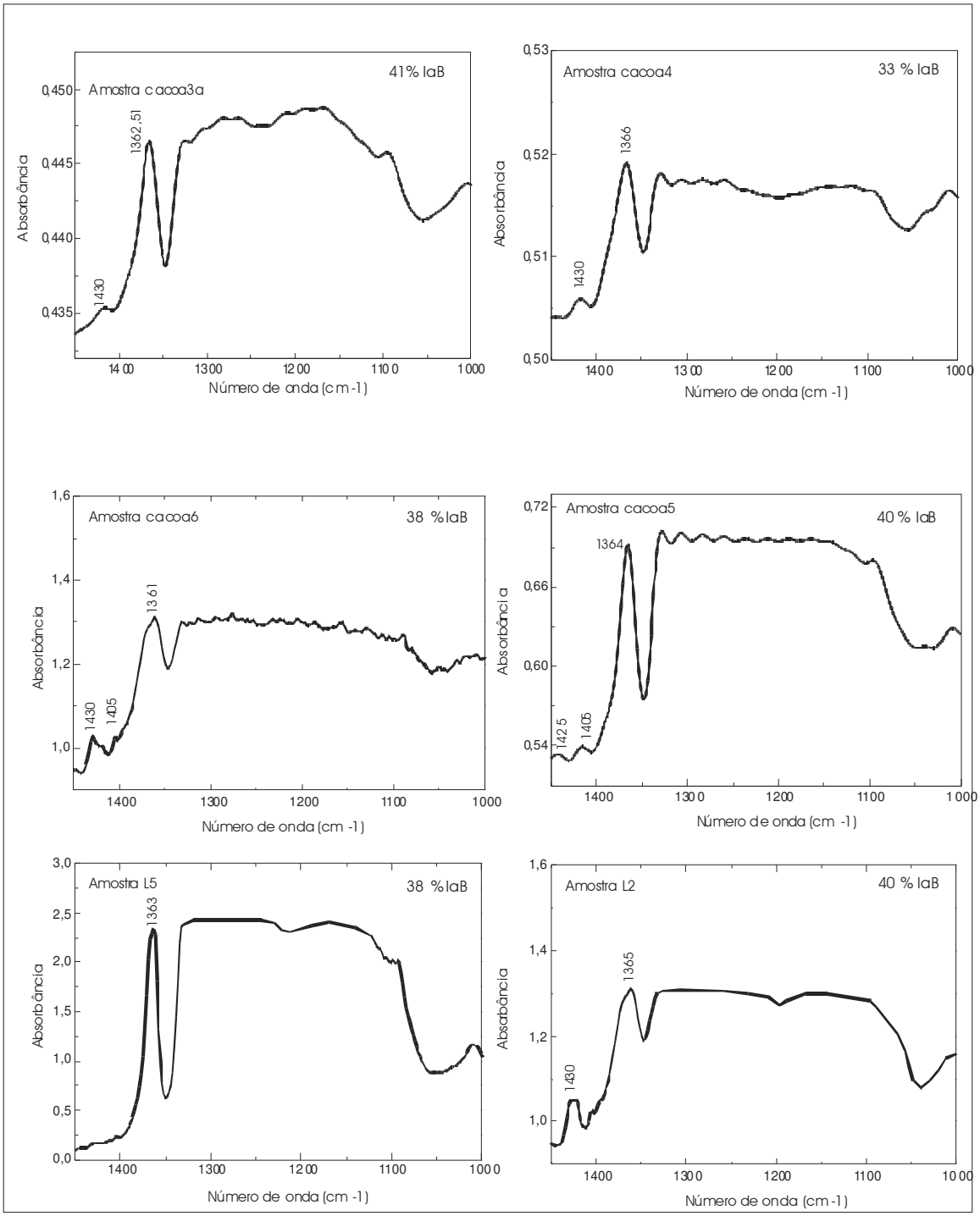


Figura 44: Espectros de absorção infravermelho dos diamantes do distrito de Cacoal (RO) O calculo do compontente A e B feito pelo método de Mendelson e Milledge (1995b). No canto superior de cada espectro estão indicadas a amostra e a porcentagem de agregação de nitrogênio no defeito B.



Continuação

Figura 44: Espectros de absorção infravermelho dos diamantes do distrito de Cacoal (RO) O calculo do compontente A e B feito pelo método de Mendelson e Milledge (1995b). No canto superior de cada espectro estão indicadas a amostra e a porcentagem de agregação de nitrogênio no defeito B.

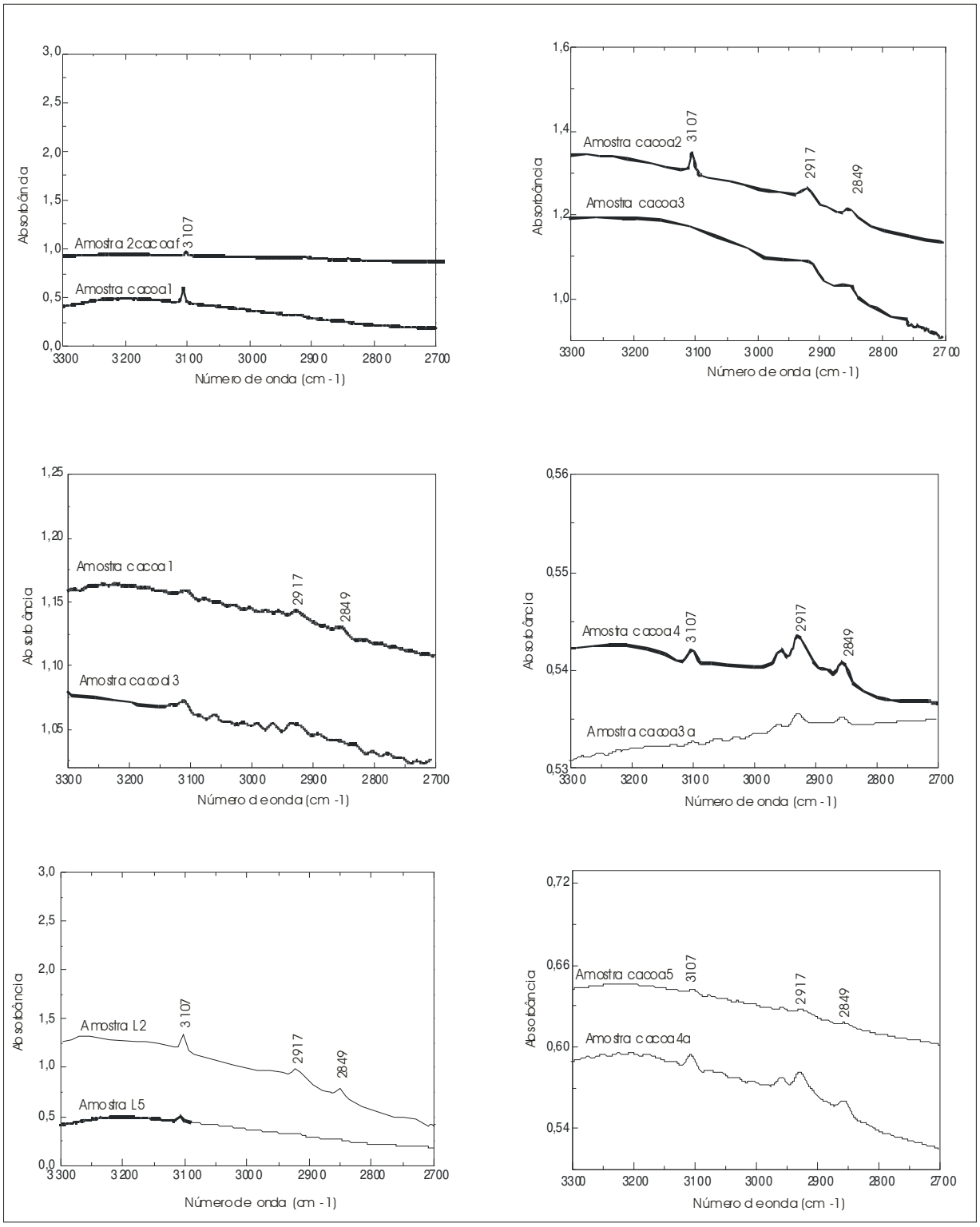


Figura 43: Espectros de absorção infravermelho na região de 3 phonon, dos diamantes da do distrito de Cacoal (RO). Sobre o espectro está a identificação de cada amostra.

6. 6. 5. 3. Classificação infravermelha dos diamantes de Diamantina (MG)

No distrito de Diamantina (MG) foram analisados 165 diamantes, e os espectros de absorção de infravermelho obtidos revelaram que todos esses diamantes são do tipo IaAB, tendo assim, a contribuição das duas formas do nitrogênio agregado, centros A e centros B. Outra característica notada e bem marcante desses diamantes é que os espectros de absorção infravermelhos mostraram a ocorrência de um número expressivo de diamantes com menor estado de agregação de nitrogênio. A maioria das amostras possui aproximadamente 20% de nitrogênio na forma IaA e se agregou para formar centros IaB. Já em alguns cristais analisados o estado de agregação de nitrogênio chega a atingir aproximadamente 60% centros IaB. Sugere-se que com a base desses resultados os diamantes com o menor estado de agregação (apenas ~ 20% IaA agregados em IaB) tiveram um tempo de residência mantélica menor ou temperatura de residência relativamente inferior se comparada com aqueles diamantes que atingiram quase 60% de agregação IaB.

Segundo Mendelssonhn e Millledge (1995b), a transformação do estado de agregação de nitrogênio de IaA para IaB ocorre em três formas diferentes, relacionada a intensidade do pico de plaqueta: a) R=0 sem plaqueta, b) R = 1 com pico de plaqueta de menor intensidade e c) R = 2 com pico de plaqueta com maior intensidade. O histograma da Figura 46 apresenta a distribuição relacionada ao estado de agregação dos diamantes do distrito diamantífero de Diamantina (MG).

Neste distrito foi verificado que apenas 2,43% dos diamantes não possuem o defeito D (plaqueta) conforme mostra o histograma Figura 47.

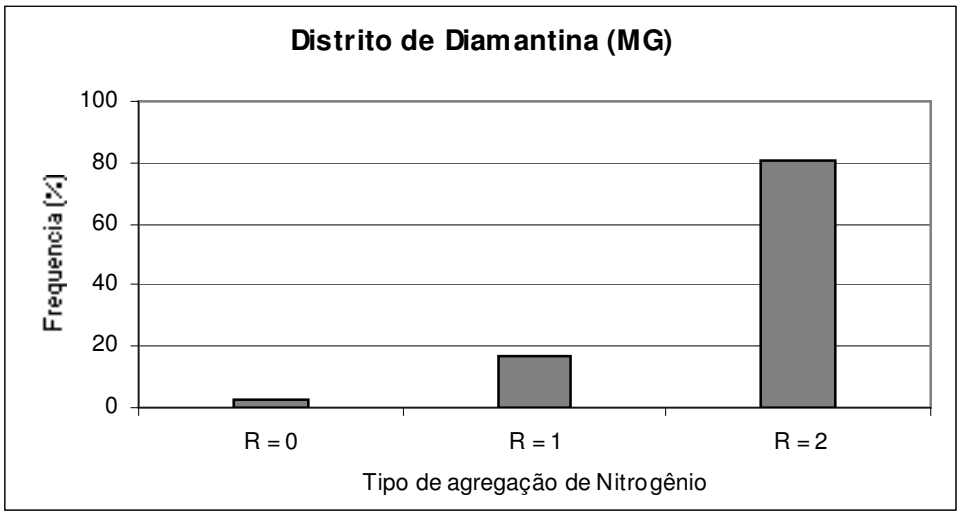


Figura 46 - Distribuição do estado de agregação de nitrogênio dos diamantes do distrito de Diamantina (MG)

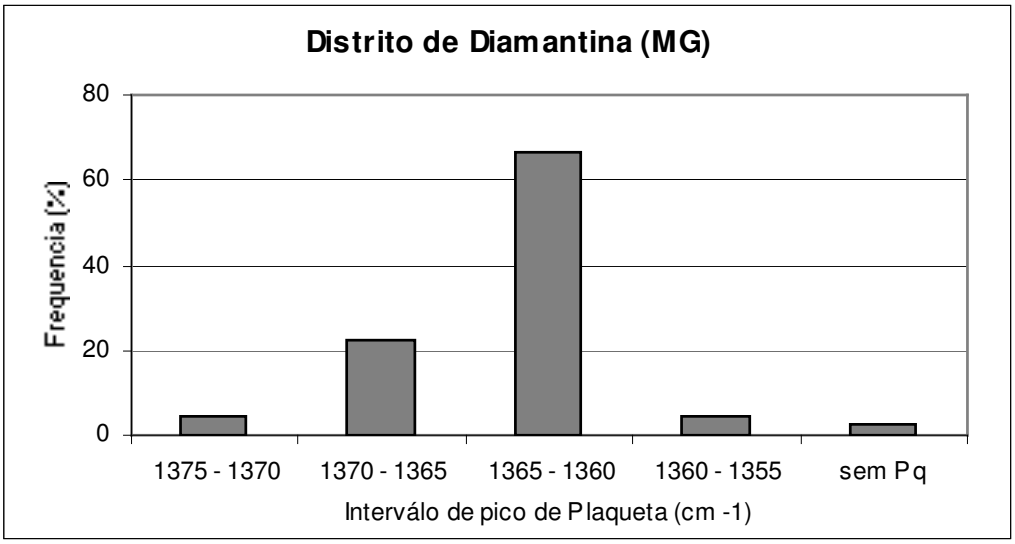


Figura 47 - Distribuição de intervalo das plaquetas dos diamantes do distrito de Diamantina (MG)

Os dados revelaram também que 81% das amostras apresentam o pico de hidrogênio distribuídos na seguinte forma: intensidade alta 8,48%, intensidade média 7,27 % e intensidade baixa 65,25 %; diferentemente das outras províncias. O radical metil ($C\text{-}CH_3$) e grupo metileno ($C\text{-}CH_2$) estão presentes em 96,96% das amostras de diamantes, independentemente da presença do pico de absorção de hidrogênio e, na sua maioria com uma intensidade de absorção alta, o que permite sugerir que esses radicais, estiveram presente no manto em maior concentração, em relação a outras regiões estudadas.

A outra impureza que aparece em menor proporção, é o pico de absorção (1520 cm^{-1}) com pequena intensidade em várias amostras, perfazendo um total de 14%, seria uma outra característica importante para esses diamantes. Mas não foi possível relacioná-lo com os dados existentes na literatura.

Quanto às plaquetas nos diamantes de Diamantina, apresentaram dois intervalos relacionados à temperatura de formação do diamante, estabelecidos por (TAYLOR et al. 1990). Nota-se que no histograma, as plaquetas dos espectros dos diamantes estudados neste distrito estão com maior freqüência no intervalo entre (1365 – 1360 cm^{-1}) e, seguido pelo intervalo de (1370 – 1365 cm^{-1}). O interessante é também a presença de diamantes com plaquetas no intervalo de plaqueta (1370 – 1375 cm^{-1}), permitindo assim sugerir mais de uma fonte primária. A seguir são apresentados os espectros de absorção infravermelho típicos do distrito de Diamantina. Os espetros estão relacionados às regiões de 1 phonon e de 3 phonon como mostram as Figuras 48 e 49 respectivamente.

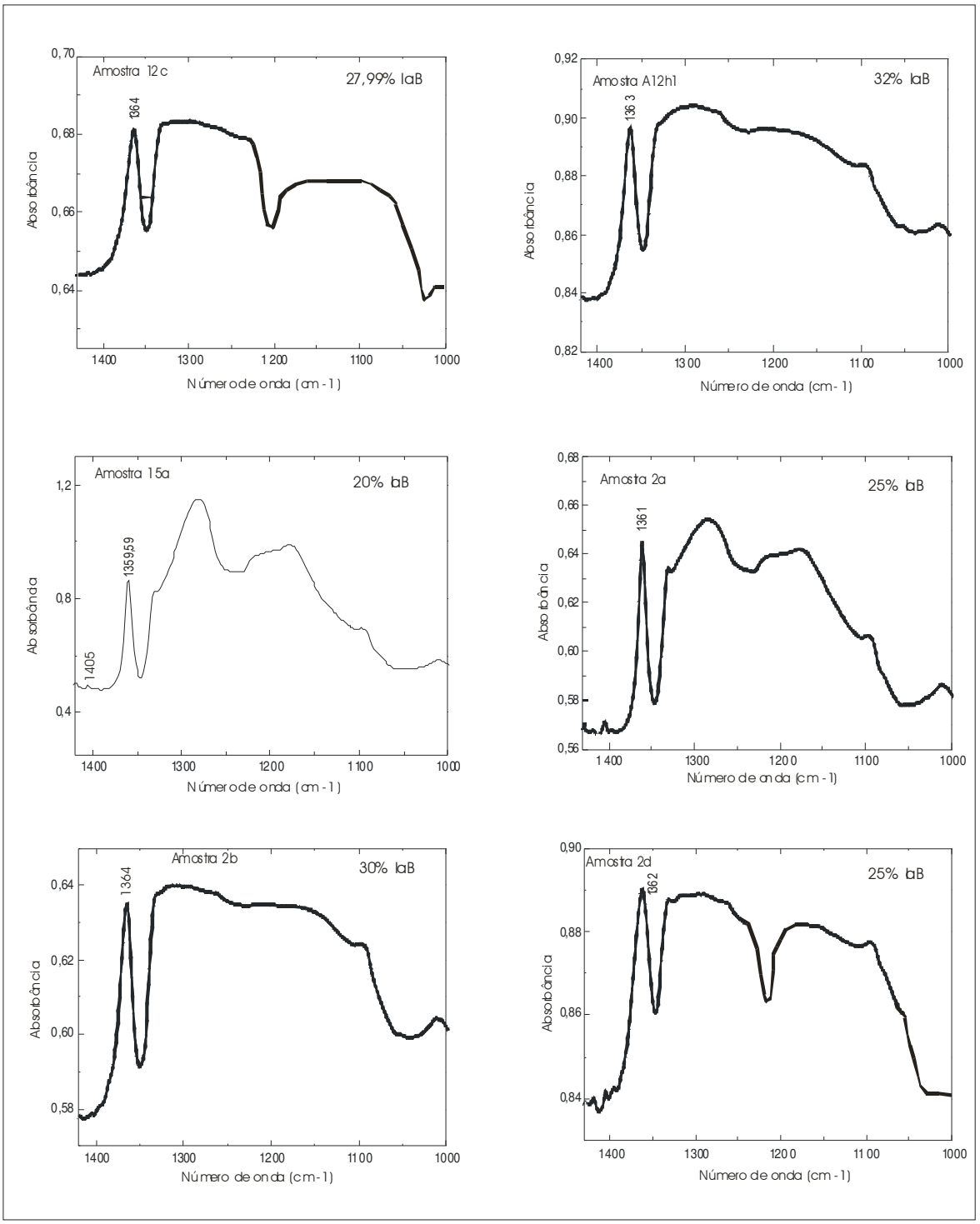
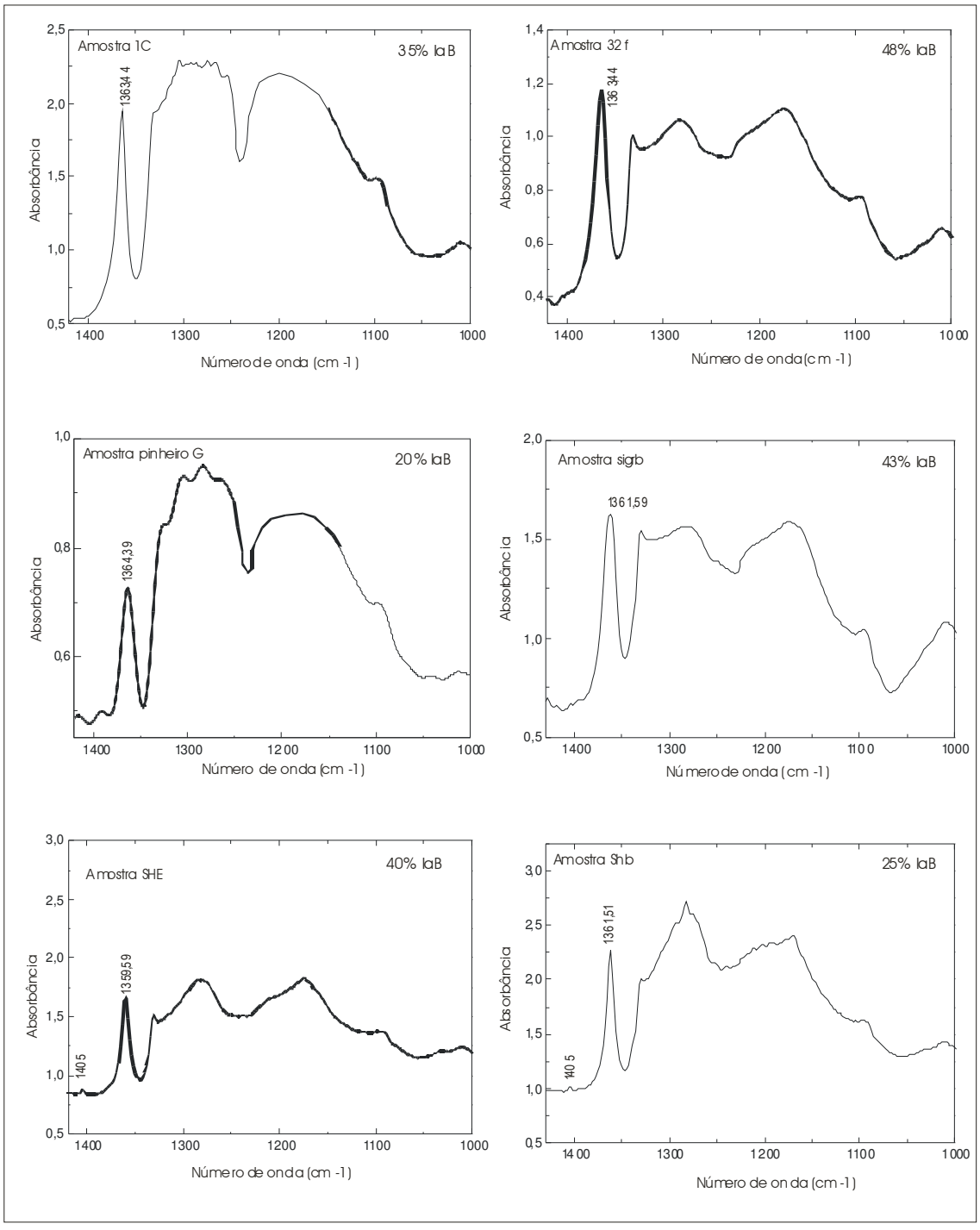
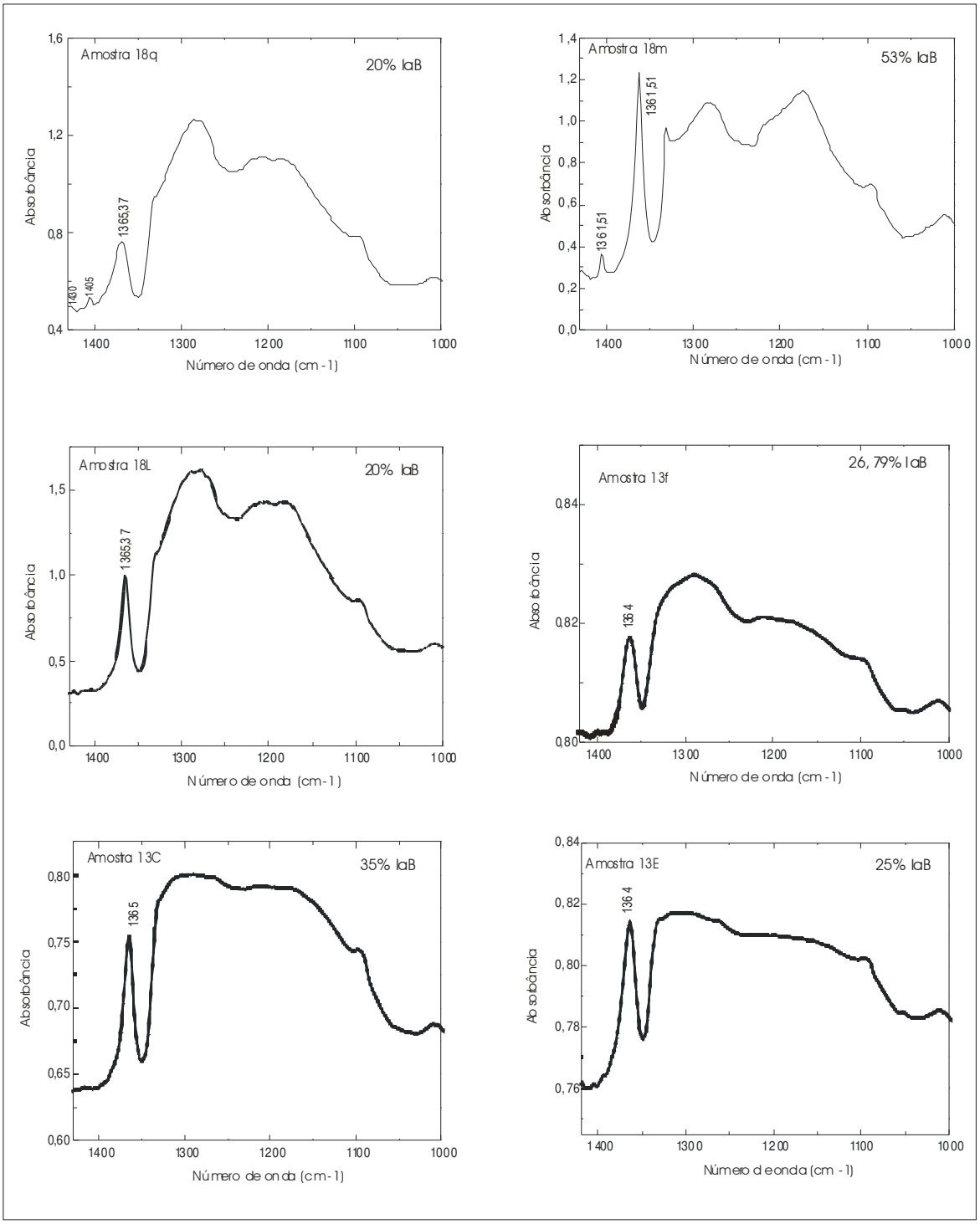


Figura 48: Espectros de absorção infravermelho dos diamantes de Diamantina (MG) O calculo do compontente A e B feito pelo método de Mendelson e Milledge (1995b). No canto superior de cada espectro estão indicadas amostra e a porcentagem de agregação de nitrogênio no defeito B.



Continuação

Figura 48: Espectros de absorção infravermelho dos diamantes de Diamantina (MG) O calculo do compontente A e B feito pelo método de Mendelson e Milledge (1995b). No canto superior de cada espectro estão indicadas amostra e a porcentagem de agregação de nitrogênio no defeito B.



Continuação

Figura 48: Espectros de absorção infravermelho dos diamantes de Diamantina (MG) O calculo do compontente A e B feito pelo método de Mendelson e Milledge (1995b). No canto superior de cada espectro estão indicadas amostra e a porcentagem de agregação de nitrogênio no defeito B.

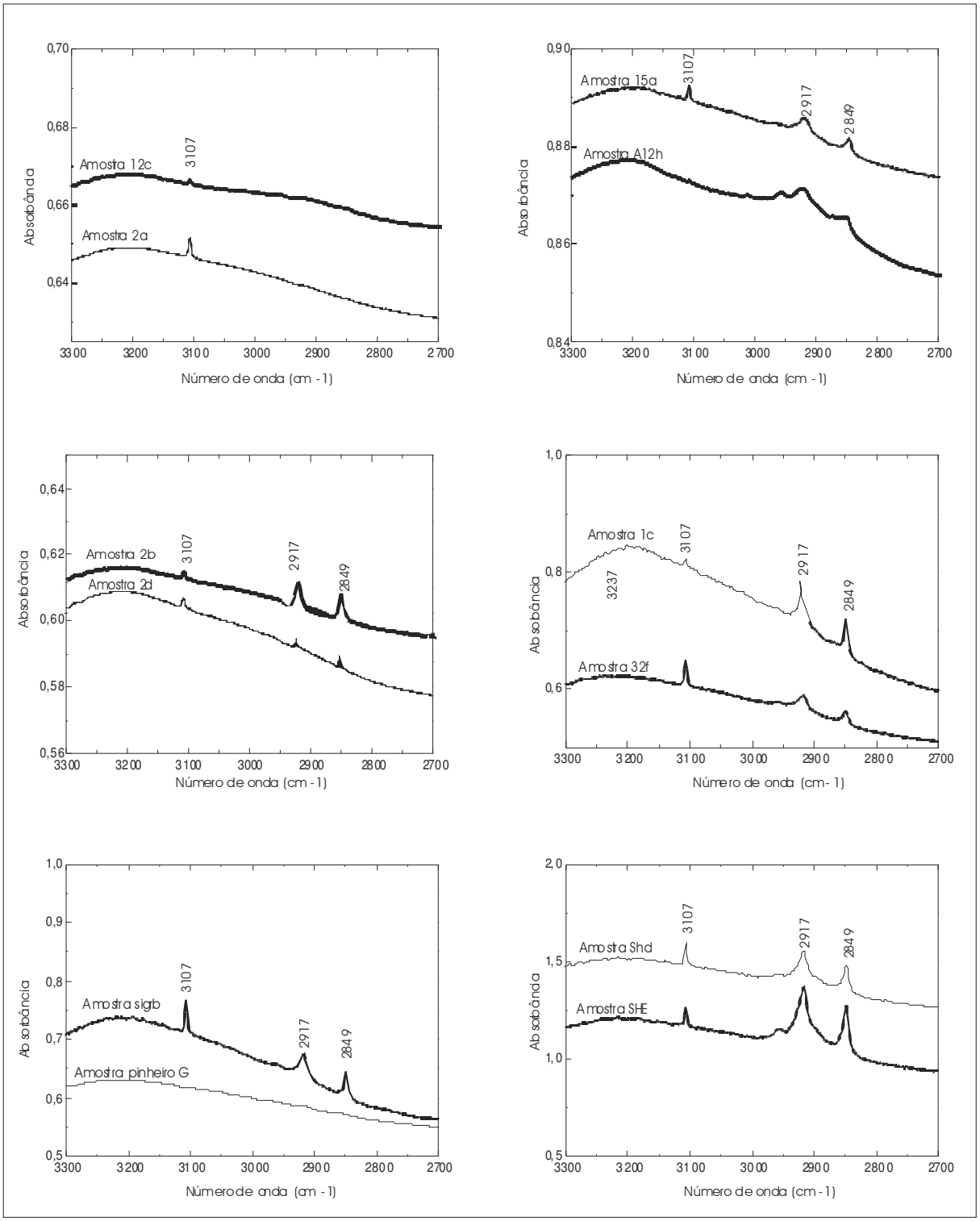


Figura 49: Espectros de absorção infravermelho na região de 3 phonon, dos diamantes do distrito de Diamantina (MG). Sobre o espectro está a identificação de cada amostra.

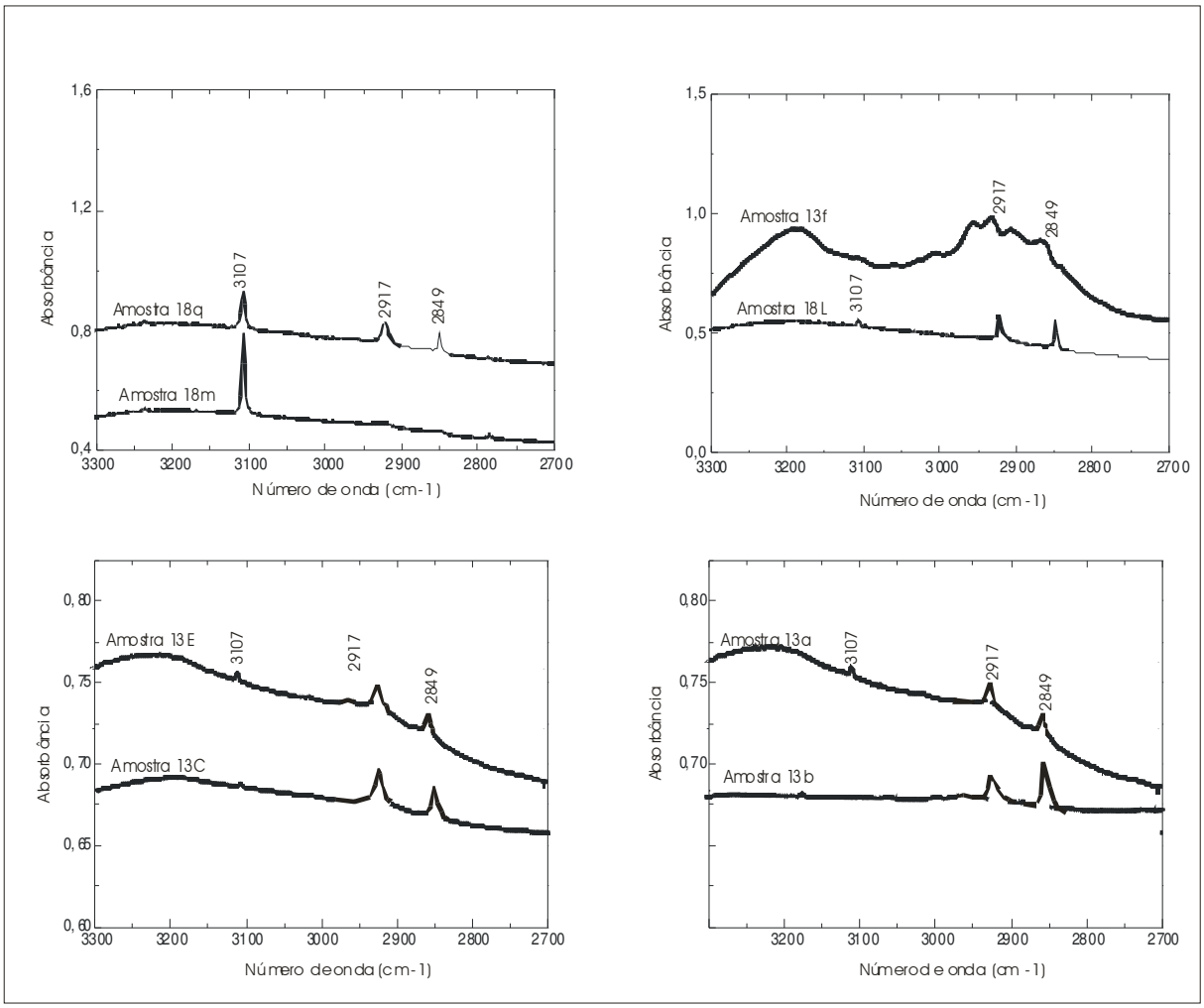


Figura 49: Espectros de absorção infravermelho na região de 3 phonon, dos diamantes do distrito de Diamantina (MG). Sobre o espectro está a identificação de cada amostra.

6. 6. 6. Discussão

Os resultados obtidos nas analises de espectroscopia infravermelha diferenciam-se os diamantes da província kimberlítica de Juína das outras áreas diamantíferas estudadas e conhecidas na literatura. O alto estado de agregação do nitrogênio nos diamantes tipo Ia e a presença e expressiva quantidade de diamantes tipo IIa. Comparando com os resultados obtidos em outros trabalhos relacionados aos diamantes de Juína, destacando os de Hutchison (1997), Kaminsky et al. (2001), Filemon (2001) e Araújo (2002) nota-se uma diferença em relação a presença de diamantes do tipo IIa como mostra a tabela 23.

Tabela 23: Comparação entre a freqüência dos diamantes tipo IIa e o intervalo de estado de agregação do nitrogênio dos diamantes tipo Ia, desta tese e Hutchison (1997), Kaminsky et al. (2001), Filemon (2001) e Araújo (2002).

	% de diamantes tipo II	% de estado de agregação do nitrogênio
A presente tese	15%	22 – 100%
Hutchison	69%	42 a 100%
Kaminsky et al., (2001)	45%	100%
Filemon (2001)	9,15	22 a 80%
Araújo (2002)	82%	90 a 100%

A maioria dos diamantes desta província apresenta o intervalo de estado de agregação de nitrogênio bem característico, cujas pesquisas realizadas anteriormente já atribuíram a origem desses diamantes a zona de transição e manto inferior (HUTCHISON, 1997 e KAMINSKY et al. 2001). Vale ressaltar que os diamantes tipo II apresentam com freqüência uma porcentagem de 0,1 a 2% no manto superior, sendo esses valores obtidos em analises com vários lotes de diamantes associados a manto superior, provenientes de diversas partes do mundo, Sibéria, África do Sul, Venezuela e Brasil (KAMINSKY et al. 2001).

Os dados de infravermelho obtidos no distrito diamantífero de Cacoal, estão de acordo com aqueles apresentados por Filemon (2001) e Filemon e Haralyi (2003) para diamantes do distrito de Cacoal de acordo com a classificação infravermelha, todos diamantes enquadram no tipo IaAB. E interessante observar a presença de dois diamantes de coloração azul, segundo as informações da literatura, seriam do raro tipo IIb (com presença de átomos de boro), mas a análise infravermelha revelou apenas a presença de nitrogênio na região de um *phonon*, sendo assim classificado também como diamante tipo IaAB. O menor estado de agregação do nitrogênio dos diamantes de Rondônia, indica que tiveram em temperatura menor em relação aos diamantes da província kimberlítica de Juína ou seja, um menor tempo

de residência mantélica, o que sugere fortemente que esses diamantes sejam também provenientes de partes superiores do manto. Taylor e Milledge, (1995) investigando diamantes do manto superior, observaram as porcentagens de estado de agregação do nitrogênio espalhada no intervalo entre 0 % e 100%.

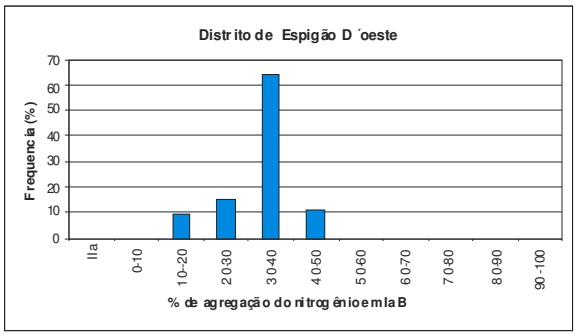
No distrito de Diamantina (MG) amostras de diamantes analisadas são do tipo IaAB, e estão de acordo com os resultados obtidos por Filemon (2001). Já os outros dados como de Chaves (1997) não são correlacionáveis com os resultados dessa tese. Chaves (1997), observou a elevada quantidade de diamantes do tipo Ib (54%), que é variedade rara entre os diamantes naturais e muito comum em diamantes sintético, ressalta ainda a presença de diamantes do tipo II (12%) o que não foi detectado nas amostras analisadas.

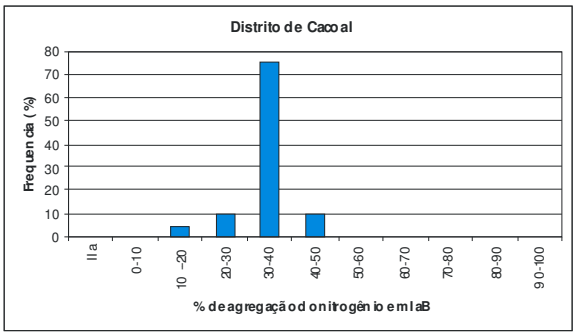
A maior parte dos diamantes de Diamantina aqui estudados apresenta uma taxa menor de agregação de nitrogênio confinada a um intervalo entre 20 a 40%, (Figura 50) indicando temperatura menor quando comparada com aos diamantes de Juína (MT), o que sugere que esses diamantes tiveram menor tempo de residência mantélica ou seja, esses diamantes sejam oriundos do manto superior. A Figura 50, mostra também que os dados da distribuição de estado de agregação de nitrogênio permitem sugerir que as condições a que esses diamantes foram submetidos, no magma kimberlítico ou durante o tempo de residência mantélica, foram diferentes.

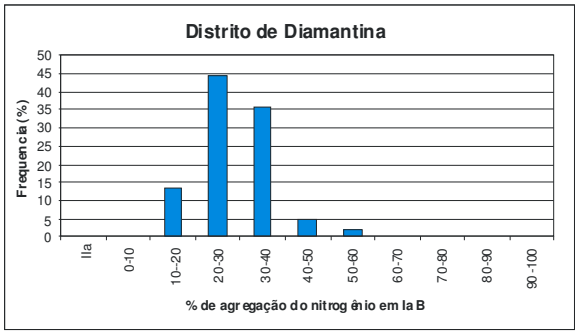
Outras feições marcantes registradas no comportamento dos espectros de infravermelho dos diamantes estudados foram a presença de picos de absorção na região de 3 phonon atribuídas as ligações de hidrogênio (3107 cm^{-1}) e radicais metil (CH_3) e metileno (CH_2). Os dados apesar de significativos, necessitam de estudos complementares, tabela 24. Os histogramas nas Figuras 51 e 51.1 apresentam a distribuição desses elementos e permitem fazer uma comparação entre as áreas estudadas.

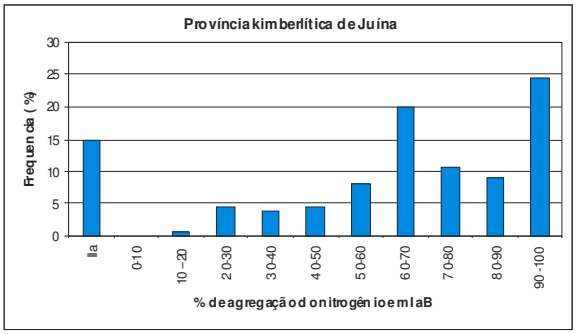
Tabela 24 - Freqüência de hidrogênio (H) e radicais de CH_2 e CH_3 dos diamantes estudados

Picos de H e CH (%)	Província ou Distritos			
	Juína	Espigão D´oeste	Cacoal	Diamantina
Baixa. Intensidade de Hidrogênio	13,17	31,25	60	65,25
Média. Intensidade de Hidrogênio	13,17	6,25	10	7,27
Alta intensidade de Hidrogênio	26,25	0	0	8,48
CH_2 e CH_3	12	25	30	96,96









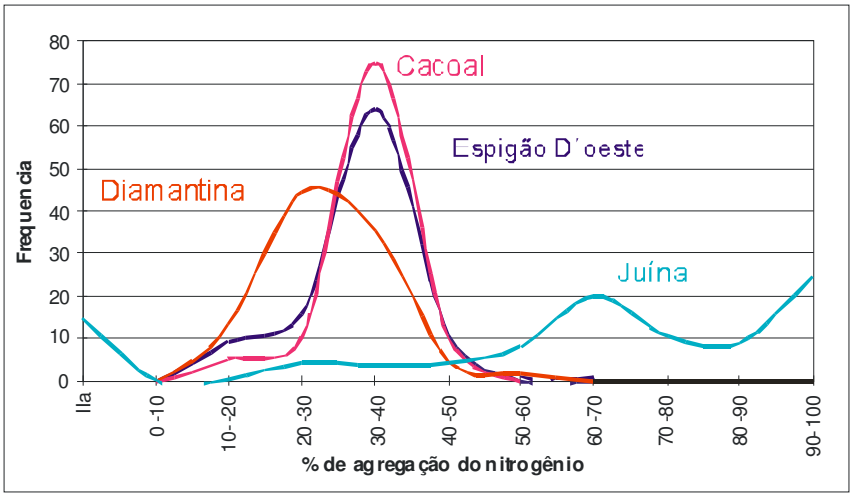


Figura 50 - Variação do estado de agregação do nitrogênio dos diamantes das áreas estudadas.

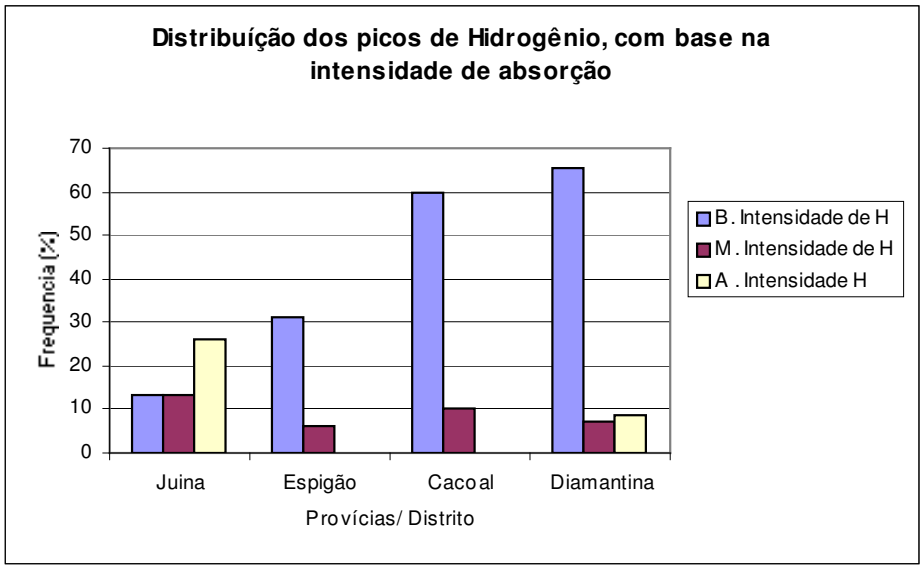


Figura 51 **-** Histograma de freqüência do pico de hidrogênio (3107 cm $^{-1}$) dos diamantes das áreas estudadas.

- B – Baixo ; M – Média e A – alta.

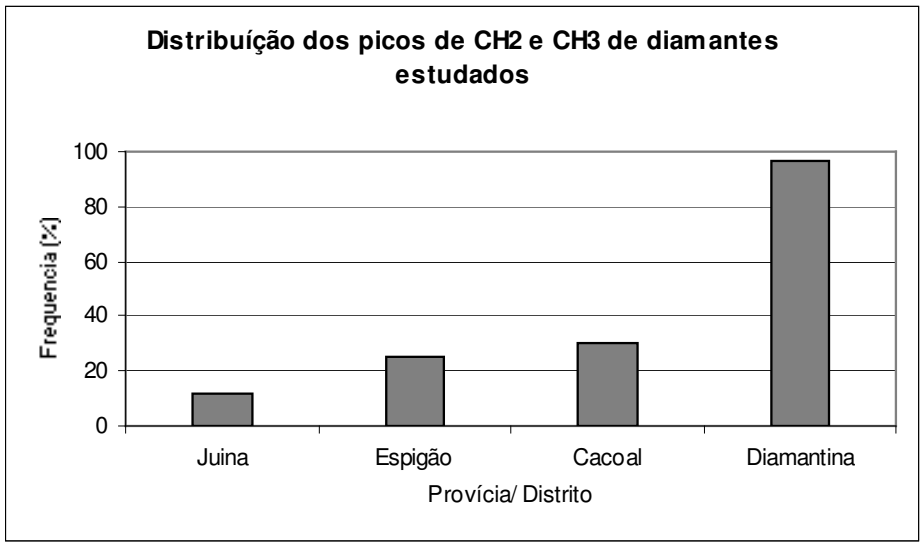


Figura 51.1 - Histograma de freqüência dos picos (CH_2 e CH_3) dos diamantes das áreas estudadas.

6. 7. FOTOLUMINESCÊNCIA

A maioria dos diamantes quando são irradiados pela luz visível, ultravioleta, raio X e pela excitação de alta energia de elétrons, absorve a energia recebida e parte dessa energia é remitida em forma de radiação eletromagnética (luminescência) com comprimento de onda longa no infravermelho, visível ou no ultravioleta.

A luminescência é denominada de fotoluminescência quando a excitação é feita com a luz visível, ultravioleta e raios X , de catodoluminescência se é realizada por incidência de elétrons, eletroluminescência se realizado com aplicação de campo elétrico e etc. Por exemplo, a catodoluminescência serve apenas para revelar as informações sobre a superfície do cristal, permitindo que se compare a distribuição homogênea das impurezas através da superfície segundo Davies, (1975).

A fotoluminescência é uma técnica que permite estudar os defeitos internos cristalino do diamante causado pela presença das impurezas, principalmente por nitrogênio. É muito difícil saber o valor absoluto da intensidade da luz emitida, porque essa intensidade depende do alinhamento ótico e da sensibilidade e resposta espectral do detector utilizado. A intensidade da luz é geralmente representada em unidades arbitrárias, onde podemos discutir somente a forma dos espectros, as posições de bandas e picos, e não a sua magnitude absoluta (WILK e WILK, 1995).

6. 7. 1. Trabalhos prévios sobre a fotoluminescência aplicada a análise de diamante

Nesta seção faremos uma revisão bibliográfica dos trabalhos de propriedades óticas de filmes e diamantes naturais.

A caracterização ótica de diamantes naturais de Argyle através da técnica de fotoluminescência, revelou que vários centros ou defeitos estão relacionados a presença de nitrogênio, níquel e hidrogênio, além dos defeitos estruturais devido as ligações carbono-carbono (IAKOUBOVSKII e ADRIANSSENS, 2002), caracterizados como centros S2, S3 NE3, 659 – 669 e 793,8 nm.

Uma característica de diamantes que sofreram tratamento térmico e que contém níquel e nitrogênio é um brilho da luminescência verde associado a defeitos ou sistemas S2 e S3 que são bem conhecidos nos diamantes naturais (BOKII et al., 1986 apud KUPRIYANOV et al.,

1999) vale ressaltar que os sistemas S3 (2,496 eV), S2 (2,535 eV) e S2 (2,37 eV) aparecem devido a presença de impurezas de nitrogênio e níquel na rede cristalina do diamante.

Estudos complementares realizados pela técnica de ressonância paramagnética eletrónica mostraram, que os defeitos denominados de NE1, NE2 e NE3 observados nos diamantes são análogos respectivamente aos picos no espectro de fotoluminescência aos sistemas S3, S2, e 2,37 eV (NADOLINNY et al., 1999).

Nadolinny e Yelisseyev 1993 in Nadolinny et al. (1998), observaram além dos defeitos acima mencionados S2 e S3, as bandas PL, com a linha de fonon zero 1,704; 1,660 e 1,563 eV os picos característicos do diamante submetido ao tratamento térmico. Entretanto a última banda é também freqüentemente presente em diamantes naturais que exibem os sistemas S2 e S3 (BOKII et al. 1986 apud KUPRIYANOV et al. 1999).

Kupriyanov et al. (1999) realizaram experimentos, de fotoluminescência com diamantes sintéticos, usando excitação da luz no comprimento de onda 450 – 500 nm, e as amostras foram aquecidas a temperaturas entre 1500 a 1700 ^{o}C, os autores observaram intensas bandas de fotoluminescência a 1,704 e 1,660 eV. Entretanto quando tratados a temperatura entre 2200 a 2500 °C, exibiram um alto grau de transformação de defeitos. Os picos inicialmente presentes, após o tratamento a 1500 e 1700 °C desapareceram. Os autores ainda notaram que o pico a 2,071 eV é intenso na maioria dos diamantes com tratamento térmico a 1500 °C e pico fraco a temperatura 1700 °C.

O estudo detalhado de fotoluminescência na região visível próxima a infravermelha revela novas bandas de PL a partir de várias medidas com diferentes, excitação de comprimentos de ondas (BADZIAN e ROY, 1997).

McCauley e Vohra (1994) também estudaram as características óticas de filmes de diamantes crescidos a partir de microondas e do filamento quente, usando a técnica de fotoluminescência. Os autores observaram no filme crescido a partir de filamento quente uma fluorescência fraca entre a região de 500 e 700 nm. Comparando esse comportamento com as amostras, crescidas de micro-ondas, concluíram que esse fator depende dos defeitos internos do diamante.

O tratamento de diamante para mudança da sua cor, nas condições de alta pressão e alta temperatura (HPHT), pode dar origem a formação de vacâncias, principalmente nos diamantes de cor marrom, que sofreram a deformação plástica durante a sua formação. O tratamento (HPHT) desses diamantes realinham a distorção da estrutura cristalina provocada pela deformação plástica, assim diminuindo a coloração marrom. Nos diamantes de cor marrom do tipo Ia, essas vacâncias são concentradas no nitrogênio e formam novos defeitos.

Enquanto diamantes marrom tipo IIa, a maioria das vacâncias parece terem sido destruídas, devido a ausência de nitrogênio, tornando-se fácil observar os defeitos com a técnica da fotoluminescência nos comprimentos de onda 637 nm (NV^-) e 575 nm (NV^0).

Alguns picos de fotoluminescência observados nos diamantes que sofreram tratamento térmico, podem ser encontrados nos diamantes naturais sem esse tratamento (HPHT). No caso de alguns diamantes amarelos de Argyle, em seus espectros de fotoluminescência é comum se, encontrar os picos de PL: 573 nm para o pico Raman de primeira ordem, 613 nm o pico de Raman de segunda ordem. Destacando os picos aos 637 (NV^-), 659, 680, em arredor de 700 nm normalmente encontrados em diamantes com o tratamento HPHT. Com base nessas informações sugere que a presença destes picos nem sempre indica que o diamante foi tratado, pois os diamantes de Argyle possuem vários centros de (NV^-) atribuídos a radiação e aquecimento natural.

Collins e Ly (2002) investigaram a absorção de defeitos nos diamantes marrom e notaram que o defeito de centro H3, estava presente tanto antes como após o tratamento térmico. Além disso, observaram também dois picos de absorção em 536 e 575 nm, geralmente nos diamantes marrom natural, responsáveis pela luminescência rosa quando excitados com comprimento de onda longo no ultravioleta.

Collins (1982) apud Collins e Ly (2002), observou que quando o diamante é submetido à alta temperatura, o centro H4 (4 átomos de nitrogênio mais duas vacâncias) dissocia-se para formar centros H3 (dois átomos de nitrogênio mais uma vacância) e outros defeitos. O autor concluiu que em alta temperatura o centro H3 é mais estável que o H4. Essa seria uma explicação de raramente encontrar diamantes naturais com o estado de agregação de nitrogênio predominantemente na forma de centros B, o pico H4, nesses diamantes não é comum exibir o pico de absorção H3.

Quando diamante natural que contem a mistura de nitrogênio na forma A e B é irradiado e posteriormente submetido ao tratamento térmico, são formados centros H3 e H4. Davies (1976) mostrou que a razão de H3/H4 é proporcional a razão A/B, onde o pico indica a concentração de defeitos, obtido através da espectroscopia de absorção. Alguns diamantes naturais podem exibir o defeito H3 sem nenhum tipo de tratamento. Principalmente os diamantes de coloração marrom muita das vezes associados com luminescência verde. Embora esses diamantes naturalmente coloridos possam ter ambos os centros A-B, mas a absorção H4 geralmente é fraca e às vezes não é detectada Collins et al. (2000).

O diamante submetido à temperatura de aproximadamente 800 ^oC as vacâncias tornam-se móveis e estabelece-se em várias formas no nitrogênio produzindo novos centros

de cores. No diamante tipo Ib a vacância se liga com o nitrogênio isolado $(N\text{-}V)^-$ com o centro da linha de fonon zero a 1,945 eV e uma banda de absorção de vibração de alta energia Davies et al. (1976). A banda de absorção a 1,945 eV resulta ao diamante a coloração rosa ou vermelha, enquanto as bandas de absorção de H3 ou H4 resultam na coloração amarela, laranja ou marrom.

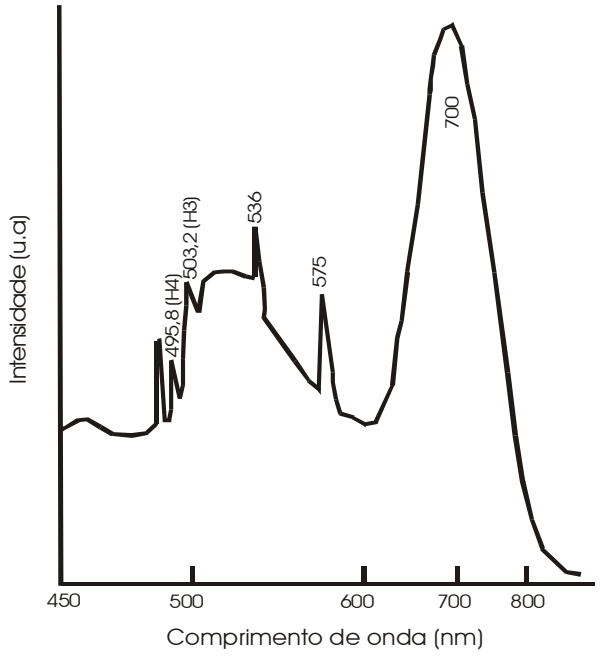


Figura 52 - Espectro de fotoluminescencia do diamante com defeitos H3 e H4 (SPETSIUS, 1995).

Iakoubovskii e Adriaenssens (2001) analisaram a absorção ótica, nos diamantes irradiados com diferentes defeitos causados por nitrogênio, observaram que o nitrogênio na forma isolada, armadilha às vacâncias é aproximadamente oito vezes mais do que nos defeitos IaA (pares de nitrogênio). A transformação de diamantes IaA para IaB (definidos anteriormente na seção 6.6) ocorre com mais facilidade nos cristais que possuem uma concentração maior de vacâncias (COLLINS 1980) ou elementos de transição como níquel (Ni) ou cobalto (Co) Kiflawi et al. (1997).

A formação de vacâncias devido aos centros IaA, IaB, e Ib representadas nas formas 2Ns – V, 4Ns -2V e Ns – V, tendo as cargas $(2N\text{-}V)^0$ e $(4Ns\text{ -}2V)^0$ são interpretadas como sendo associadas ao sistema de absorção na linha de zero fônon, nas energias 2,463 eV (Centro H3) e 2,498 eV (Centro H4) respectivamente, sendo que a energia de 1,945 eV no sistema é atribuída ao complexo $(Ns - V)^-$ Kanda e Watanabe (1997).

As vacâncias formam centro tetraedrais com spin S=-3/2, 0, 1/2 negativo, neutro e positivo respectivamente, e essas vacâncias podem ser criadas pela irradiação, tratamento térmico, deformação plástica e através de técnica da formação do diamante sintético Iakoubovskii et al. (2000). Esses autores notaram também que existe uma correlação linear entre a intensidade das linhas de S=1 ESR (Ressonância elétron spin) e as bandas de PL em diferentes amostras, antes e depois de tratamento térmico e concluíram assim que as linhas ou picos de PL e ESR pertencem aos mesmos centros de defeitos.

A seguir discutiremos o efeito do níquel na estrutura do diamante. Os primeiros estudos sobre centros de níquel na estrutura cristalina do diamante, foram observados em amostras policristalinas sintéticas crescida em alta temperatura e alta pressão a partir de um solvente contendo o elemento químico níquel (LOUBSER e VAN RYNEVELD, 1966).

Segundo o modelo estabelecido pelos Ludwing e Woodbury in Noblet et al. (1998), usado em metais de transição em silício e germânio, o defeito observado foi atribuído a ions de níquel carregado com carga negativa na substituição. O modelo foi caracterizado através das seguintes configurações de spin e eletrônico por diferentes estados de cargas de substituição e íons intersticiais: Ni_i^+, S= ½; $3d^9$; Ni_i^0, S=0,3, $3d^{10}$; Ni_s^+, S=5/2, $3d^5$; Ni_i^0, S=2, $3d^6$; Ni_i^-, S=3/2, $3d^7$.

Os centros de defeitos devido ao níquel, no diamante sintético, são caracterizados pelo método de ressonância paramagnética de elétron (EPR), em dois tipos NIRIMI e NIRIM2, e são identificados com as seguintes energias 1,400; 1,883; 2,510 e 3,100 eV, ambos com o spin S=1/2.

As pesquisas mostraram que esses centros não dependem apenas da concentração de níquel, mas também da presença de concentração de nitrogênio. Sendo assim diamantes que tiveram o seu crescimento com teor baixo de nitrogênio, tendem a possuir baixo conteúdo de nitrogênio, esses diamantes mostram predominantemente a ZPL (linha de fônon zero) a 1,4 eV (NOBLET et al. 1998). Entretanto os diamantes tipo IIa (sem nitrogênio) apresentam picos intensos a 1,883 e 2,51 eV relacionados a centros de Ni_i^- de ressonância paramagnético de elétron.

Noblet et al. (1998) investigaram a causa da coloração azul de diamantes de Argyle, através da técnica de ressonância paramagnética de elétron, obtendo resultado contraste da literatura. Em vez da presença de pequena concentração de boro, observaram o elemento níquel (Ni), que seria o responsável do defeito, normalmente encontrado nos diamantes sintéticos.

Os experimentos de Nadolinny e Yelisseyev, (1998) descreveram três centros que são formados durante o tratamento térmico do diamante com impurezas de Ni e N a 2100 K e 5,5 Gpa, os centros que foram classificados de NE1 – NE3 com magnitude de valores entre g = 2,00 e 2,14 com interação com um, dois e três nitrogênios respectivamente para centros NE1, NE2 e NE3. Os autores descreveram ainda outros quatro centros EPR que são NE4 possui a simetria trigonal com g = 2,0227 e 2,0988 e centros NE5, NE6 e NE7 observados nos diamantes tratados, somente durante a iluminação óptica. Esses defeitos são comuns em diamantes sintéticos, e extremamente raros em diamantes naturais visto que possuem origens diferentes.

Os centros NE1 e NE2 foram encontrados nos diamantes da Minas da Yakutia e do Ural e nos diamantes da mina de Argyle (NOBLET et al. 1998) sendo que nos diamantes da última mina o centro NE2 está associado á Ni na posição de di-vacância de três átomos de nitrogênio.

Kanda e Watanabe, (1997), no estudo de comportamento da luminescência de diamantes crescidos com solvente com o elemento químico cobalto, observaram que a distribuição de impureza de cobalto ocorre na mesma forma que no caso do níquel. Os autores sugeriram que a razão dessa similaridade é devido ao cobalto ser um elemento químico próximo (quase o mesmo numero atômico) na tabela periódica depois do níquel e possuem quase as mesmas propriedades químicas e físicas. Sendo assim a luminescência amarela, que tem a mesma distribuição de impureza de níquel pode ser devido ao cobalto. A baixa concentração de cobalto exibe absorção fraca, enquanto a baixa concentração de níquel é suficiente para exibir intensos picos de absorção.

Kanda e Watanabe, (1997) estudaram o centros de luminescência relacionados a impureza de cobalto na rede cristalina de diamante submetido a alta temperatura e a alta pressão (HPHT), os autores observaram que este elemento químico causa a cor similar do níquel no diamante, tendo a banda característica com a linha de fonon zero a 2,367 eV.

Nadolinny et al. (1998) encontraram no diamante natural, sistemas ópticos S2, S3 e 523,2 nm sensivelmente paramagnético NE1 (S3) através de raioX, nesse experimento notaram a relação entre a variação observada em espectro EPR de centros de nitrogênio e NE1. Os autores concluíram que, os defeitos paramagnéticos NE1-NE3, correspondem aos sistemas ópticos S2, S3 e 523 nm. Análises mostraram que ambos aparecem nos diamantes natural e sintético.

Kiflawi et al. (1997) estudaram a agregação de nitrogênio para a formação de centros A em diamantes sintético crescido no solvente com cobalto, e notaram a diminuição no estado

de agregação de nitrogênio ao diminuir a temperatura. Os autores atribuíram essa diminuição as impurezas de Ni e Co, pois quando estão presentes afetam a agregação do nitrogênio no diamante.

6.7. 2. Fotoluminescência nas amostras estudadas

Neste trabalho, foram analisados diamantes dos distritos diamantíferos de Diamantina (MG), Espigão D´oeste (RO), Cacoal (RO) e da província kimberlítica de Juína (MT). Os espectros foram medidos na região visível no intervalo entre 480 nm a 850 nm. Tais espectros foram divididos em cinco tipos como serão descritos a seguir Figura 53:

Tipo I – Este tipo de espectro é caracterizado com duas bandas largas principais, onde a primeira ocupa o intervalo entre 500 – 600 nm, sempre com a intensidade de PL menor se comparada com a segunda banda larga que ocorre entre 630 – 800 nm Figura 53a.

Tipo II – Este tipo de espectro é quase igual ao do primeiro tipo mas observa-se uma diferença bem marcante quanto ao comportamento do espectro, neste a segunda banda larga (630 – 800 nm) possui sempre menor intensidade de PL em relação a primeira banda (500 – 600 nm) como ilustrada na Figura 53b.

Tipo III – Já este tipo de espectro observa-se apenas uma banda larga aos 500 – 650 nm enquanto no restante de intervalo (650 a 850 nm) não ocorre nenhuma outra banda característica Figura 53c.

Tipo IV – Neste a partir de comportamento dos espectros de diamantes estudados foi subdividido em três subtipos:

-Tipo IVa - Caracterizado por duas bandas largas, sendo que a de maior intensidade no comprimento de onda entre 500 – 625 nm, a segunda banda larga e muito pequena e ocupa a faixa de comprimento de onda entre 650 – 725 nm, pode também ser distinguida pela intensidade muitíssimo menor de absorção da segunda banda Figura 53.d.1.

-Tipo IVb - Este subtipo de espectro é caracterizado em duas bandas, onde a primeira banda é também de maior intensidade e localiza-se no espectro no intervalo entre 500 – 650 nm e a segunda banda larga aos 775 – 810 nm, mas com menor intensidade Figura 53.d.2.

-Tipo IVc – Este subtipo de espectro distingui-se dos outros por possuir três bandas largas, sendo que a primeira banda estende-se de 500 a 625 nm com maior intensidade, a segunda banda na região 650 – 740 nm com menor intensidade entre as três bandas, e a terceira banda larga ocupa a região de 775 – 825 nm, tendo o ponto de máxima intensidade um pico estreito que pode variar de posição dependendo dos defeitos da estrutura cristalina do diamante Figura 53.d.3.

Tipo V – Esse tipo de espectro é caracterizado por possuir apenas uma banda larga ocupando toda faixa do intervalo do espectro de 480 a 850 nm, sendo que o ponto de máxima intensidade da curva do espectro varia dependendo de outros fatores Figura 53e.

6.7. 2. 1. Distribuição dos tipos de espectros de fotoluminescência de diamantes das regiões estudadas.

Os espectros de fotoluminescência foram utilizados para caracterizar os diamantes de diferentes regiões. Os dados percentuais em relação a classificação utilizada, nas várias áreas estudadas, são apresentados na Tabela 25. Na Figura 54 apresenta o histograma para melhor ilustração e comparações entre as diferentes áreas estudadas.

Espectro de fotoluminescência do tipo I

Os espectros do tipo I aparecem nos diamantes das áreas estudadas exceto no distrito de Cacoal. Este tipo de espectro na província kimberlítica de Juína representa uma percentagem de 28,98% correspondendo a classificação de segundo lugar em importância em termos percentuais. Nessa província predomina este tipo de espectros que foi verificado em maior proporção nos diamantes de coloração marrom, principalmente, aquelas que sofreram a deformação plástica. Já nos distritos de Diamantina e Espigão do Oeste este tipo de espectro é pouco comum e ocorre com um percentual de 1,85% e 3,12% respectivamente.

Espectro de fotoluminescência do tipo II

Os espectros do tipo II predominam para diamantes da província kimberlítica de Juina. Observa-se uma quantidade de aproximadamente 46,37% para essa região, enquanto que no distrito de diamantina apenas 21,29 % e no distrito de Espigão D´oeste este tipo de espectro representa 28,12%. Vale ressaltar que em Juína esse tipo de espectro está relacionado principalmente as amostras que possuem baixa concentração de nitrogênio.

Espectro de fotoluminescência do tipo III

Para os cristais de diamantes que apresentaram este tipo de espectro, observa-se uma predominância no distrito de Diamantina com cerca de 41,66 % nas amostras estudadas. O alto percentual deste tipo de espectro verificado entre os diamantes deste distrito pode estar associado com defeitos devido a radiação das partículas α , que dão origem a camada verde e marrom na superfície do diamante. Nos diamantes do Espigão do Oeste este tipo de espectro

ocorre em 15,62% das amostras analisadas e na província kimberlítica de Juína ocorre em 17,39 % das amostras.

Espectro de fotoluminescência do tipo IV

Este tipo de espectro é característico dos diamantes do distrito de Cacoal predominando numa percentagem de 77,67% das amostras de diamantes dessa região. Em outras localidades estudadas verifica-se também a ocorrência deste tipo de espectro de fotoluminescência, mas com um percentual mais baixo, principalmente na província kimberlítica de Juína, ocorrendo em apenas 4,36% das amostras. Já no distrito de Diamantina foi observado em 27,78 % e no Espigão do Oeste em 12,51 % das amostras.

Espectro de fotoluminescência do tipo V

Este tipo de espectro caracteriza bem o distrito do Espigão D´oeste, registrando uma porcentagem de 40% dos diamantes estudados. Este tipo de espectro corresponde ao de segunda importância para o distrito de Cacoal, ocorrendo numa percentagem de 33,33%. Entretanto no distrito de Diamantina e na província kimberlítica de Juína aparece em percentagens baixas com valores de 7,4 % e 2,89% das amostras respectivamente.

Tabela 25 - Classificação dos tipos de espectros de fotoluminescência dos diamantes das diferentes áreas estudadas.

Província Ou Distrito	Tipo de modelo de espectro				
	Tipo I (%)	Tipo II (%)	Tipo III (%)	Tipo IV (%)	Tipo V (%)
Diamantina	1,86	21,29	41,67	27,78	7,4
Juína	28,98	46,38	17,39	4,36	2,89
Espigão	3,12	28,12	15,62	12,51	40,63
Cacoal	0	0	0	77,67	33,33

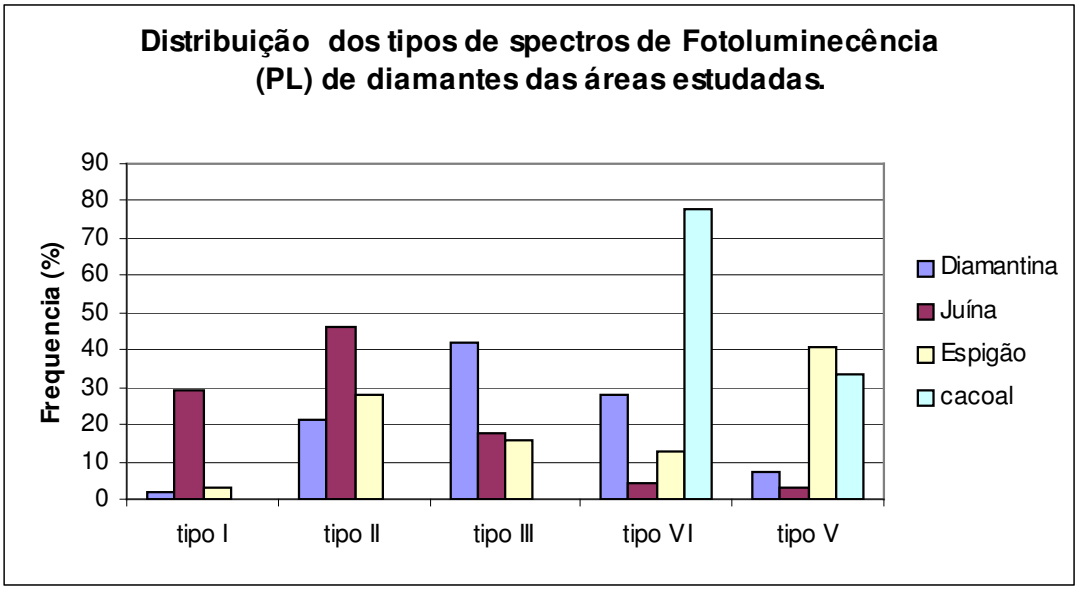


Figura 54 - Histograma comparativo dos tipos de espectros de Fotoluminescência dos diamantes das áreas estudadas.

6. 7. 2. 2. Interpretação dos defeitos

Os picos estreitos nos espectros de fotoluminescência representam defeitos associados às diferentes impurezas tais como nitrogênio, hidrogênio, níquel ou defeitos estruturais na rede cristalina do diamante e micro inclusões.

A tabela 26 apresenta os dados em percentagem dos picos estreitos relacionados a defeitos na estrutura cristalina dos diamantes. A partir desses resultados podemos discriminar as diferentes províncias e distritos.

A partir dos picos selecionados para comparar os diamantes das áreas estudadas, observa-se que os espectros de fotoluminescência dos diamantes no distrito de Diamantina (MG) ocorrem em uma percentagem baixa, exceto o defeito aos 489 nm e 665 nm que tiveram registro de 19% e 15% respectivamente.

A Província kimberlítica de Juína (MT) difere-se das outras áreas por apresentar o pico em 538 nm um valor alto de 54% das amostras de diamantes e pico em 489 nm, ocorre em 31% dos diamantes. O pico em 665 nm ocorre em 28% das amostras Os outros picos aparecem em percentagem aproximadamente 5% ou em quantidades ainda menores como mostra os dados da tabela 26.

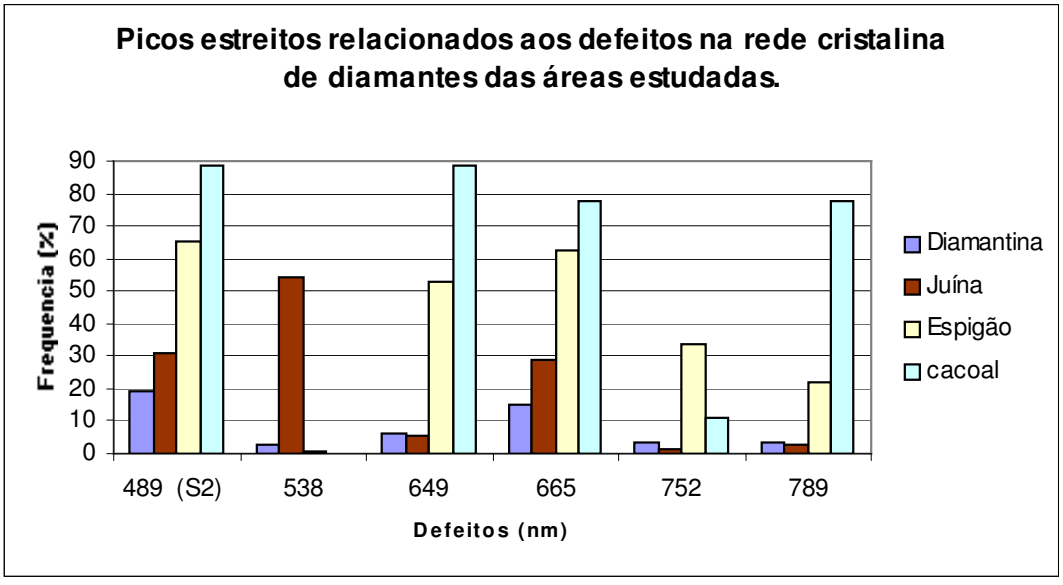
Na província de Pimenta Bueno (RO) onde foram estudados os diamantes dos distritos diamantíferos de Espigão do Oeste e de Cacoal, separado numa distância de 80 km, a distribuição dos picos estreitos relacionados aos defeitos, mostram uma diferença importante entre eles. Nota-se que o pico com linha de fonon zero a 489 nm ocorre com uma maior intensidade em relação as demais áreas, sendo que no Cacoal é observado em 88,8% dos diamantes e 65% no Espigão do Oeste. O pico de 649 nm também caracteriza os diamantes desses dois distritos, embora em Cacoal apareça em 88,8% das amostras de diamantes estudadas. Já o pico aos 538 nm é muito raro para os diamantes do Espigão do Oeste, sendo observado em apenas 0,5 % dos diamantes analisados. Tal pico não foi observado no distrito de Cacoal.

Os valores obtidos podem ser ainda bem apresentados para discriminar os diamantes das regiões estudadas, quando é construído o histograma, como mostra a Figura 55, que revela uma predominância de picos ou defeitos 489, 649, 665, 789 nm em porcentagem expressiva no distrito de Cacoal, enquanto que nas demais províncias esses valores são relativamente baixos.

Além desses picos, pode-se analisar outros picos que aparecem com pouca freqüência, mas auxiliam na comparação como mostram as tabelas 27, 28, 29 e 30. Nota-se que os diamantes de Cacoal não exibem picos de emissão relacionado aos defeitos no intervalo de 489 a 613nm.

Tabela 26. Comparação entre as diferentes províncias em relação aos picos estreitos, devido aos defeitos na estrutura do diamante.

Província Ou Distrito	Defeitos (nm)					
	489 (S2)	538	649	665	752	789
Diamantina	19	2,77	6,48	15	3,33	3,33
Juína	31	54	5,7	28,57	1,42	2,88
Espigão	65	0,5	53,12	62,5	34	21,87
Cacoal	88,8	0	88,8	77,77	11,11	77,77



Valores em (%)

Figura 55 - Histograma dos picos estreitos dos diamantes das áreas estudadas, relacionados aos defeitos da rede cristalina do diamante.

Tabela 27 - Picos finos de PL dos diamantes do distrito de Diamantina (MG)

Picos (nm)	Defeito
489	S2
504,3	H3
514	
515	(NV^0)
526	(NV^0)
529,21	
534	
536	
538	
542	
566	
572	
574	(NV^0)
578	
585	
597	
613	Raman 2 ordem
628	
649	
665	
670	GR1
682	
708	
710	
724	
731	
748	
752	
774	
789	

Tabela 28 - Picos finos de PL dos diamantes da PKJ

Picos (nm)	Defeito
489	S2
497	H4
523,5	S2
529,21	
532	
534	
538	
548	
554,8	
556	
563	
573	
578	
592	
606,4	
607	
610	
613	Raman 2 ordem
618,4	
628	
649	
650	
665	
669	
698	
701	GR1
709	
729	
732	
752	
789	

Tabela 29 - Picos finos de PL dos diamantes do distrito de Espigão D´oeste (RO).

Picos (nm)	Defeito
489	S2
505	
509	
517	
519	
538	
554,8	
578	
601	
612	
613	Raman 2 ordem
649	
650	
665	
670	GR1
698	
702	GR1
709	
710	
724	GR1
732	
749	
752	
789	

Tabela 30 - Picos finos de PL dos diamantes do distrito de Cacoal (RO)

Picos (nm)	Defeito
489	S2
613	Raman 2 ordem
616	
628	
649	
660	
665	
680	NV?
682	
708	
724	GR1
749	
752	
789	
810	

Alguns espectros de emissão de fotoluminescência dos diamantes das áreas estudadas são apresentados nas Figuras 56, 57, 58 e 59. Nestes espectros observam-se também os picos finos. Nota-se no canto direito de cada diagrama o tipo de espectro relacionado.

6. 7. 3. Discussão

Existem poucos trabalhos relacionados a estudo da fotoluminescência em diamantes naturais, principalmente referente aos diamantes brasileiros. Os resultados obtidos nessa Tese foram comparados com os trabalhos encontrados na literatura tais como o trabalho do Spetsius (1995) que aplicou a técnica nos diamantes da Plataforma da Sibéria, o outro trabalho de extrema importância é de Iakoubovskii e Andriaenssens (2002) que caracterizaram os diamantes de Argyle (Austrália).

A classificação dos diamantes mediante o tipo de espectro de fotoluminescencia mostra uma grade variação entre as áreas. Os diamantes que exibem o espectro de PL do tipo I, são extremamente raros, ou seja, ausente em outras áreas, enquanto que na província kimberlítica de Juína registra-se em uma percentagem consideravelmente alta. O mesmo tipo de fotoluminescência, foi observado por Plotnikova et al. (1980) apud Spetsius (1995) atribuído a espectros de diamantes de coloração marrom com traços de deformação plástica. Esse resultado está de acordo com os 90% de diamantes de Juína que apresentaram esse tipo de espectro e sofreram o efeito da deformação plástica. O pico a 538 nm é comum nos diamantes do tipo IaB, e os espectros de infravermelho mostram que o nitrogênio se encontra em alto estado de agregação em algumas amostras, sendo que em uma parte das amostras, o estado de agregação de nitrogênio alcança 100% IaB.

Os espectros de PL nos diamantes do distrito de Diamantina, são caracterizados principalmente pelo tipo de espectro III, e neste predominam os diamantes com capas verde e marrom. Esses diamantes neste distrito representam cerca de 50% da produção local e constituem a principal fonte de diamantes desse tipo no Brasil (CHAVES, 1997). Essa capa verde e marrom desaparece no polimento durante a lapidação. Mostrando que ocupa apenas uma película finíssima que pouco afeta no valor comercial das pedras. O mesmo ocorre quando o diamante apresenta a capa de coloração amarela.

Várias pesquisas realizadas a respeito da presença de capa verde em diamantes de kimberlitos do continente africano mostraram que está relacionada a irradiação natural dos

cristais por partículas - α liberadas por minerais ou soluções com tório e /ou urânio (VANCE et al. 1973, HARRIS et al. 1975). No entanto Orlov (1973) apresenta a outra hipótese, preferindo atribuir a coloração verde a certos elementos cromóforos na parte mais externa dos cristais. Para os diamantes de Diamantina, Haralyi e Rodrigues (1992) atribuíram o alto porcentual de diamantes de capa verde na mina de Campos de Sampaio à presença de monazita no conglomerado da Formação Sopa Brumadinho, estando de acordo com Raal (1969), que descreveu diamantes com esta característica no conglomerado auro-uranífero de Witwatersrand (África do Sul). Essa irradiação além de formar capas verdes, marrom e amarela, deve ter gerado também defeitos na estrutura do diamante, criando assim vacância no retículo cristalino do diamante. Chaves (1997) verificou que a distribuição dos diamantes encapados apresentam um controle geográfico no distrito de Diamantina. As áreas com maior percentual de diamantes encapados indicam que a coloração foi adquirida no próprio depósito secundário. Em locais onde ocorre em baixa percentagem houve um transporte dos diamantes da área da fonte e consequentemente diminuição dos diamantes encapados. Indícios de uma provável mistura com diamantes provenientes de outras localidades é a causa de menores volumes relativos de diamantes tingidos (CHAVES, 1997). É interessante notar que os picos estreitos selecionados para comparar os diamantes analisados em Diamantina ocorrem em poucas amostras, embora existam picos bem característicos desse distrito como mostra a tabela 26.

Nos distritos de Espigão do Oeste e Cacoal predominam os espectros de fotoluminescência do tipo IV e tipo V. O estudo de infravermelho nesses diamantes, revelou um menor estado de agregação do nitrogênio que poderia explicar a percentagem elevada do tipo IV e V. Entretanto os diamantes desses distritos mostram picos estreitos de emissão em quase todas as amostras, enquanto que nas demais áreas os valores são baixos. Isto deve estar correlacionado também ao menor estado de agregação do nitrogênio, e a presença de outras impurezas como o carbonato na estrutura do diamante (CO_3^{-2}).

Localizados na mesma província é de se esperar semelhanças e talvez pequenas diferenças entre os espectros de fotoluminescência dos diamantes do distrito de Espigão do Oeste e Cacoal, mas os dados mostram que os espectros de Cacoal estão apenas confinados nos tipos IV e V em porcentagem mais elevada do que no Espigão D´oeste. Ressalta-se também a diferença nos picos estreitos (489; 538; 649; 665; 752 e 789 nm) além dos outros picos característicos de cada área.

A importante presença de tais picos poderia também explicar o fato dos diamantes de Cacoal apresentarem alta intensidade de emissão enquanto que no distrito do Espigão D´oeste

com menor intensidade, talvez seria a razão da maioria de diamante de Cacoal é fluorescente enquanto no outro distrito predomina os diamantes não fluorescentes (seção 3. 3).

Conforme apresentado na literatura (veja discussão acima), as causas dessas diferenças são diversas e dependentes de fatores cujos controles nem sempre são conhecidos, o que dificulta as interpretações dos possíveis processos ocorridos.

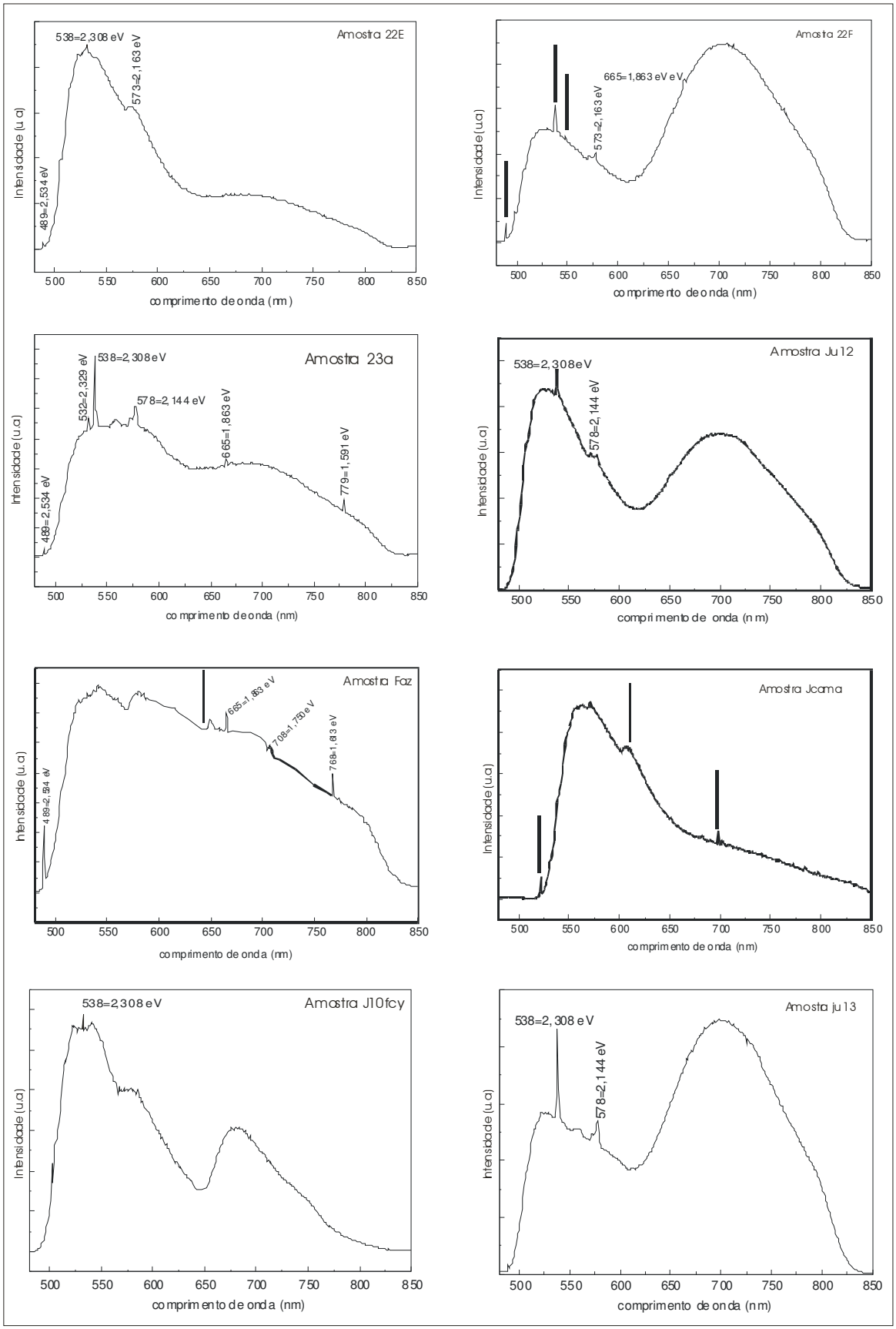


Figura 56: Espectro de emissão de fotoluminescência dos diamantes da província kimberlítica de Juína (MT).

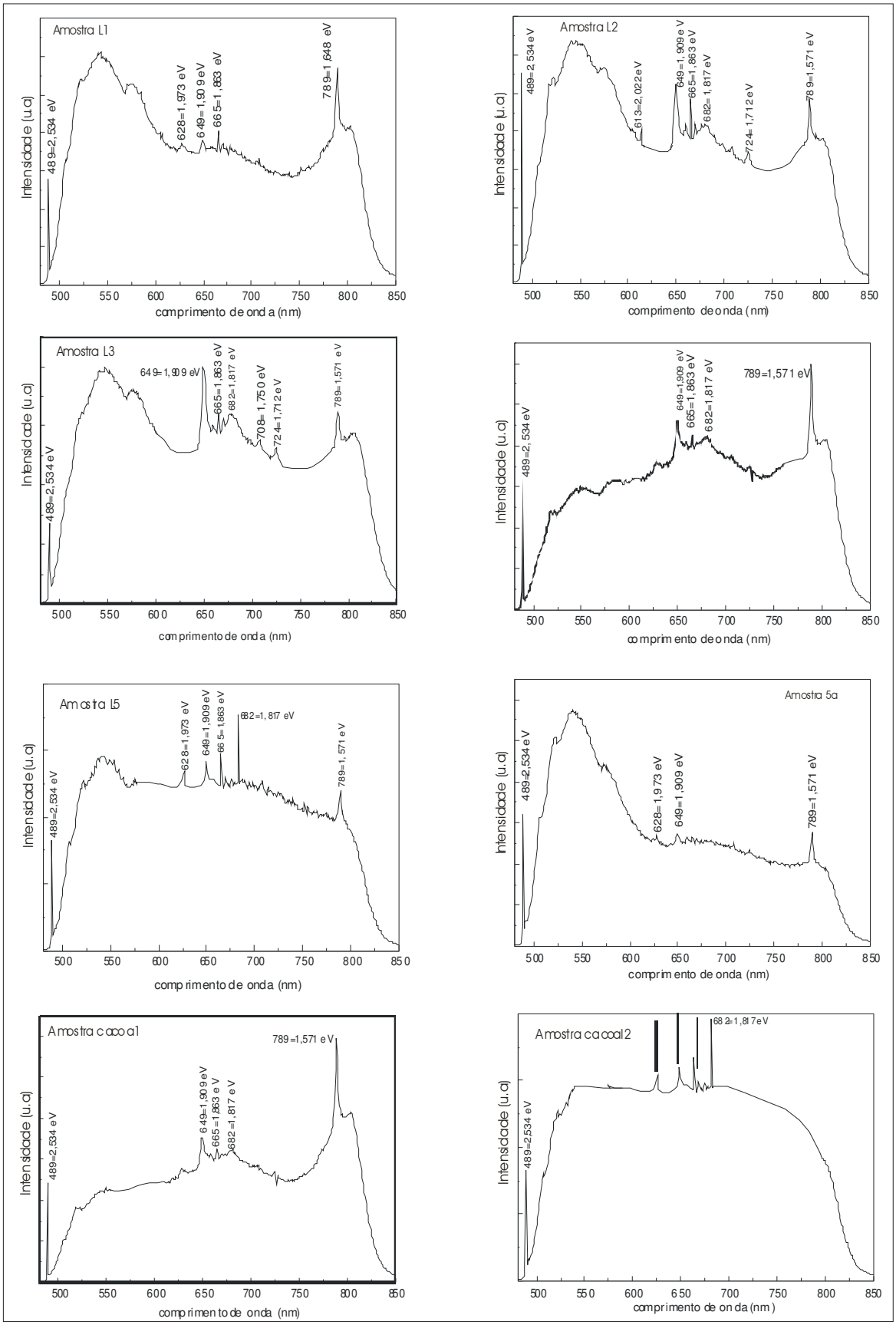


Figura 57: Espectro de emissão de fotoluminescência dos diamantes do distrito de Cacoal (RO)

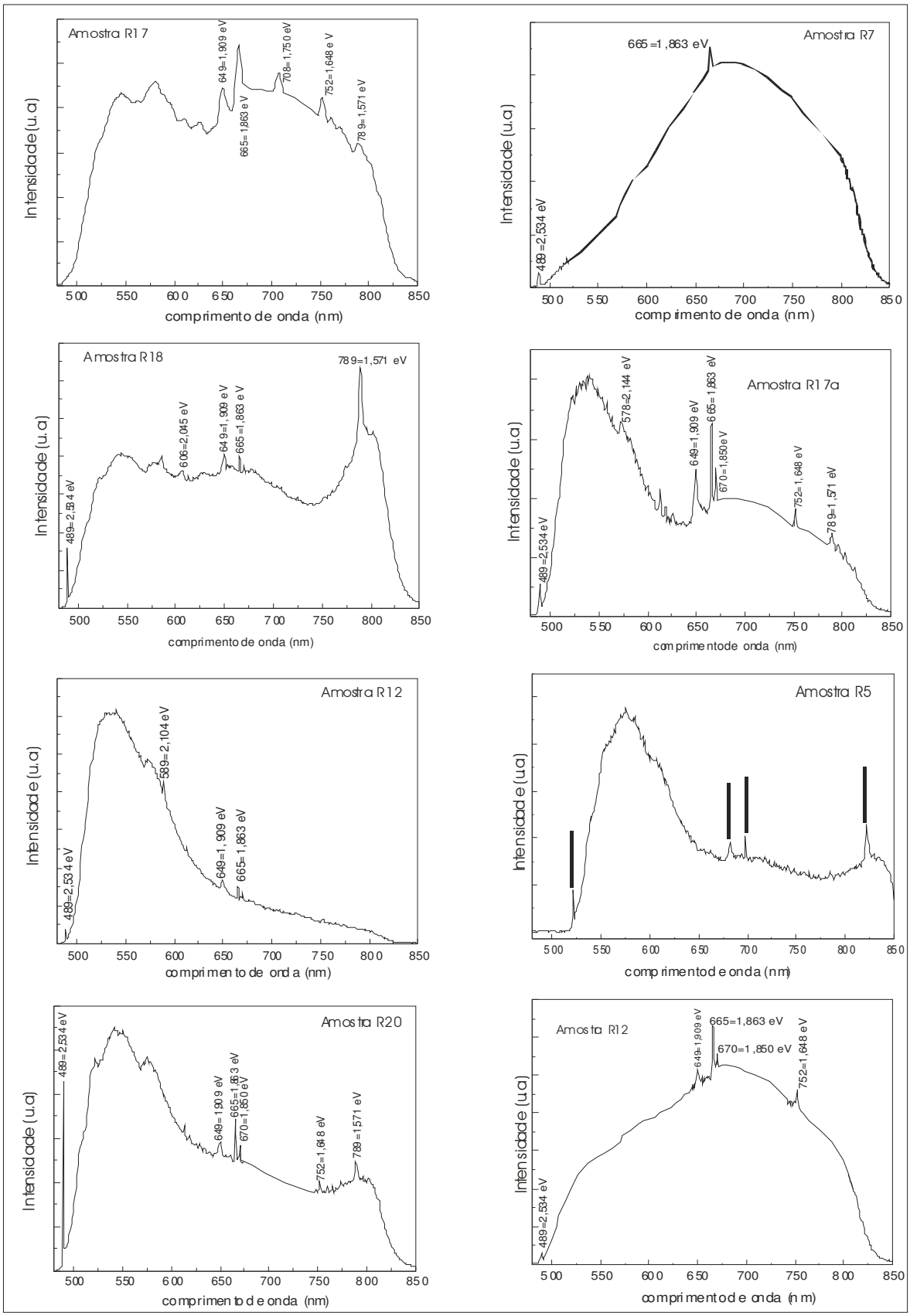


Figura 58: Espectro de emissão de fotoluminescência dos diamantes do Espigão D´oeste (RO))

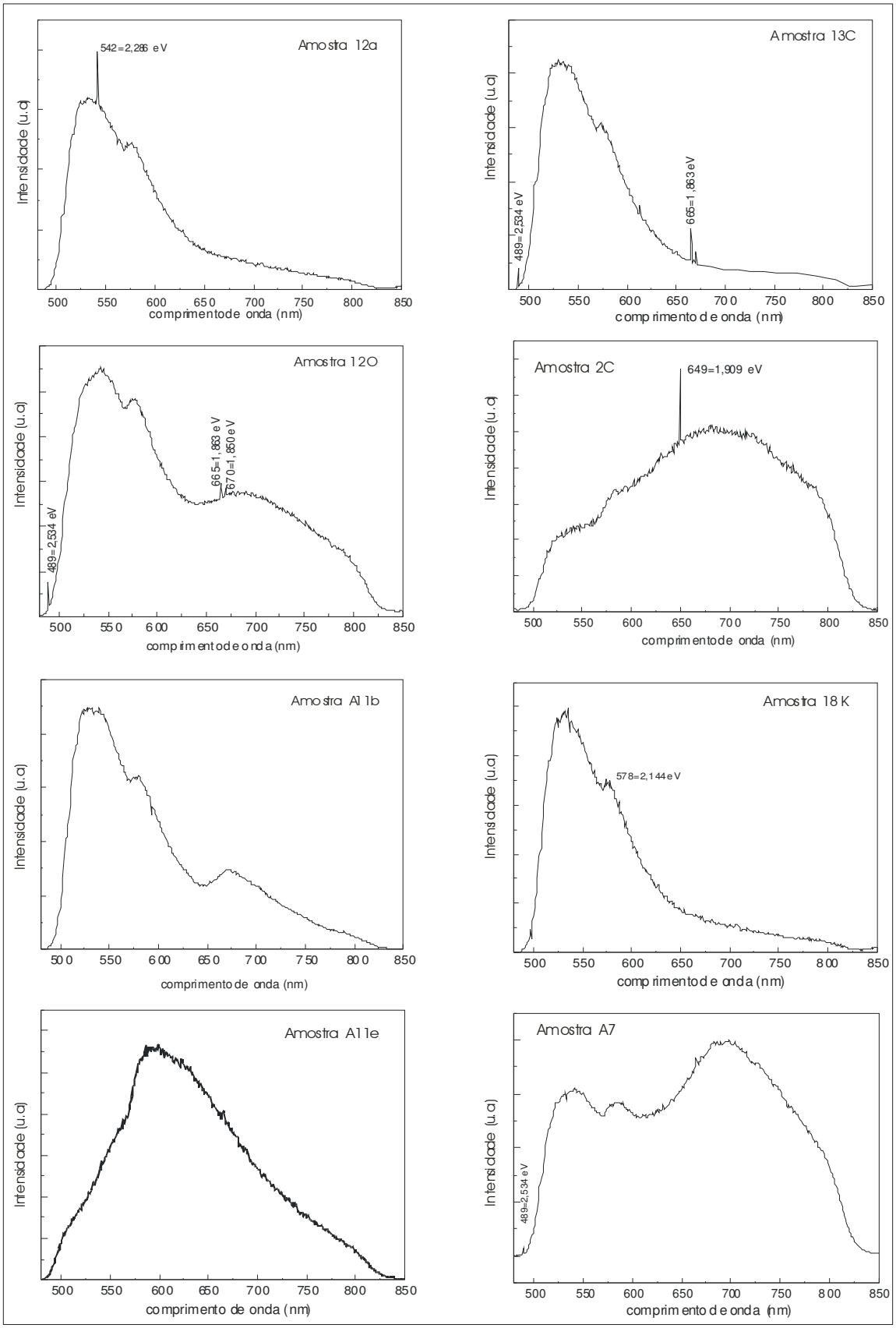


Figura 59: Espectro de emissão de fotoluminescência dos diamantes do distrito de Diamantina (MG)

6. 8. Luminescência (visível e ultravioleta) e espectroscopia de excitação da luminescência

Com o propósito de determinar o comportamento de espectros de fotoluminescência nas regiões visível e ultravioleta, foram feitas várias medições de espectros de excitação com observação centrada em 450 nm e espectro de emissão com observação centrada em 390 nm.

O espectro de emissão é um gráfico do comprimento de onda emitido versus a intensidade relativa da luz emitida, ou seja um gráfico do comprimento de onda versus a probabilidade que a luz emitida tenha a mesma energia deste comprimento de onda.

O espectro de excitação é um gráfico do comprimento de onda incidente (luz incidente) versus a fluorescência total emitida, ou seja é um gráfico do comprimento de onda em função da probabilidade de excitação.

Para esse fim foram analisados 112 diamantes, da província kimberlítica de Juína (MT), 15 diamantes do distrito de Cacoal (RO), 54 diamantes do distrito do Espigão D´oeste (RO) e 121 diamantes do distrito de Diamantina (MT).

Os dados sobre o comportamento dos espectros estudados, revelaram os picos nos seguintes comprimentos de onda 330 nm, e 415 nm, no espectro de excitação. E no espectro de emissão exibiram os picos 415 nm, 482 nm, 530 nm e 576 nm. O pico aos 415 nm está relacionado ao estado de agregação de átomos de nitrogênio N3 e possui o pico secundário em 482 nm. Nestes espectros tanto de excitação e como de emissão observa-se uma banda larga que possui a posição de maior intensidade no comprimento de onda em aproximadamente 400 nm. Em ambos espectros do mesmo diamante exibem o componente N3 (415 nm). No determinado intervalo os espectros possuem algumas características semelhantes, quando são bem observados parecem ser uma a imagem espelhar do outro. Isto mostra que um sistema de vibração observado no espectro de excitação pode também ser excitado no espectro de emissão, obtendo assim os defeitos tem o mesmo significado físico como por exemplo o pico em 415nm observado tanto no espectro de excitação como no espectro de emissão..

Nos espectros de excitação foram detectadas as bandas finas 330 nm e 415 nm e a banda larga 362nm a 410 nm, enquanto que nos espectros de emissão foram observadas as bandas finas em 415 nm, 482 nm, 531 nm e 576 nm.

Nos espectros de emissão dos diamantes estudados, observa-se uma banda larga com a intensidade máxima em 435 nm. Vale ressaltar que essa posição pode ligeiramente sofrer mudança, dependendo do comprimento de onda de excitação e a composição do diamante, como estão distribuídas as impurezas e os defeitos presentes na estrutura cristalina.

O intervalo o intervalo para emissão foi restrito a 400 nm e 650 nm. O interessante é que os espectros das amostras apresentam uma banda larga entre 475 nm e 550 nm, o que é atribuído à emissão de impureza ou defeitos na estrutura do diamante. Os espectros de excitação dos diamantes estudados foram realizados no intervalo de 300 nm a 440 nm. Os resultados revelaram uma banda larga entre 362 nm e 410 nm, além dos picos a 415 nm e de 330 nm.

Os cento e doze espectros de excitação e de emissão dos diamantes da província kimberlítica de Juína (MT), revelaram que 28,57 % das amostras apresentaram ambos espectros com as bandas largas principais com as mesmas intensidades máximas como está ilustrada na (Figura 60 amostras 21a e Faz12v). Sendo que o 71,43% das amostras exibem a banda larga do espectro de emissão com a intensidade maior quando comparada com a banda larga principal do espectro de excitação (Figura 60 amostras Fam, ju3, ju11, e ju13). O pico de 415 nm atribuído à presença de N3 foi observado em quase todos diamantes analisados, o outro pico que não é muito comum, mas apareceu em algumas amostras em 330 nm, nos espectros de excitação, este se verificou em 19,64% dos diamantes. O pico em 576 nm foi identificado nos espectros de emissão, de alguns diamantes, como mostra a (Figura 60 Ju11, ju13 e Faz 12v), talvez seja uma das características dos diamantes dessa região como não foi verificado nos espectros de nenhuma outra província ou distrito estudado nesse trabalho. Ainda no espectro de emissão foi constatado que em 17,85% das amostras uma banda larga com intensidade que pode ser considerada baixa ou média e abrange o intervalo de 490 nm a 530 nm Figura 60 amostra Ju3.

Os dados dos espectros de excitação e de emissão dos 54 diamantes do distrito do Espigão D´oeste (RO) analisados, mostraram que 7,40% dos diamantes correspondem a espectros de emissão e excitação com as bandas largas principais, com as mesmas intensidades máximas Figura 61 amostra Azst. Sendo que 60 % dos diamantes exibiram os espectros de emissão com a banda larga com a intensidade maior que do espectro de excitação Figura 61amostra R2, R4, R9 e R24. Dentre estes 32,6 % dos diamantes desse distrito apresentaram os espectros de emissão uma banda larga principal ocupando o intervalo menor Figura 61 amostras R2, R9, e R24. A outra característica que pode também ser bem marcante é que 70% dos espectros de excitação exibem o pico de intensidade fraca em 330 nm.

No distrito de Cacoal (RO) das 15 amostras de diamantes analisadas, uma amostragem com um número muito reduzido comparado com as outras áreas analisadas nesse trabalho. No entanto, os dados obtidos revelaram que 60% dos espectros de excitação e de emissão

exibiram o comportamento espelhar onde as posições (comprimento de onda em nm) das intensidades máximas das bandas principais possuem a mesma intensidade. Enquanto que 40% dos diamantes corresponde ao espectro de emissão onde a intensidade da banda larga principal é maior em relação a banda larga do espectro de excitação. Sugere-se que nos futuros trabalhos o estudo seja realizado com um número maior de amostras para tornar os cálculos e resultados estatísticos mais confiáveis, diminuindo assim o desvio padrão. A Figura 62 apresenta os diagramas dos espectros de excitação e de emissão típicos dos diamantes do distrito de Cacoal (RO) amostras L1, L2, L3, L5, caçoa1 e cacoal3 .

Os 121 diamantes analisados do distrito de Diamantina (MG) apresentaram os seguintes resultados: em 26,44 % das amostras exibiram os espectros de excitação e de emissão com as bandas largas, com a mesma intensidade máxima como mostra a (Figura 63 amostras 5a, a12b). Geralmente não são observados os picos estreitos de 482 nm e 530 nm como é freqüente nos diamantes de outras áreas estudadas. A outra característica é que em 33,88 % dos espectros de emissão apresentam a banda larga principal no intervalo reduzido compreendido entre (425 nm a 440 nm) Figura 63 amostras 13f. .

Uma das características marcante revelada nos espectros de emissão dos diamantes deste distrito é que a banda larga que aparece em algumas amostras no intervalo entre 490 nm a 530 nm, freqüentemente possui intensidade maior e ás vezes a intensidade dessa banda chega a ser superior em relação á banda larga principal (410 nm a 475 nm), esses tipos de diamantes representaram 21,48% dos diamantes analisados Figura 63 amostra shb e 12j.

Os dados de fotoluminescência obtidos nos diamantes das regiões estuadas, podem ser ainda sintetizados para uma melhor ilustração e comparação na tabela 31.

Tabela 31- Discriminação dos picos de fotoluminescência (PL) de diamantes das áreas estudadas.

		Bandas observadas (nm)			
Local	N^{o} amostras	IBPEM= IBPEX	IBPEM > IBPEX	330 nm	Banda larga 490 - 530
Juína	112	28,57%	71,43%	19,64%	17,85
Diamantina	121	26,44%	-	26,44	21,48%
Espigão D´oeste	54	7,40%	60%	70%	-
Cacoal	15	60%	40%	20	-

* IBPEM – Intensidade da banda principal de emissão (420 – 485 nm)

* IBPEX – Intensidade da banda principal de excitação (360 – 410 nm)

* No distrito do Espigão D´oeste 32,60 % dos diamantes apresentam a banda larga principal, num intervalo muito menor.

- A presença do pico aos 576 nm na província kimberlítica de Juína

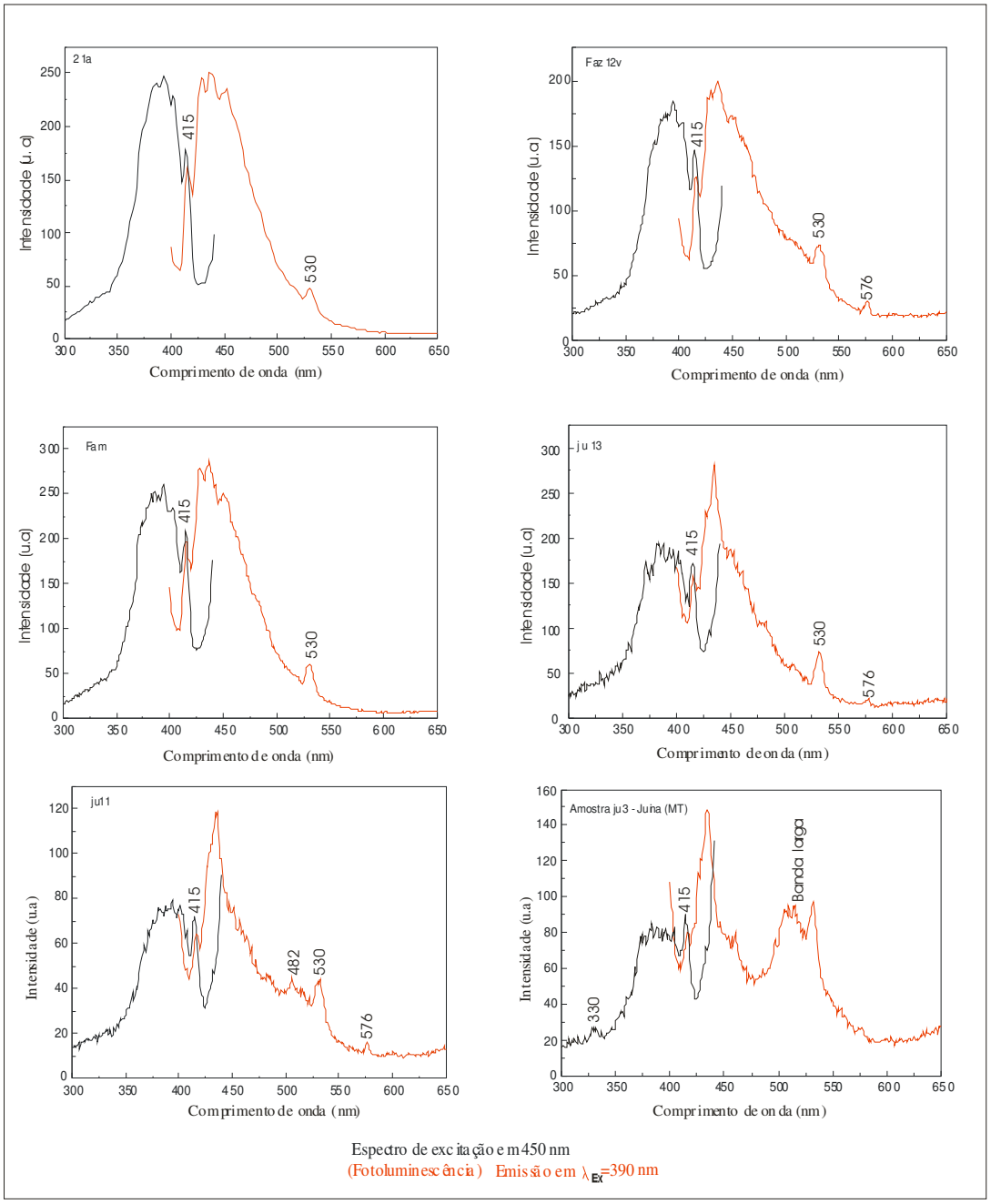


Figura 60: Espectros de excitação e de emissão dos diamantes da província kimberlítica de Juína (MT), No canto superior esquerdo de cada diagrama está a identificação da amostra.

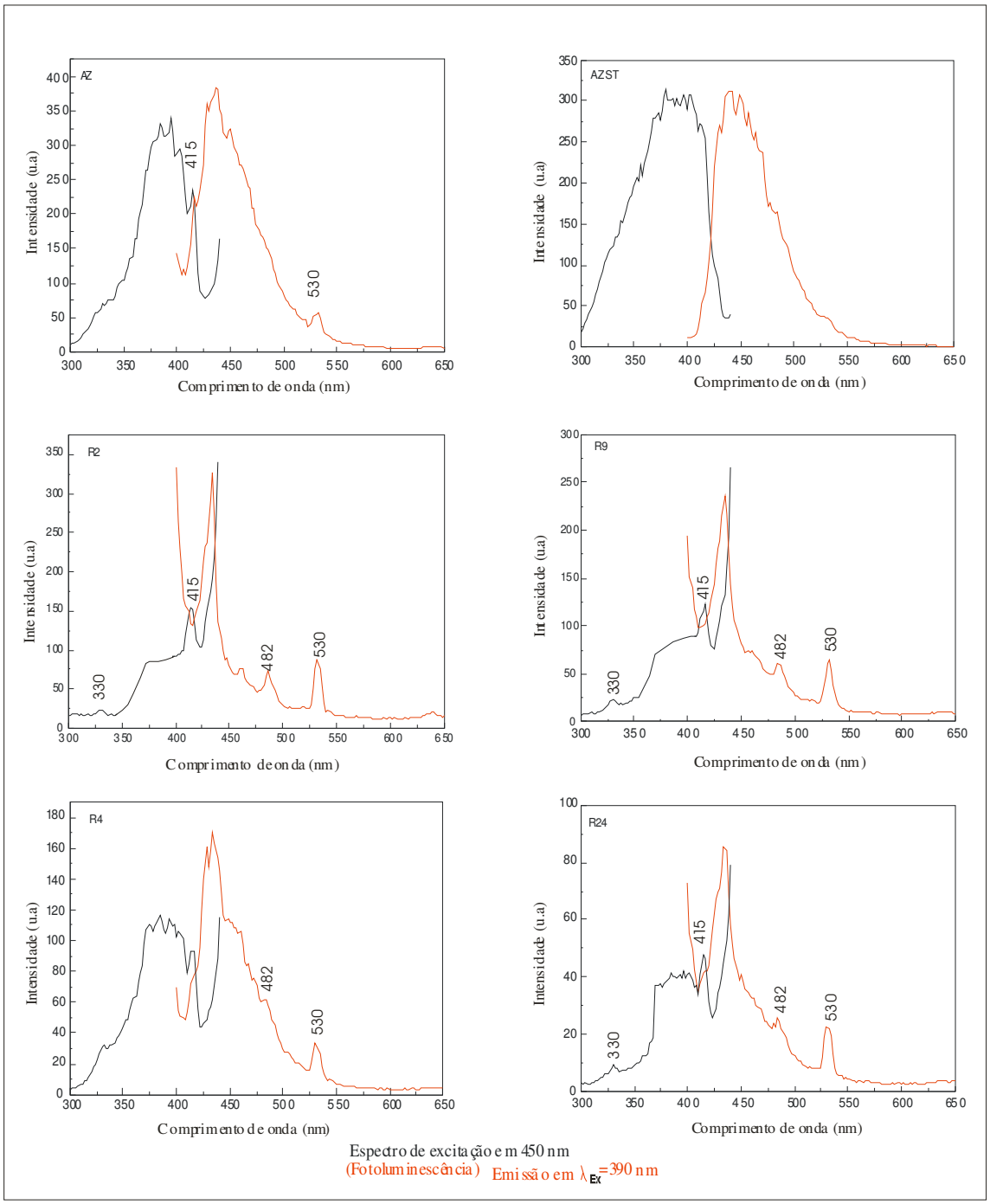


Figura 61. Espectros de excitação e de emissão dos diamantes do distrito do Espigão D´oeste (RO), No canto superior esquerdo de cada diagrama está a identificação da amostra.

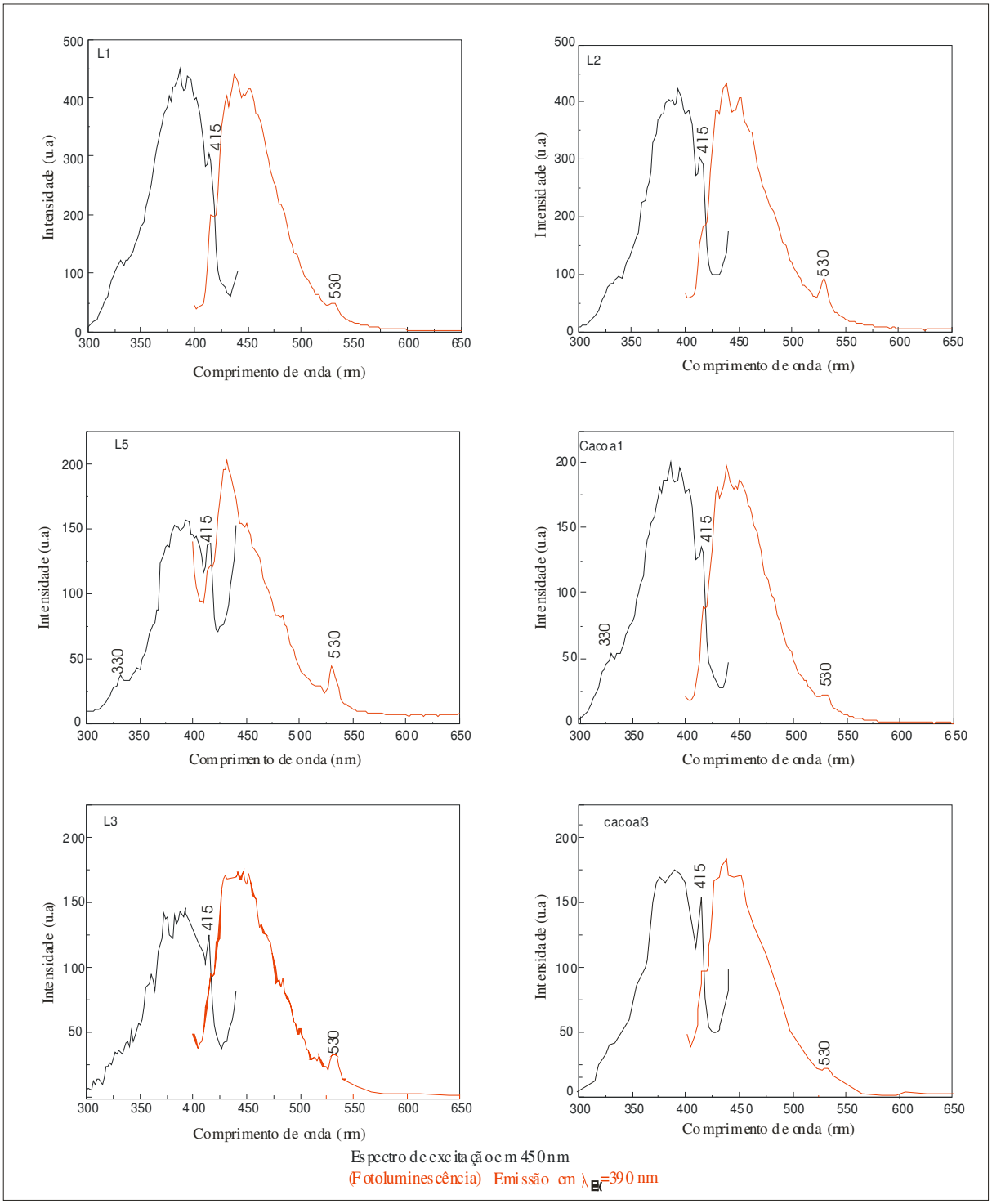


Figura 62: . Espectros de excitação e de emissão dos diamantes do distrito do Cacoal (RO). No canto superior esquerdo de cada diagrama está a identificação da amostra.

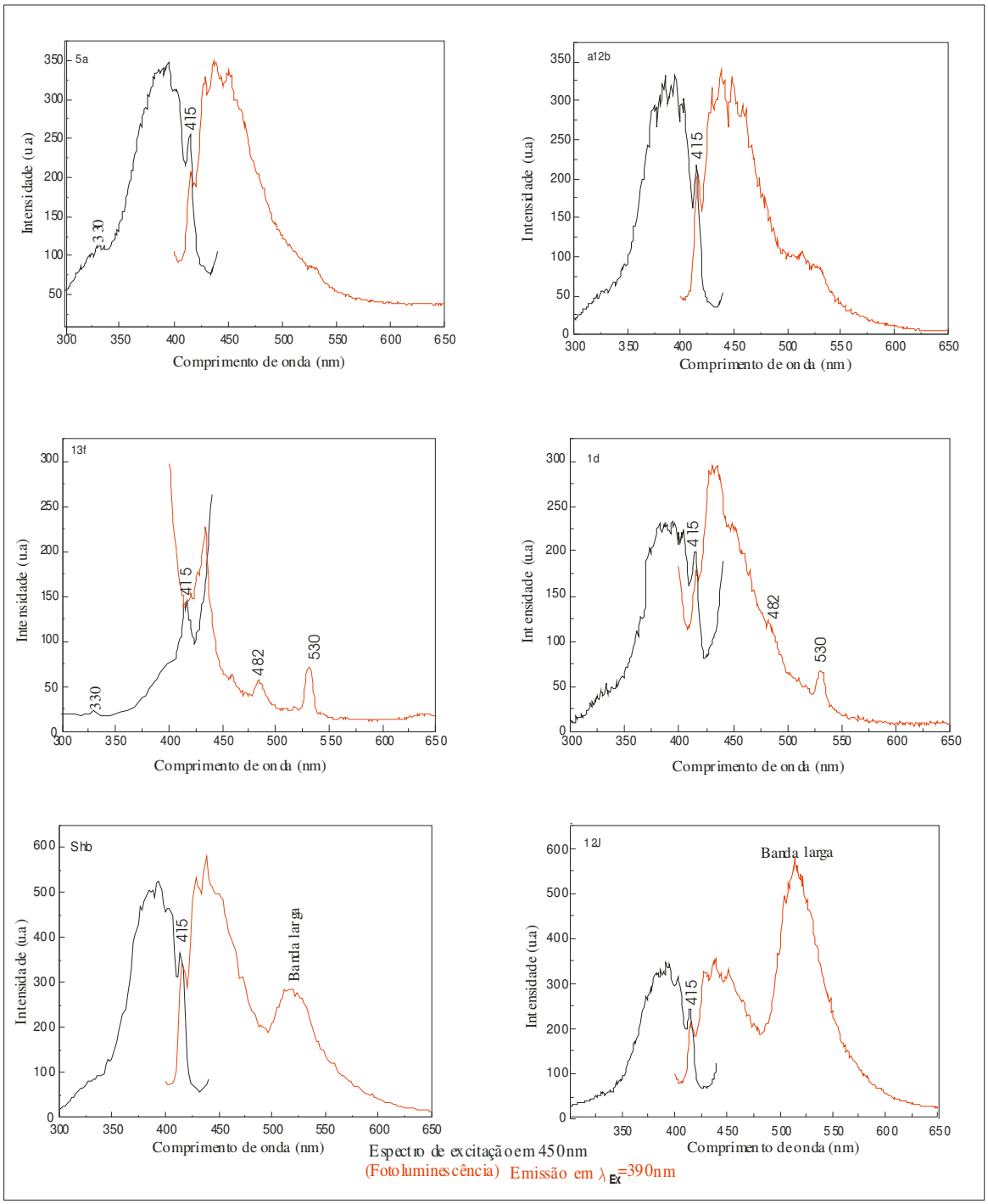


Figura 63: Espectros de excitação e de emissão dos diamantes do distrito de Diamantina (MG), No canto superior esquerdo de cada diagrama está a identificação da amostra.

6. 9. RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (EPR)

O fenômeno de EPR é mais simplesmente explicado por considerar primeiramente o comportamento de um elétron livre (WILMSHURTS, 1968), sendo que de acordo com a teoria quântica, o elétron possui um momento magnético intrínseco relacionado ao seu spin. Na presença de um campo magnético, ele irá sentir então a atuação de um torque tendendo alinhar seu momento magnético com o campo. A energia do sistema, no entanto, depende do ângulo entre o momento magnético e o campo aplicado. Dessa forma, a teoria quântica estipula que somente dois valores de energia são possíveis, significando que o spin do elétron só pode assumir dois ângulos relativos ao campo aplicado (0 ^{o} ou 180 ^{o}). Se a radiação eletromagnética está aplicada com uma freqüência que corresponde a separação entre as energias permitidas, a energia é absorvida do campo eletromagnético. Observa-se a condição de ressonância assumindo que o momento magnético do elétron é β (μ_B), o magneton de Bohr, e que cada momento deve estar alinhado, paralelo ou antiparalelo, ao campo magnético aplicado. A Figura 64 mostra a diferença de energia ΔE entre as duas condições dadas pela equação .

$$\Delta E = g\,\beta\,H_0 \cong 2\,\beta\,H_0$$ Onde,

H é o valor do campo magnético aplicado e o fator g para o elétron livre é tomado como 2.

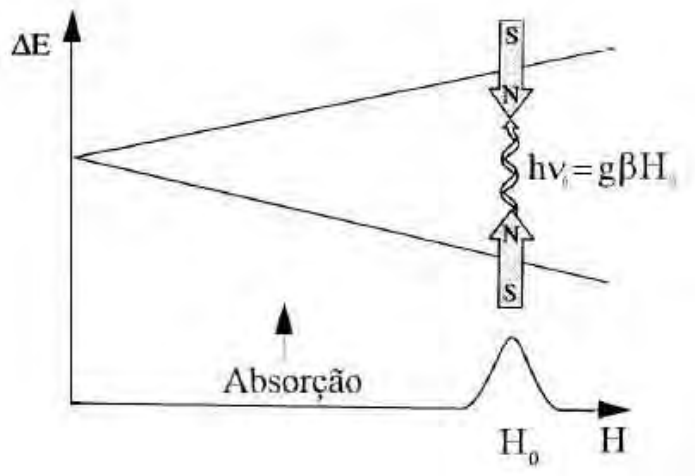


Figura 64 - Variação das energias dos estados de spin como função do campo magnético aplicado. (URBANO, 2004).

Se levarmos em conta, elétrons ligados ao átomo, as condições se tornam um pouco diferentes (WILMSHURST, 1968). Às vezes o fenômeno de EPR não é observado devido aos elétrons tenderem a se emparelhar uns com os outros. Onde o emparelhamento está completo, virtualmente nenhum momento magnético devido ao spin é observado e o material é considerado diamagnético. Quando o eparelhamento está incompleto, a substância é considerada paramagnética e geralmente o EPR é observado. Quando elétrons estão ligados, a condição para ressonância é dada pela seguinte equação:

$$\Delta E = h\,\nu_0 = \mathbf{g}\,\beta\,H_0$$

Onde g é chamado de fator de separação espectroscópico (FSE) e ν_0 é a freqüência na qual ocorre o EPR. Vale ressaltar que para elétrons livres, o valor g é igual a 2,002319, enquanto que para elétrons desemparelhados em átomos, moléculas e cristais, os valores de g são distintos a este e dependerão dos detalhes eletrônicos de cada composto em particular.

Os estudos de espectroscopia de EPR de diamantes via EPR pode ser usada para classificação de diamantes ou seja em diferentes aplicações em eletrônica como também na reconstrução de condições geológicas da cristalização do diamante.

Diferentes centros paramagnéticos ocorrem freqüentemente nos diamantes naturais, que são relacionados com a presença de nitrogênio, níquel e defeitos na estrutura da rede cristalina. Mineeva et al. (1996) examinaram lotes de diamantes das minas de Yakutia, Ural África do Sul e China de diferentes morfologia e cores, aplicando a técnica de EPR. A partir dos resultados obtidos os autores classificaram os diamantes em cinco principais grupos: o primeiro grupo corresponde aos diamantes que possuem o principal centro P1 (átomos isolados de nitrogênio na posição do carbono); o segundo grupo tem como o centro principal N1, N4, W7 (dois átomos de nitrogênio em diferente configuração) o terceiro grupo tem como o centro principal P2, W21 (que tem sido atribuído à agregação de três átomos de nitrogênio); o quarto grupo tem o centro principal N2 (atribuído a defeitos de deslocação) sendo o quinto grupo refere-se aos centros paramagnéticos relacionados ao elemento químico Ni (NE1, NE2, NE3, NE4, NE5 e M1), oxigênio (OK1) e deslocamento relacionado a centros com S=1 (A1, D1). As Figuras 65 e 66 apresentam espectros exibindo as linhas características de EPR que podem ser encontradas nos diamantes.

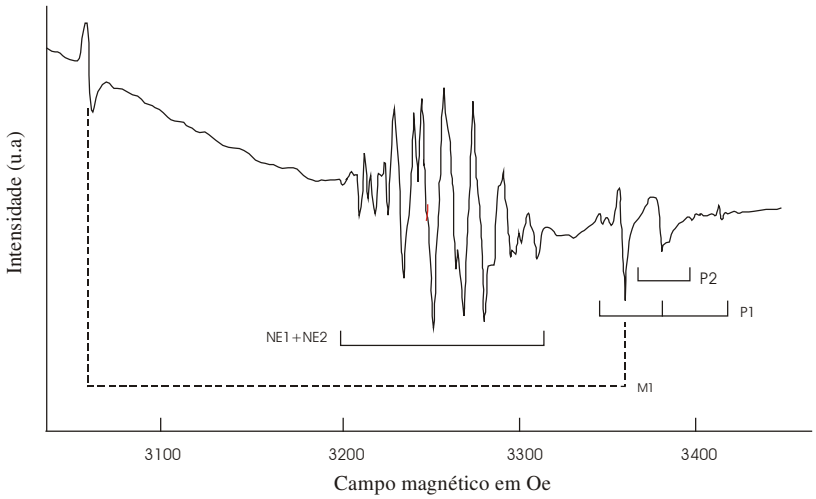


Figura 65 - Espectro de EPR de diamantes exibindo os centros NE1, NE2, P1, P2 e M1.

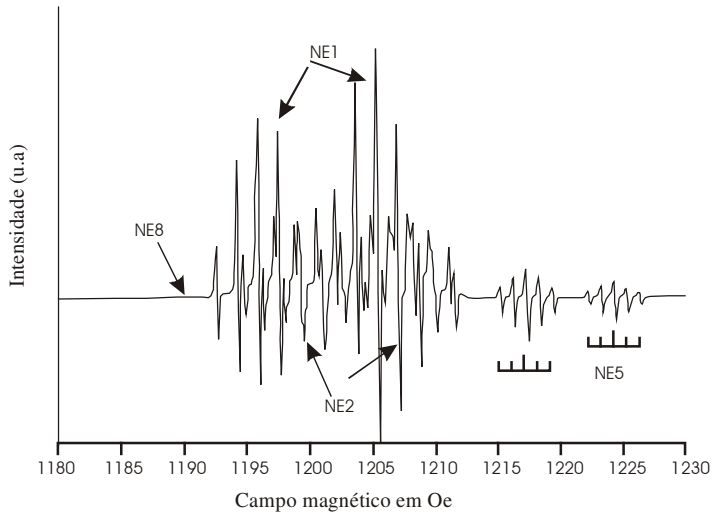


Figura 66: Espectro de EPR de diamantes exibindo os centros NE1, NE2, NE5 e NE8. Nadolinny et al. (1999).

Os centros paramagnéticos que ocorrem com mais freqüência e com maiores concentrações são P1, P2, N2. Sendo que os centros P1 e P2 chegam a atingir concentrações máximas de spin de 10^{18} spin/g e N2 com aproximadamente 10^{18} spin/g. Outros centros são apenas observados somente quando existe um desses três centros principais.

Os diamantes da mina de Yakutia (Rússia) exibem centros paramagnéticos NE1, NE2 e M1 relacionados ao elemento químico níquel (Ni). A concentração de centros de níquel

encontrada na maioria dos cristais é muito baixa. Raramente, os cristais possuem concentração superior a 10^{17} cm $^{-3}$ (MINEEVA et al.1996).

Os estudos realizados por Nadolinny e Yelisseyev, (1995) relacionados aos centros que envolvem o íon de Ni^{+}, permitiram estabelecer o seguinte modelo: o centro NE1 é constituído por uma configuração em cadeia N-V-Ni-V-N onde os íons d estão localizados na posição de vacância dupla e a direção de N-Ni-N é de 14° com respeito ao eixo [110]; O centro NE2 é similar ao centro NE1, mas inclui um nitrogênio adicional. O centro M1 representa um par doador-aceitador no qual um aceitador (possivelmente B ou A1) substitui o C, e um íon doador de Ni^{+} está localizado próximo da posição intersticial.

O centro NE5 relacionado ao níquel – nitrogênio (Ni-N) ocorre geralmente nos diamantes naturais e sintéticos que foram submetidos ao tratamento térmico. Este centro é atribuído ao defeito NE1 mais duas vacâncias, e é dificilmente observado devido a sua intensidade fraca com relação aos centros NE1, NE2 e NE3 (NADOLINNY e YELISSEYEV, 1993).

O centro NE8 ocorre quando o diamante que possui centros NE1, NE2 e NE3 é submetido a um tratamento térmico a uma temperatura de 2300 K. Este procedimento faz com que quatro átomos de nitrogênio formam o mesmo ângulo com o campo magnético, sendo bem caracterizado pelas nove linhas observadas no espectro de EPR. Vale ressaltar que o centro NE8 pode ser encontrado também nos diamantes naturais que contêm os centros de níquel-nitrogênio NE1-NE2 (NADOLINNY et al. 1999). Os mesmos autores verificaram nos diamantes da mina de Yakutia (Rússia) a correlação dos defeitos de EPR com picos de fotoluminescência com as seguintes linhas de fônon zero: 488,9 (NE2), 496,7 (NE1) e 523,2 (NE3).

6. 9. 1. Ressonância paramagnética eletrônica nas amostras estudadas

Todos os espectros de EPR obtidos são quase semelhantes e neles podemos observar a linha freqüentemente encontrada para o diamante. As análises foram realizadas no intervalo entre 0 a 10000 Oe, como está ilustrada na Figura 67, o espectro EPR de uma das amostras dos diamantes da província kimberlítica de Juína. Os resultados apresentados mostram que nenhuma outra linha de material foi identificada, a qual poderia estar associada à presença de níquel (Ni), confirmando a ausência deste elemento químico nas amostras de cristais de diamantes analisadas.

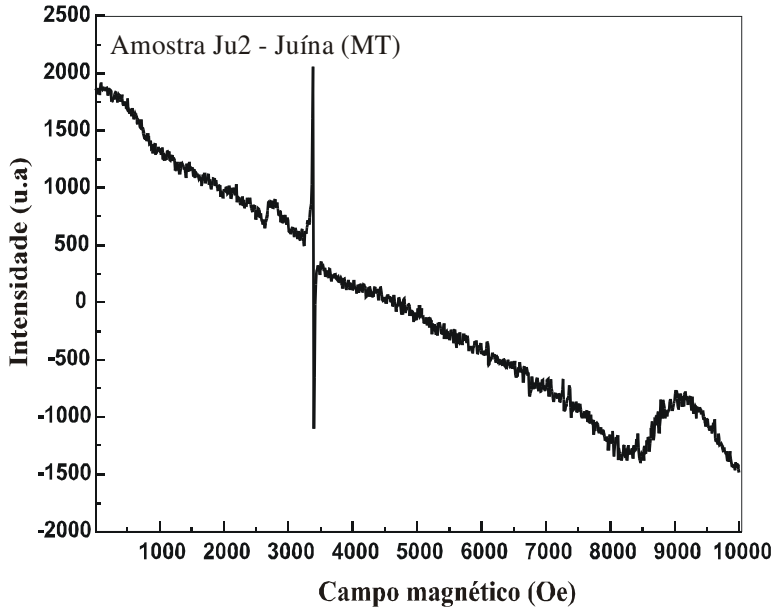


Figura 67 - Espectro de EPR de um diamante da província kimberlítica de Juína (MT),mostrando o intervalo utilizado para todas análises de EPR.

Esse fato mostra em princípio que as amostras de diamantes analisadas não possuem Ni na rede cristalina, caso contrário essas linhas estariam reveladas no espectro EPR. Contudo, o ponto mais importante é que os espectros de EPR mostram que esses diamantes, apesar de exibir bandas ou picos 488,9 nm (NE2), 496,7 (NE1) e 523,2 (NE3), 546,8 nm e 552 nm nos espectros de emissão de fotoluminescência (PL) segundo os dados da literatura esses picos são relacionados a níquel ou nitrogênio, mas o níquel não foi por EPR. Vale a pena notar que as bandas e os picos observados nos experimentos de PL são de fato apenas atribuídos ao nitrogênio e seus defeitos provocados na rede cristalina do diamante.

Apesar das análises de EPR apresentarem a ausência de níquel, os resultados obtidos permitem algumas considerações no tocante a discriminar os diamantes das diferentes regiões

estudadas. Os espectros de EPR dos diamantes do distrito do Espigão D´oeste (RO) são caracterizados pelo defeito P1, causados por defeitos associado aos átomos de nitrogênio isolados ou não agregado como mostra a Figura 68.

Os espectros de EPR dos diamantes do distrito de Cacoal (RO) exibiram dois padrões distintos, sendo o primeiro caracterizado por três linhas simétricas, relacionado ao defeito que, na literatura, foi atribuído a estrutura de nitrogênio e vacância (N-V) (LENEF et al. 1996). Já o segundo, consiste em duas bandas largas sendo uma no intervalo entre 2560 a 3000 Oe e a outra 8500 a 10000 Oe. Em todos os espectros, observam-se linhas principais (H_r = 3385 Oe e 3383 Oe) identificadas em todas as amostras. Elas ocorrem com uma intensidade muitíssimo fraca. Vale ressaltar que duas das amostras, que também apresentaram este tipo de espectro, possuem a coloração levemente azul.

Iakoubovskii e Adriaenssens, (2002) identificaram a partir de analises de EPR, em diamantes azuis da mina de Argyle na Austrália, a presença dos defeitos NE2 relacionados aos centros de níquel 2N-Ni. O defeito não foi encontrado nas amostras de diamantes azuis de Cacoal, sugerindo que essa cor azul não está relacionada com a presença de níquel.

Já nos espectros de EPR dos diamantes do distrito de Diamantina (MG), observamos que, além de não exibirem as linhas relacionadas ao níquel, o defeito de centros P1 não foi encontrado em nenhuma amostra, como mostram os espectros na Figura 68. A maioria dos espectros de EPR de diamantes do distrito de Diamantina exibe duas bandas largas, uma no intervalo de 2560 e 3000 Oe (g = ?) e a outra no intervalo de 8500 a 10000 Oe (g = ?).

Os espectros de EPR dos diamantes da província Kimberlítica de Juína (MT), não revelaram os defeitos relacionados ao elemento níquel e foram observados centros P1 associados a distribuição de átomos de nitrogênio. Duas bandas largas semelhantes às identificadas nos diamantes do distrito de Diamantina também foram encontradas Figura 68.

As amostras de diamantes selecionadas que foram submetidas, a analise de EPR, como mostram os diagramas na Figura 68, apresentam um conjunto de espectros com poucas diferenças, e neles não foram identificadas as linhas características do elemento níquel. Esse fato mostra em principio que as amostras não possuem Ni, caso contrario essas linhas estariam reveladas nos espectros. Contudo, o ponto mais importante é que os espectros de EPR obtidos provam que os defeitos presentes nos espectros são devido à impureza de nitrogênio, defeitos da rede cristalina e talvez do hidrogênio.

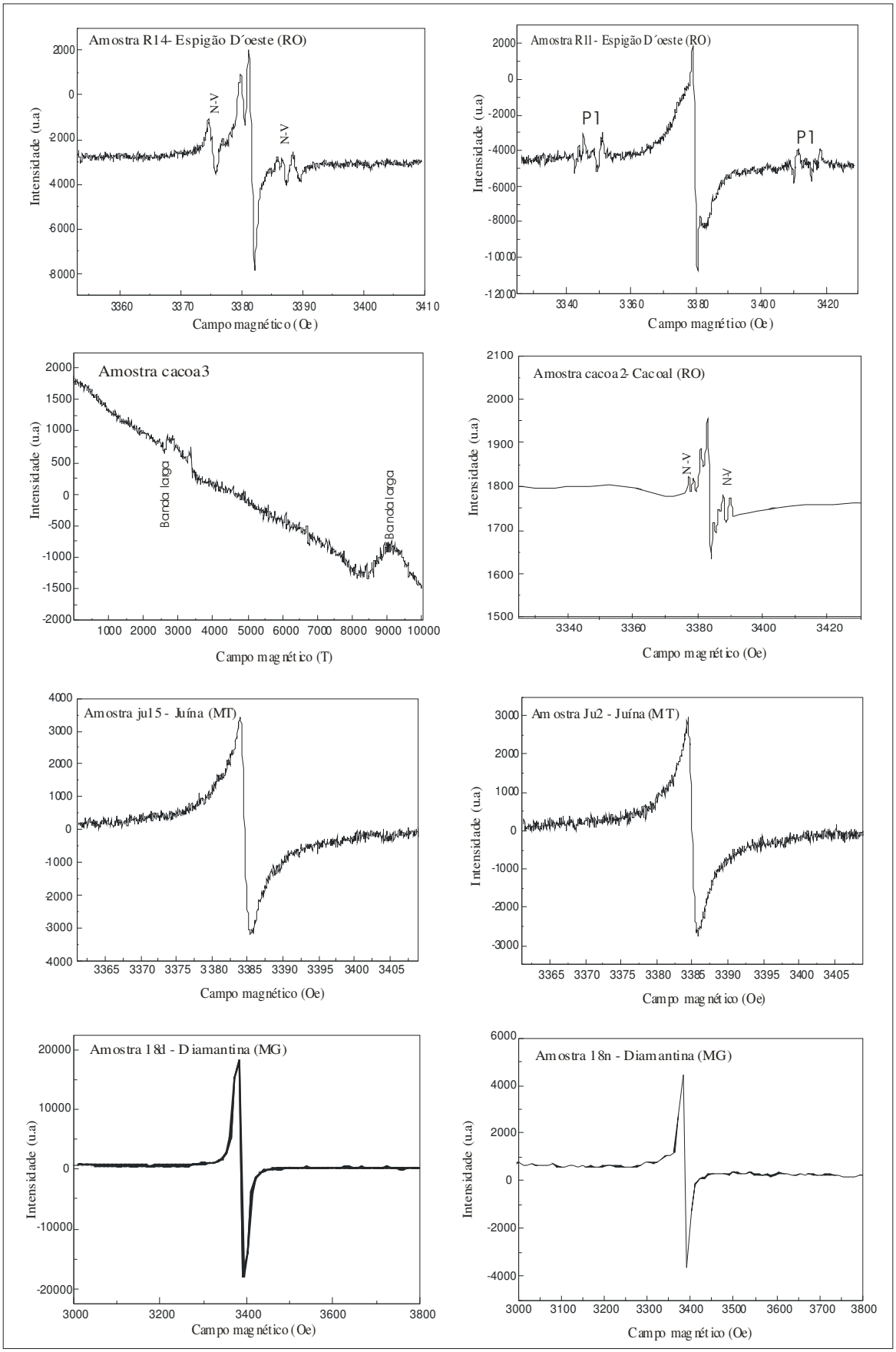


Figura 68: Espectros de EPR das províncias e distritos estudados- Nota -se no canto esquerdo de cada diagrama identificação da amostra e a procedência.

6. 10. ESPECTROSCOPIA RAMAN

O desenvolvimento de equipamentos altamente sofisticados tais como fontes de lasers, monocromadores, fotodetectores, dentre outros contribuíram extremamente no avanço de conhecimento na caracterização dos materiais. A espectroscopia Raman tem sido uma das principais áreas de pesquisa no estudo de diversos materiais. Essa técnica envolve a iluminação de uma amostra com uma luz monocromática e o uso de um espectrômetro para examinar a luz espalhada por ela. A vantagem de ser um experimento não-destrutivo e sem a necessidade de preparação da amostra procedimento como pré-requisitos em alguns tipos de análises, por isso a espectroscopia Raman mostra ser uma poderosa ferramenta na caracterização e estudos de propriedades de sólidos, líquidos ou gases. Além de medir quantitativamente o estresse (defeito na rede cristalina), a micro cristalinidade e a homogeneidade da amostra. Só para ter uma idéia, poucos minutos, para fazer uma medida Raman pode proporcionar a mesma informação que outras técnicas destrutivas, as quais exigem dias de trabalho.

O método identifica as propriedades dos materiais através da observação das vibrações características de moléculas ou grupos de átomos, tais como as oscilações coletivas (os fônons) no estado sólido. Variações na freqüência, na intensidade, na largura e altura na forma da linha dos espectros Raman, nos fornecem informações importantes tais como, estresses, e as inclusões presentes.

Neste trabalho foram examinados amostras de diamantes do distrito de Diamantina (MG), distrito de Cacoal (RO), distrito do Espigão do Oeste (RO) e a província kimberlítica de Juína (MT) com a finalidade de investigar, sistematicamente, as inclusões minerais presente no diamante, observar a correlação entre a largura de linha do pico do diamante assimetria e freqüência das linhas Raman dos diamantes estudados.

6. 10. 1. Espectroscopia raman na caracterização de materiais

Um cristal considerado perfeito, a freqüência Raman é representada por uma linha estreita centrada conforme mostra a Figura 69 (linha tracejada). Algumas vezes, as linhas Raman de um material analisado podem ser encontradas simplesmente alargadas, devido à característica amorfa do material, ou deslocadas para freqüências mais altas ou mais baixas em virtude de estresses compressivo ou de tensão, respectivamente. Este grau de estresse pode

ser calculado medindo-se o deslocamento da freqüência do pico Raman observado no espectro.

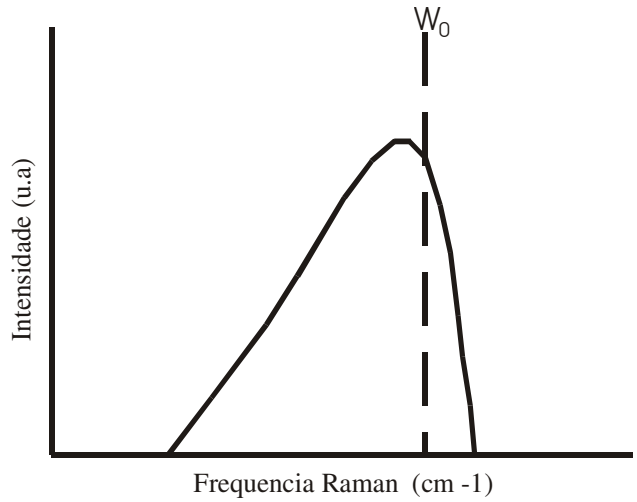


Figura 69 – O diagrama apresenta a freqüência Raman de um cristal considerado perfeito.

Richter et al., (1981) desenvolveram um modelo conhecido como "Modelo de correlação espacial" ou "Modelo de confinamento de fônon" para explicar o deslocamento para freqüências mais baixas e o alargamento das linhas Raman observado em silício microcristalino. O modelo de confinamento de fônon é baseado no fato de que, em um cristal perfeito, a conservação do momento limita a espectroscopia Raman para observações de fônons somente no centro da zona de Brillouin ($q = 0$).

No entanto, em um cristal imperfeito, fônons podem ser confinados dentro de um espaço por contornos ou defeitos de microcristais. Isto resulta em uma incerteza no momento do fônon, permitindo que fônons com $q > 0$ contribuam ao sinal Raman. No limite de microcristais pequenos ou densidade de defeitos muito alta, fônons de toda a zona de Brillouin contribuem para o sinal Raman.

6. 10. 1. 1. Espectrômetro, fonte de luz e sistema de refrigeração a natureza física da espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman pode ser descrita como o espalhamento de luz de um gás, líquido ou sólido com uma mudança no comprimento de onda em relação à luz incidente. Como mostra a Figura 70 quando uma luz monocromática de freqüência V_0 incide sobre um

material, a maior parte dela é espalhada sem mudança de freqüência, mas, em adição, alguma parte dela sofre uma determinada mudança. No entanto, se o espectro da radiação espalhada for analisado, será observada a presença não só da freqüência V_0, associada com a radiação incidente, mas também pares de novas freqüências do tipo $V' = V_0 \pm V_{V_v}$ e pode ser descrito também como transições vibracionais que ocorrem via nível de energia, o nível que é considerado como sendo o estado excitado de vibração dos átomos ou moléculas.

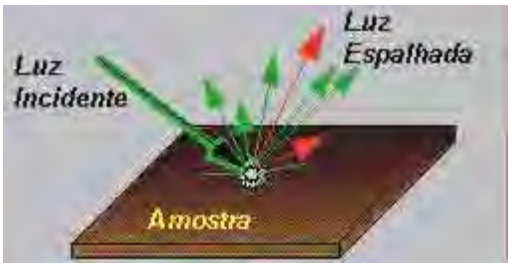


Figura 70 - Apresenta espalhamento Rayleigh e Raman de uma amostra

A luz espalhada por uma amostra pode ser analisada utilizando-se espectrômetros (monocromadores) simples, duplos ou triplos. A maioria das excitações elementar medidas por espectroscopia Raman, possui baixas energias quando comparadas com a da luz na região do visível. Além disso, as seções de choque de espalhamento dessas excitações são muito pequenas. Por estas razões, a obtenção de um bom espectro da amostra analisada exige um espectrômetro com alta eficiência de resolução e um sistema de detecção muito sensível.

Os espectrômetros duplos e triplos, os quais são arranjos de monocromadores simples em série Figura 4, permite separar as excitações de freqüências muito próximas. Um amplo alcance espectral é obtido com detectores do tipo CCD (Charged Coupled Device) que estão se aproximando da eficiência das fotomultiplicadoras, possuindo uma vantagem de se poder medir, simultaneamente, uma região inteira do espectro (um amplo alcance espectral). Este esquema de detecção paralela é muito eficiente.

6. 10. 2. Pico raman característico do diamante

A Figura 71 mostra o espectro Raman de um diamante de qualidade gema (diamante de alta pureza), onde somente a estrutura do diamante está presente no espectro Raman . Os fônons ópticos do diamante são todos degenerados no centro da zona de Brillouin. Logo, o espectro Raman de primeira ordem do diamante exibe um único modo Raman ativo característico o qual, em temperatura ambiente, é observado em ~1332.5±0.5 cm-¹.

A presença de impurezas ou defeitos na rede cristalina do diamante, faz a linha Raman que até então é intensa, estreita e simétrica no diamante, torna-se menos intensa, assimétrica, larga e deslocada. Isto nos permite estudar o grau de imperfeição do diamante devido à presença de micros - inclusões e defeitos principalmente a importância das inclusões que contêm informações da petrologia e geoquímica de profundidades superiores a 150 km.

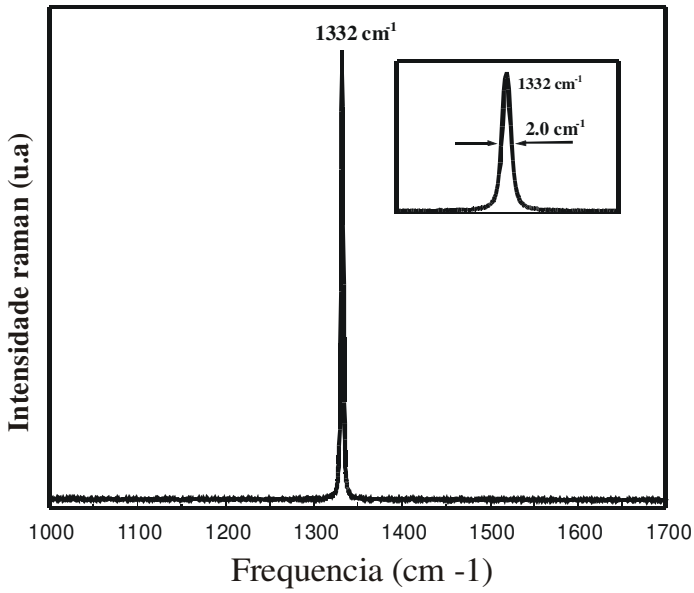


Figura 71 - Espectro raman de um diamante sem inclusões, nem deslocamento do pico característico do diamante.

Diamantes que foram submetidos a deformação plástica durante a sua história de tempo de residência mantélica, apresentam modificações nos parâmetros da rede e a simetria no pico Raman do diamante. Isto resultará também em mudanças significativas na estrutura das bandas de energias. Estas mudanças refletem-se nas propriedades ópticas do diamante provocando o deslocamento da linha Raman (1332 cm^{-1}).

Conforme visto na seção anterior, a linha Raman do diamante natural tem uma largura da ~2 cm-¹, já em filmes de diamante CVD policristalino ou em cristais de diamantes

sintético, as larguras de linhas são tipicamente mais largas (alcançando de 5 a 15 cm^{-1}), devido à desordem causada por estresses ou defeitos químicos. Além disso, o pico do diamante é freqüentemente encontrado em posições deslocadas em relação ao do diamante natural, devido a efeitos de temperatura ou de estresse na rede

Nos espectros Raman do diamante podem ser distinguidos três picos característicos, aproximadamente aos 1560, 1360 (para excitação visível) e 1060 cm -1 (detectado somente na excitação ultravioleta), que são denominados como G, D e T respectivamente. Os picos G e D são devidos a SP^2, o pico T é devido à vibração da ligação C-C (SP^3) e aparecem somente com excitação ultravioleta (ROBERTSON e FERRARI 2000, apud FERRARI, 2002).

6. 10. 3. Inclusões minerais

O estudo das inclusões minerais do diamante, especialmente uma assembléia de inclusões, fornece informações muito importantes sobre a geologia e a composição química das porções do manto onde se formou o diamante. O entendimento deste assunto constitui um tema de pesquisa de extrema valia no campo geológico.

No final de anos 60 e nas décadas de 70 e 80 vários trabalhos científicos foram realizados sobre inclusões em diamante resultando na publicação de vários artigos e teses de doutorado dentre eles Meyer (1967), Meyer e Tsai (1976), Svisero (1978), Harris e Gurney (1979).

As inclusões minerais do diamante são divididas em três tipos: as inclusões protogenéticas, singenéticas e as epigenéticas (MEYER, 1987) conforme mostrado na tabela 32 as protogenéticas são aquelas inclusões que depois de cristalizado completamente, entram no diamante durante a cristalização no diamante, sendo que esse tipo de inclusão é muito rara de ser encontrada. As singenéticas compreendem-se aquelas que cristalizam ao mesmo tempo com o diamante; e as epigenéticas são aquelas que são formadas posteriormente ao diamante, geralmente estão incorporadas, nos planos de clivagem, fraturas e ás vezes em redor de uma inclusão singenética.

Segundo Meyer (1987) as inclusões minerais no diamante são distinguidas em duas suítes com base na associação mineralógica e química mineral: suíte ultramáfica (peridotitíca) tendo como assim os principais minerais constituintes, olivina, enstatita, diopsídio, cromiopiropo, magnésiocromita e ilmenita magnesiana; e a suíte máfica (eclogítica) representada por onfacita, piropo-almandina, ferrocromita, rutilo, corídon, coesita e ilmenita.

Tabela 32 - Apresenta os tipos de inclusões minerais mais comuns nos diamantes

Protogenético	singenético	epigenético	Origem incerta
Forsterita	Onfancita	Serpentina	Flogopita
Enstatita	Pirop –Almandina	Calcita	Biotita
Diopsídio	Cianita	Grafite	Muscovita
Cr-Piropo	Sanidina	caulinita	*Anfibolio*
Cr-espinélio	Coesita	Perovskita	Magnesita
Mg-Ilmenita	Rutilo	Mn-ilmenita	Apatita
Diamante	Ilmenita	espinélio	
Zircão	Cromita	goethita	

Essas duas suítes predominam entre as rochas mantélicas Além da composição e a estrutura de co-existência mineral nos diamantes, as inclusões fornecem entre outras informações tais como pressão, temperatura, fugacidade de oxigênio e profundidades das porções mantélica O´Neill e Wall (1987) e O´Neill e Wood (1979). Pode se ainda extrair através de inclusões minerais, dados geocronológicos a respeito da datação, obtendo idades dos diamantes e dos kimberlitos ou lamproitos (Richardson et al. (1984) e Richardson (1986)).

Ultimamente a descoberta de inclusões de diamantes de origem profundas abaixo de 410 km, relacionadas à zona de transição e manto inferior, tem resultando na identificação de novas inclusões minerais (Willding et al., 1991 e Hutchson 1997 e Gillet et al. 2002).

Sobolev et al. (2000) investigaram as inclusões de diamantes da Venezuela. Os autores encontraram a coesita, o polimorfo de quartzo de alta pressão, através de análise de espectroscopia Raman que revelou a paragênese eclogítica, e indicando uma pressão da cristalização do diamante em 5,5 Gpa.

Gillet et al. (2002) observaram a correlação entre os espectros Raman e análise química, nas inclusões das granadas majoríticas e as granadas normais. Os autores observaram que todas as granadas majoríticas (Si > 3) tiveram assinatura bem característica na região SiO_4 – SiO_6 com vibração causando o pico largo entre 800 e 900 cm $^{-1}$ antes da banda intensa a 900 – 930 cm $^{-1}$, atribuído à vibração SiO_4. Em todas as granadas, essa banda é verificada na granada não majoritica (Si =3) que resulta de transformação de granada majoritica em intercrescimento de piroxênio em baixa pressão. Concluíram que a presença

significante do teor de TiO_2 em granadas normais faz com que os espectros Raman pareçam com as da granada majoritica.

A presença de banda larga entre 800 e 900 cm $^{-1}$, bem como a banda larga perto de 960 e 1030 cm $^{-1}$ no espectro Raman, não são as feições diagnósticas, da presença de majorita quando o conteúdo de TiO_2 da granada é superior a (>1wt %) como é o caso de muitos diamantes da suite do rio São Luiz em Juina (Gillet et al. 2002). A única banda que pode discriminar as granadas de Si =3 e Si > 3 é somente o modo intenso Raman próximo a 910 cm $^{-1}$, em especial pela medida de largura média deste pico. Nas granadas normais a largura média do pico aos 910 cm $^{-1}$ varia de 10 a 20 cm $^{-1}$, enquanto que as majoritas apresentam largura de 30 a 50 cm $^{-1}$ (Gillet et al . 2002).

6. 10. 4. Espectroscopia Raman nas amostras estudadas

Os resultados das análises de espectros macro e micro-Raman de diamantes das diferentes províncias e distritos estudados, os espectros exibem um pico estreito em 1332 cm-¹ (estruturas de ligações sp^3) e bandas largas denominadas banda não-diamante (estruturas de ligações sp^2). Estas bandas geralmente estão superpostas a um fundo de fotoluminescência (PL), o qual está relacionado com a presença das estruturas não-diamante, ou seja, os defeitos na rede cristalina e inclusões presentes.

Lembramos que a área de incidência do laser sobre a amostra, nas medidas macro-Raman, é de cerca de alguns milímetros (cobrindo uma região grande de grãos de diamante), enquanto que nas medidas micro-Raman ela é da ordem de 1μm . Em algumas amostras de diamantes de qualidade (gema) analisadas, quase totalmente isento de inclusões notou-se a similaridade dos espectros macro-e micro-Raman, indicando que a amostra é homogênea, ainda que as medidas dos espectros Raman, sejam feitas em uma área menor da amostra.

Os espectros exibiram duas bandas largas centradas em aproximadamente nos comprimentos de ondas de 659 cm $^{-1}$ e 1860 cm $^{-1}$ as quais são, devidos á presença de inclusões no diamante, principalmente o pico que ocorre aos 659 cm $^{-1}$ leva a um espalhamento intenso, às vezes maior que o pico Raman do diamante da ligação C-C identificado em número de onda de (1332 cm $^{-1}$).

Em alguns casos observou-se nos espectros Raman o pico do diamante com menor intensidade (1332 cm^{-1}) seja uma evidência da fase do diamante, o outro pico que foi também identificado em arredor de 1580 cm $^{-1}$, que é atribuído á presença de grafite.

Podemos observar que, conforme a diminuição de luminescência, os espectros Raman mostram, claramente, um aumento na intensidade do pico do diamante em ~1332 cm -¹ e um forte decréscimo nas bandas não-diamante centrada em ~1520 cm $^{-1}$, 659 cm $^{-1}$ e ausência de outros picos.

Os espectros Raman dos 10 diamantes analisados do distrito de Cacoal não apresentaram o fundo de fotoluminescência, observa-se o pico Raman muito intenso (1332 cm $^{-1}$), que às vezes os diamantes contém inclusões de olivina, grafite e granada, e ficam mascarados devido ao pico Raman do diamante muito intenso. Em duas amostras L1 e cacoa1 apresentaram uma banda larga entre o número de onda de 609 cm $^{-1}$ e 700 cm $^{-1}$ tendo a máxima intensidade a 659 cm $^{-1}$ como mostra a Figura 72 .

Os espectros Raman dos diamantes de Cacoal (RO) exibem um comportamento diferente, daquele observado nos diamantes do Espigão do Oeste (RO). Nota-se dentre os 28 espectros Raman de amostras de diamantes do Espigão D´oeste, 8 amostras apresentaram um fundo de fotoluminescência fraca (intensidade baixa), 7 amostras com (PL média), 3 amostras revelaram o fundo de PL com forte intensidade e 10 amostras quase sem o fundo de PL.

A Figura 72 apresenta os espectros Raman típico dos diamantes deste distrito. Em algumas amostras analisadas, quando se reduz a escala vertical do espectro (intensidade do pico 1332 cm $^{-1}$) observam-se picos que antes não seriam possíveis de serem vistos no espectro sem essa alteração de escala.

Dentre os diamantes analisados deste distrito duas amostras Azst e Cv1 apresentaram a banda larga com máxima intensidade no número de onda 659 cm $^{-1}$ como está ilustrada na Figura 72. Observa-se que na amostra Azst o espectro exibe o fundo da fotoluminescência enquanto que na amostra Cv1 é ausente o fundo de fotoluminescência.

Foram examinados 38 diamantes do distrito de Diamantina (MG), os resultados obtidos a partir dos espectros raman apresentaram os seguintes comportamentos: 18 amostras revelaram o fundo de fotoluminescência fraco ou ausente e geralmente com pico intenso Raman (1332 cm $^{-1}$), 10 amostras com o fundo de fotoluminescência e o pico Raman intenso, sendo que 13 amostras possuem o fundo de PL intenso, mas o pico raman com a intensidade menor. Vale ressaltar que uma das características bem particular neste distrito, é que nos espectros de algumas amostras o pico Raman característico do diamante da ligação C-C (1332 cm $^{-1}$) se encontra mascarado, o fato atribuído ao fundo intenso do PL, como está ilustrada na Figura 73 amostras 13a e pinheiro g, a outra característica relevante foi observada em três amostras (13f,) onde o pico de 659 cm $^{-1}$, ocorre com maior intensidade de absorção quando comparado com o pico Raman do diamante (1332 cm $^{-1}$).

Na província kimberlítica de Juína (MT) foram analisados 27 diamantes. Sendo que em 14 amostras os espectros revelaram, um fundo de PL fraco, ou ausente, mas todas elas apresentaram o pico Raman intenso (1332 cm $^{-1}$) amostras A17, IIa, JJA e JCBZ como está ilustrada na Figura 73 e o restante das amostras de diamantes (22C, JEC, JUJU e NF) exibiu o pico Raman intenso com um forte fundo de fotoluminescência. Por outro lado verificou-se freqüentemente a presença de duas bandas largas bem marcante em número de ondas (350 cm $^{-1}$ e 1860 cm $^{-1}$) nos espectros Raman dos diamantes da província kimberlítica de Juína, essas bandas não ocorrem nos diamantes das outras regiões estudadas neste trabalho. Não foi verificada nenhuma banda ao número de onda a 800 e 900 cm $^{-1}$ nem aos 900 – 930 cm $^{-1}$ atribuído à vibração SiO_4, que indicaria a presença de granada majorítica Gillet et al. (2002).

Os resultados obtidos na análise de espectroscopia Raman, permitem distinguir os diamantes estudados através dos picos ou bandas presentes nos espectros, vale lembrar que esses picos são devidos (359, 659 e 1860 cm $^{-1}$) a presença de inclusões, mas neste trabalho não foram identificadas precisamente, no entanto para tal fim sugere-se que nos futuros trabalhos estudos adicionais como análise química, difração de raiosX e microssonda eletrônica, a combinação dessas técnicas possibilitará a correlação das bandas e picos observados nos espectros raman.

Para tal seria necessário a liberação das inclusões, o que implicaria na utilização de dois métodos destrutivos, o primeiro caso envolveria a fragmentação do diamante no dispositivo especial e as inclusões seriam separadas dos fragmentos por meio de uma operação extremamente laboriosa com auxilio de um microscópio ou lupa provida de polarizadores. Outra possibilidade também destrutiva consiste em oxidar o diamante durante algumas horas à temperatura de 800 ^{o} C. Mas o ultimo método tem a desvantagem de alterar algumas inclusões, especialmente os sulfetos que são sensíveis às variações da temperatura.

O estudo de inclusões de diamantes brasileiros, realizado por Svisero (1978) revelou os seguintes minerais singénetico: olivina (forsterita), ortopiroxênio (enstatita), clinopiroxênios (diopsídio e onfacita), granada (crômiopiropo e piropo-almandina), crômioespinélio, rutilo, zircão, ilmenita pirotita e o proprio diamante.

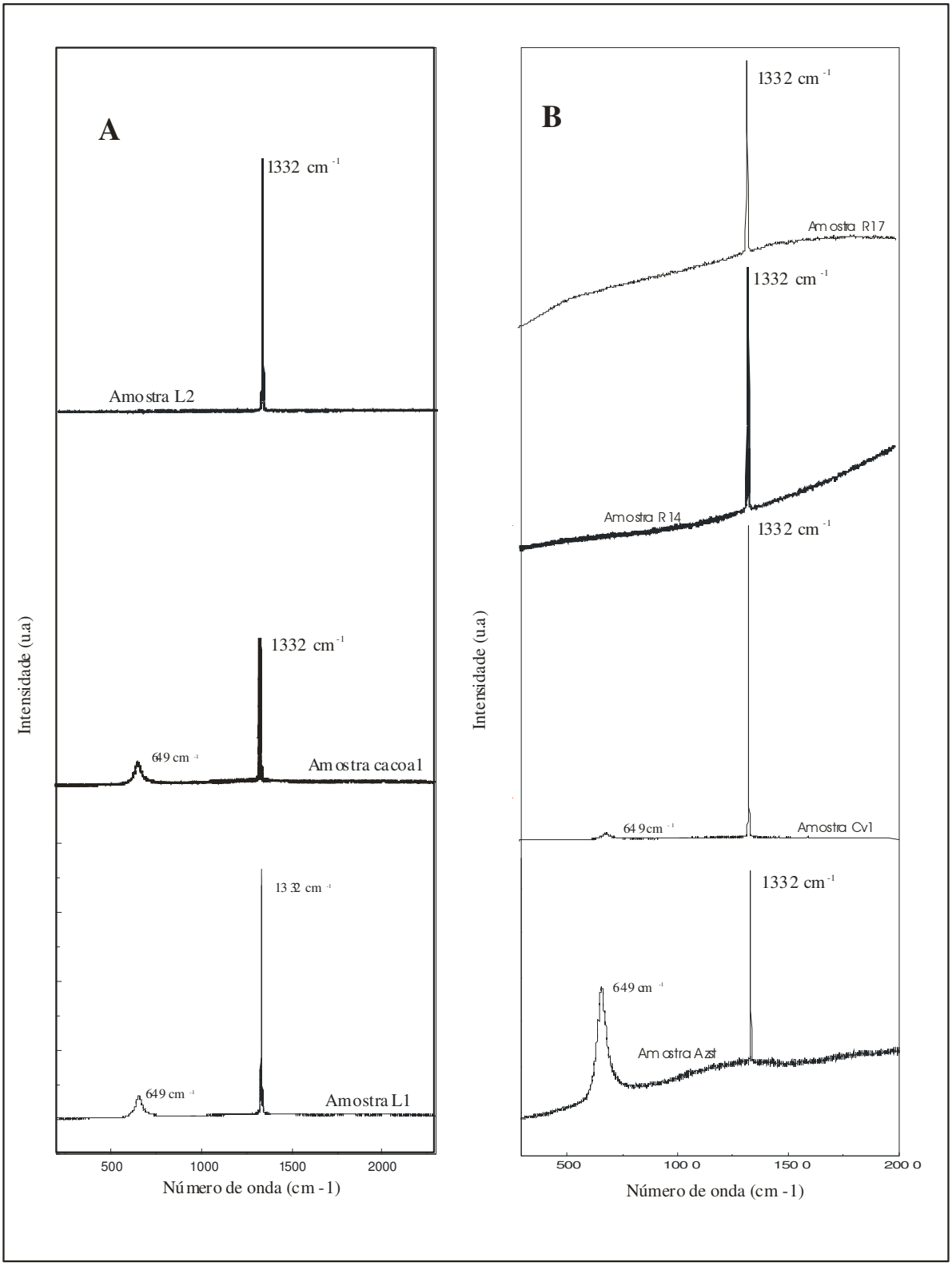


FIGURA 72 : Espectros raman dos diamantes A) distrito diamantífero de Cacoal (RO) e B) Espigão D´oeste (RO). Notar sob cada diagrama está indicada a identificação do diamante.

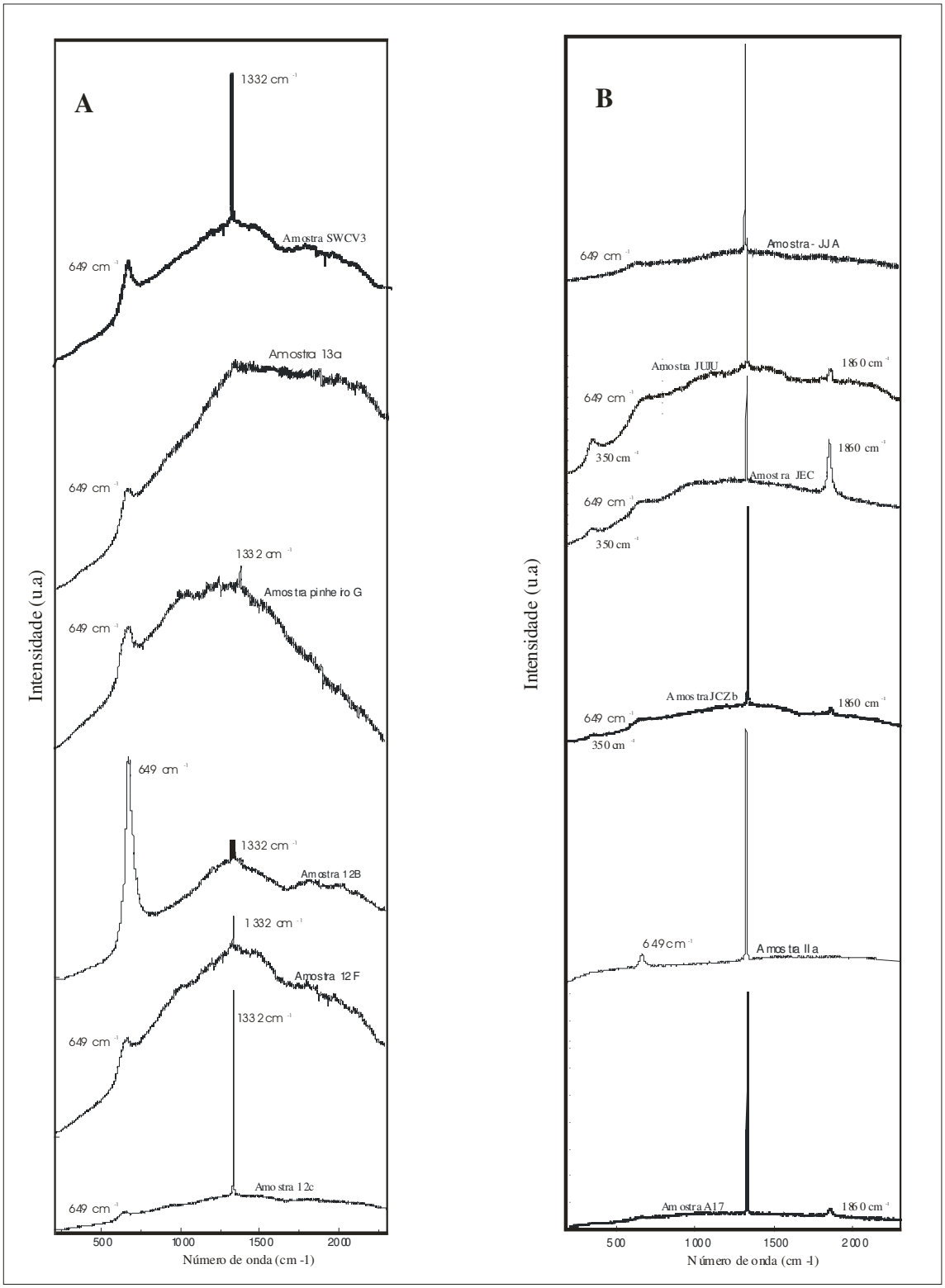


FIGURA 73 : Espectros raman dos diamantes **A**) distrito diamantífero de Diamantinal (MG) e **B**) província kimberlítica de Juína (MT). Notar sob cada diagrama está indicada a identificação do diamante.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A aplicação do sistema de certificação do processo de Kimberley no Brasil tem sido um papel muito importante no controle das atividades do mercado de diamante, desde a exploração até a fase de comercialização no mercado internacional. Seu uso terá um efeito positivo no aumento da produção e também um incremento real nas exportações oficiais.

Os diamantes do distrito de Cacoal têm sido considerados como diamantes ilegais e merece aqui algumas considerações por estar encravado em áreas indígenas. A descoberta de diamante nas terras indígenas no Estado de Rondônia estimulou a invasão por parte de milhares de garimpeiros, sendo registrado constante derramamento de sangue. Destes, o mais conhecido, em manchetes da impressa nacional e internacional é o confronto de março de 2004, o qual culminou com a morte de 21 garimpeiros. Segundo as informações de alguns pesquisadores esta é uma das maiores jazidas de diamante no país. Nessa região já foram realizadas várias ações conjuntas da polícia militar e da polícia Federal, contudo os garimpeiros continuam a praticar atividades de extração de diamante.

A Constituição Federal Brasileira assegura proteção especial aos povos indígenas, reconhecendo sua organização social, costumes e direitos originários sobre as terras que tradicionalmente ocupam pela qual exige, que para o aproveitamento dos recursos minerais em terras indígenas, por um não índio ou uma empresa, são necessárias leis que declarem o relevante interesse público da União e regulamente a atividade, assegurando a consulta às comunidades afetadas e sua participação nos resultados da lavra, bem como autorização do Congresso Nacional. Acredita-se que com o funcionamento do Sistema de Certificação do Processo de Kimberley (SCPK) os diamantes dessas áreas não sejam legalizados, evitando que os mesmos recebam indevidamente certificados do processo de kimberley em áreas regularizadas junto ao departamento nacional de produção mineral (DNPM). Esse fenômeno pode ser comparado com algumas regiões do continente africano onde ocorre a exploração ilegal de diamantes.

Enquanto se esperam soluções políticas, os métodos utilizados neste trabalho poderão facilitar no rastreio no controle de origem desses diamantes.

A exploração ilegal de diamante deixa atrás de si um rastro de destruição e degradação ambiental, pois não contam com assessoria técnica qualificada, provocando assim assoreamento do igarapé e turbidez da água a jusante. Sem contar que essa atividade atrai para a região traficantes, contrabandistas, prostituição, gerando uma situação de tensão e violência às quais os índios não gostariam de ser submeter.

8. CONCLUSÕES

A produção de diamantes no Brasil ocupa a posição de 9º lugar na produção mundial, destacando-se a produção de diamantes dos distritos diamantíferos de Diamantina (MG), Espigão do D´oeste (RO), Cacoal (RO) e a província kimberlítica de Juína (MT), o qual detém a maior parte da produção de diamante do Brasil.

No distrito de Diamantina (MG) os diamantes são em sua maioria incolores (75%). Em Juína os diamantes são predominantemente de cor marrom (49%), seguido de diamantes incolores (18,9 %) e secundariamente destacam-se diamantes de coloração leitosa (16%) e cinza (9,45%). Nos distritos de Espigão D´oeste (RO) e Cacoal (RO), são observados principalmente diamantes incolores e ocorrendo em menor proporção, pedras de cores marrom e amarela. As pedras de coloração azul são encontradas no distrito de Cacoal (RO).

A classificação da morfologia mostrou que as populações de diamantes das diferentes áreas estudadas podem ser diferenciadas pela proporção de suas formas octaédricas e derivadas. Os gráficos relacionados à forma primária e as formas secundárias (O + OD/D) indicam comportamento distinto nos diamantes de Diamantina, Cacoal e Espigão D´oeste, sendo que nesta última há uma segunda geração de octaedros (por clivagem) com tamanho médio de 0,2 ct. Na província kimberlítica de Juína predominam fragmentos irregulares de diamantes, principalmente com formas achatadas e alongadas, sendo raros os cristais octaedros. No distrito de Cacoal predominam os diamantes com hábito dodecaedrico e formas combinadas, ocorrendo poucos fragmentos irregulares.

A granulometria do diamante depende da composição química do magma, mudanças na fO_2 , CO_2, temperatura, pressão e de fenômenos que ocorrem ao longo do transporte. A análise das curvas granulométricas de cada área estudada apresenta resultados que nos permite fazer a distinção entre elas.

As texturas de superfícies geradas pelos processos de reabsorção e corrosão, observadas nos diamantes estudados constituem de triângulos, laminação, hexágonos, placas triangulares e degraus crescentes de placas. Texturas menos freqüentemente observadas são cavidade de inclusão e canais de corrosão. Comparando as texturas de superfície e as figuras de corrosão, observa-se que o evento de reabsorção ocorrido no manto ou durante o transporte destes diamantes no magma kimberlítico foi variável, sendo intensa para os diamantes da província kimberlítica de Juína. Enquanto nos distritos de Diamantina, Cacoal e Espigão D

´oeste o predomínio de hábitos dodecaedricos, seguida de octaedricos indicam que a reabsorção no magma ou no manto possa ter sido menos atuantes.

Nos diamantes de Juína, Cacoal e Diamantina predominam amostras fluorescentes, enquanto os diamantes do Espigão D´oeste ocorrem uma incidência maior de diamantes não fluorescentes e quando existe, geralmente é da cor rosa de intensidade média.

Os espectros de infravermelho dos diamantes de Juína revelaram 15,% de diamantes tipo II (sem nitrogênio), 20% diamantes do tipo IaB e 65% tipo IaAB, neste último tipo regista-se em 18% das amostras, alto estado de agregação de nitrogênio maior que 80%. O predomínio de diamantes sem o pico de plaqueta e diamantes do tipo II comparado com a sua raridade no manto superior (2%) sugere a origem dos diamantes de Juína em porções profundas do manto. O hidrogênio (H) foi detectado em várias amostras e principalmente nas amostras de coloração cinza e leitosa. Nos diamantes dos distritos de Diamantina, Espigão D´oeste e Cacoal, os espectros de infravermelho mostraram que todos enquadram-se na classificação do tipo IaAB. Os diamantes de Diamantina são caracterizados pelo predomínio tipo IaAB com menor estado de agregação de nitrogênio em aproximadamente em 20%. Os diamantes de Rondônia nos distritos de Espigão D´oeste e Cacoal, são todos classificados como do tipo IaAB, tendo uma característica particular os picos de IaA (1282 cm^{-1}) e IaB (1174 cm^{-1}), com a mesma intensidade de absorbância, o que proporciona que os picos não sejam bem definidos. A outra característica relevante é a ocorrência de plaqueta em 100% das amostras de diamantes analisadas. Foi possível discriminar através de hidrogênio (H) e radicais CH_2 e CH_3 os diamantes

Fotoluminescência na região visível, usando a excitação com laser azul, permitiu através das bandas largas observadas nos espectros, estabelecer a classificação tipo I, tipo II, tipo III, tipo IV e tipo V, sendo o tipo IV dividido nos subtipos: IVa, IVb e IVc. Além das bandas largas, os picos finos nos comprimento de ondas 489 nm, 538 nm, 649 nm, 665 nm, 752 nm e 789 nm, observados nos espectros, mostraram que podem ser utilizados para discriminação dos diamantes estudados.

A ressonância paramagnética eletrônica (EPR) mostrou que os defeitos observados nos espectros de PL das amostras estudadas não têm nenhuma associação com o elemento níquel, entretanto essa informação nos permitiu associar todos os picos aos elementos nitrogênio (N) e hidrogênio (H) sendo que a presença dessas impurezas foi confirmada nos espectros de infravermelho.

Os resultados da espectroscopia Raman mostram picos nos número de ondas de 350 cm^{-1}, 649 cm^{-1} e de 1860 cm^{-1} e o predomínio de espectro com o fundo de luminescência identificado exibe diferenças de uma província para outra.

Os resultados obtidos no presente trabalho revelam que a combinação de técnicas de caracterização de diamantes constitui uma ferramenta importante na determinação de populações de diamantes de diferentes áreas para análise e certificação de procedência das pedras.

ANEXO 1: LEI 10.743

Devido às perdas que o país vinha sofrendo, através da medida provisória nº 125/2003 foi aprovada pelo Congresso Nacional a lei N 10743 do 09/10/2003. A lei estabelecida consta dos seguintes artigos:

Artigo 1- Fica instituído, no Brasil, nos termos das exigências estabelecidas no Processo de Kimberley, o sistema de certificação do Processo de Kimberley – SCPK, mecanismo internacional de certificação de origem de diamantes brutos destinados à exportação e à importação, na forma do disposto nesta lei.

1- Denomina-se Processo de Kimberley todas as atividades internacionais relacionadas à certificação de origem de diamantes brutos, visando impedir o financiamento de conflitos pelo seu comércio.
2- Nas exportações, o Processo de Kimberley visa impedir a remessa de diamantes brutos extraídos de áreas de conflito ou de qualquer área não legalizada perante o Departamento Nacional de Produção Mineral- DNPM.
3- Na importação, o Processo de Kimberley visa impedir a entrada de remessas de diamantes brutos sem o regular certificação do Processo de Kimberley do país de origem.

Artigo 2 – A importação e a exportação de diamantes brutos no território nacional exige o atendimento dos requisitos desta lei.

Parágrafo único – Consideram-se diamantes brutos, para fins desta lei, aqueles classificados nas subposições 7102.10, 7102.21 e 710231 do Sistema Harmonizado de Codificação e Designação de Mercadorias.

Artigo 3 – Ficam proibidas as atividades de importação e exportação de diamantes brutos, originários de países não-participantes do Processo de Kimberley.

Parágrafo único – O Ministério do Desenvolvimento, Industria e Comércio Exterior publicará, periodicamente, a relação dos países participantes do Processo de Kimberley.

Artigo 4 – O SCPK tem por objetivos:

I – assegurar o acesso da produção brasileira de diamantes brutos ao mercado internacional;

II – Impedir a entrada, no território nacional, de diamantes brutos originários de países não participantes do Processo de Kimberley, bem como daqueles originários dos países participantes, mas que estejam desacompanhados de documentação compatível com aquele sistema; e

III – Impedir a saída do território nacional, diamantes brutos desacompanhados do certificado do Processo de Kimberley.

Artigo 5 – A implementação e a execução do SCPK são de responsabilidade dos ministérios do desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior, de Minas e Energia e da Fazenda, no que tange às suas competências especificas.

Artigo 6 – As exportações de diamantes brutos produzidos no País somente poderão ser realizadas se acompanhadas do certificado do Processo de Kimberley.

1- Compete ao DNPM, entidade anuente no processo exportador, emissão do Certificado do Processo de Kimberley.
2- No caso de ser necessária a abertura de invólucro contendo diamantes brutos a serem exportados, em decorrência de ação fiscal aduaneira realizada no curso do despacho, o

Ministério da Fazenda, por intermédio da secretaria da receita federal, emitirá o Certificado do Processo de Kimberley em substituição ao certificado original, transcrevendo os mesmos dados do certificado substituído.

Artigo 7 – As importações de diamantes brutos serão acompanhadas do certificado do Processo de Kimberley, emitido pelas autoridades competentes do país de origem, sendo obrigatória à apresentação dele por ocasião do licenciamento não automático pelo DNPM.

Artigo 8 – Compete ao ministério da Fazenda, por intermédio da Secretaria da Receita Federal, examinar e manusear os lotes de diamantes brutos submetidos a despacho aduaneiro, com vistas a verificar sua conformidade com o conteúdo do certificado do Processo de Kimberley que os acompanha, expedindo, na hipótese prevista no 2 e 6 artigo, o correspondente certificado.

Artigo 9 – Aplica-se a pena de perdimento da mercadoria:

I- Submetido a procedimento de despacho aduaneiro, sem amparo do certificado do Processo de Kimberley; e

II- Na posse de qualquer pessoa, em zona primária de portos, aeroportos e pontos de fronteira alfandegados, sem amparo do certificado do Processo de Kimberley.

Artigo 10 – Aplica-se à multa de 100% do valor da mercadoria:

I – ao comércio internacional de diamantes brutos, sem amparo do certificado do Processo de Kimberley verificado em procedimento de ação fiscal aduaneira de zona secundária, com base em registros assentados em livros fiscais ou comerciais; e

II – à prática de artifício para a obtenção para a obtenção do certificado do Processo de Kimberley.

Artigo 11- Compete ao ministério da Fazenda, por intermédio da Secretaria da Receita Federal, a aplicação das penalidades previstas nos artigos 9 e 10, observando-se o disposto nos artigos 27 a 30 do decreto –Lei n 1455, de 7 de Abril de 1976.

Artigo 12 . O DNPM, a Secretaria da Receita Federal e a Secretaria de Comércio Exterior do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior, em conjunto, serão responsáveis pela implantação do SCPK, devendo desenvolver e implementar sistema de monitoramento e controle estatístico do comércio e produção de diamantes no país, em consonância com o que for definido no âmbito do Processo de Kimberley.

Artigo 13 – Os prazos a que se referem o inciso I do artigo 4 e o artigo 5, ambos da Lei n 10684, de 30 de maio de 2003, ficam prorrogados até 31 de agosto de 2003, observadas as demais normas constantes daquela Lei.

O diretor geral do Departamento Nacional de Produção Mineral e a Secretário da Receita Federal, no uso de suas atribuições e tendo em vista o disposto na Lei n 10743, de 9 de outubro de 2003, publicada no Diário Oficial da União de 10 de outubro de 2003, que instituiu o sistema de certificação do Processo de Kimberley no território nacional e em, no artigo 5.

Artigo 1- A exportação e a importação de diamantes brutos somente poderá ser efetivada após a prévia anuência do Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM, mediante:

I – emissão do certificado do Processo de Kimberley, na hipótese de exportação; ou

II – Manifestação favorável no sistema integrado de comércio exterior – Siscomex, previamente ao registro da correspondente declaração de importação – DI, na hipótese de importação.

1- Para a manifestação prevista no inciso II deste artigo o importador deverá:

I- Declarar ao DNPM:

a) O número de sua inscrição nos cadastro de contribuintes do ministério da Fazenda (CPF ou CNPJ).

b) O seu endereço completo; c) a descrição da mercadoria importada e o respectivo peso (em quilates); d) o valor dos lotes (em dólares dos Estados Unidos da América, em base de FOB); e) o código da nomenclatura comum do Mercosul (NCM) correspondente ao tipo de diamante importado;

f) a origem dos diamantes.

II – Apresentar ao DNPM cópia do certificado emitido por outro país participante do Processo de Kimberley.

2 – A solicitação de anuência prévia e do certificado do Processo de Kimberley para a exportação e importação de diamantes brutos será indeferida quando instruída em desacordo com o disposto nesta portaria que será editada pelo DNPM.

Artigo 2 – A anuência será solicitada:

I – Por meio de requerimento dirigido ao diretor-geral do DNPM, acompanhado do pagamento de emolumentos e dos demais elementos de instrução estabelecidos em portaria do DNPM, no caso da exportação; ou

II – mediante a utilização do módulo de licenciamento não-automático do Siscomex, no caso de importação.

Artigo 3 – declaração para despacho aduaneiro de exportação ou de importação dos diamantes brutos de que trata o artigo 2 será instruído com o certificado do Processo de Kimberley atestado o país de origem, além dos documentos estabelecidos nas normas específicas.

Artigo 4 – Os lotes de diamantes brutos a serem exportados, que se destinem a análises, testes e fins científicos, bem como a exposição em feiras, congressos e eventos similares, sem destinação comercial, também deverão estar acompanhados do certificados do Processo de Kimberley, cujo conteúdo indicará:

I – A finalidade da exportação;

II – O período de permanência no exterior, quando se tratar de material que deva retornar ao país.

Artigo 5 – O certificado do processo do kimberley emitido pela secretaria da receita federal nos termos do parágrafo 2 do artigo 6 da lei 10743, de 2003, será renumerado e conterão os mesmos termos do certificado original emitido pelo DNPM.

Artigo 6 – A juízo do DNPM, e em caráter excepcional, poderá ser exigido laudo técnico para a confirmação da autenticidade das informações prestadas pelo exportador, nos termos estabelecidos em portaria do DNPM.

Artigo 7 – Os estoques de diamantes brutos extraídos até 31 de dezembro de 2002, deverão ser formalmente informados ao DNPM, no prazo de 90 dias, contado da vigência desta portaria, mediante comunicação escrita, dirigida ao diretor do DNPM, instruída com documentos contáveis comprobatórios de suporte das declarações fiscais entregues a secretaria da Receita Federal.

Parágrafo único – O disposto no caput deste artigo é condição para a emissão do Certificado de Processo de Kimberley com vistas a amparar operações de exportação de diamantes extraídos anteriormente a 1º de janeiro 2003.

Artigo 8 estabelece o modelo dos certificados (do DNPM e da Secretaria da Receita Federal) do Processo de Kimberley para exportação de diamantes brutos.

Artigo 9 – atribui o monitoramento e o controle estatístico do comércio internacional de diamantes no país será executado com base nos dados e rotinas eletrônicas do sistema integrado de comércio exterior – Siscomex e do Sistema de análise das informações do comércio exterior.

Anexo 2: Características dos diamantes do distrito de Diamantina (MG)

Amostra	Peso	Morfologia	Cor	IaA (%)	IaB (%)	Inclusões
12 a	0,18	FOD1	Incolor	74,12	25,88	Olivina
12c	0,277	FOD1	Incolor	72,01	27,99	Olivina
12d	0,431	FFD	Marrom Claro	80	20	-
12e	0,332	FFFD	Incolor	75	25	-
12g	0,377	FR. Irregular	Incolor	70	30	-
12h	0,091	OD4	Incolor	65,55	34,45	-
12i	0,063	Cubo	Incolor	80	20	-
15 a	0,132	OD2	Marrom Claro	80	20	-
15b	0,126	FFD	Incolor	65	35	Olivina
13 a	0,164	OD4	Branco	80	20	-
13b	0,119	FED	Incolor	72,69	27,31	-
13c	0,107	FEOD4	Incolor	65	35	-
13d	0,100	EOD2	Incolor	70	30	-
13e	0,138	OD3	Incolor	75	25	-
13f	0,178	OD3	Incolor	73,21	26,79	-
13g	0,111	EOD2	Incolor	78	22	-
2 a	0,536	OD1	Incolor	75	25	-
2b	0,322	FOD1	Incolor	70	30	-
2c	0,163	FOD3	Incolor	71,10	28,90	-
2d	0,117	FOD2	Incolor	75	25	-
2e	0,135	FED	Incolor	70	30	-
4b	0,183	FOD1	Incolor	75	25	Olivina
4c	0,352	D	Marrom amarelado	72,20	27,80	-
5ª	1,164	FD	Amarelo Claro	60	40	-
5b	0,131	FC	Incolor	55	45	-
5c	0,155	FED	Amarelo Claro	70	30	-
1b	0,829	OD3	Incolor	70	30	-
1c	0,225	D	Incolor	65	35	-
1d	0,425	OD4	Incolor	65	35	-
1e	0,166	O	color	70	30	-
32f	0,064	O4E	Incolor	52	48	-
A1	0,261	D	Incolor	70	30	Olivina
A2	0,303	FD	Incolor	75	25	Preto

Características dos diamantes do distrito de Diamantina (MG) - Continuação

Amostra	Peso	Morfologia	Cor	IaA (%)	IaB (%)	Inclusões
A3	0,147	Frag ½OD2	Incolor	75	25	-
A4	0,483	Frag ½ OD2	Incolor	70	30	
CVX-2	0,164	D	Incolor	55	45	Quartzo
Gela	0,162	DEE	Incolor	75	25	-
S1086	0,829	D	Incolor	65	35	-
S368a	0,562	O5	Incolor	80	20	-
S368b	0,569	FFD	Incolor	80	20	-
Sha	0,257	OD4	Incolor	60	40	-
Shb	0,653	D	Amarela	75	25	-
Shc	0,127	DEE	Amarelado	60	40	-
Shd	0,426	D	Amarelado	70	30	-
She	0,372	D	Marrom Clara	60	40	-
Sigra	0,119	½ O5	Incolor	60	40	-
Sigrb	0,327	Frag -Irreg	verde Claro	57	43	-
NF1/2a	0,184	FOD4	Amarelo	70	30	-
NF1/2b	0,175	FD sal	Marrom Claro	60	40	-
Bco3a	0,236	Frag 40% D	Marrom ..m Claro	65	35	-
A3a	0,159	FD	Marrom m. Claro	42	58	-
A3b	0,55	D	Marrom Claro	70	30	
A31	0,539	FD	Marrom Claro	50	50	Frag. Pretos
Az1/2a	0,290	DF .sal	Marrom m. Claro	55	45	-
Az1/2b	0,297	D sal	Marrom Claro	60	40	-
NFZ	0,52	ED	Marrom m. Claro	65	35	Clivagem
Am	0,416	D	Marrom m. Claro	60	40	-
Bcoaz	0,53	D sal	Marrom m. Claro	60	40	-
Bf	0,95	Frag 50% D	Marrom	60	40	3 frag pretos
18ª	0,078	OD2	Incolor	80	20	-
18b	0,100	FOD2	Incolor	65	35	-
18c	0,096	FOD3	Incolor	60	40	-
18d	0,033	OD1	Incolor	66	34	-
18e	0,361	FD	Incolor	60	40	-
18f	0,313	FOD3	Incolor	70	30	-
18g	0,189	FOD1	Incolor	65	35	-

Características dos diamantes do distrito de Diamantina (MG) - Continuação

Amostra	Peso	Morfologia	Cor	IaA (%)	IaB (%)	Inclusões
18h	0,04	FOD1	Incolor	80	20	-
18i	0,059	FOD1	Incolor	80	20	-
18k	0,147	FOD2	Incolor	80	20	-
18l	0,11	OD3	Incolor	80	20	-
18m	0,077	D	Incolor	47	53	-
18n	0,073	FD	Marrom Claro	75	25	-
18o	0,121	EFOD1	Amarelado	65	35	-
18p	0,082	EOD1	Amarelado	70	30	-
18q	0,128	OD4	Amarelado	80	20	-
14	0,107	ED	Amarelo Claro	80	20	-
A11a	0,055	O2	Incolor	70	30	-
A11b	0,072	O-Glasie	Incolor	40	60	-
A11c	0,023	O1	Amarelado Claro	80	20	-
A11d	0,020	O-Glasie	Incolor	60	40	-
A12a	0,032	O1	Incolor	70	30	-
A12b	0,067	Frag - Irreg	Amarelado Claro	60	40	-
A12c	0,075	EO1	Amarelado Claro	80	20	-
A12d	0,066	O3	Incolor	65	35	_
A12e	0,023	O3	Incolor	70	30	_
8a	0,16	OD2	Incolor	60	40	-
8b	0,235	D	Amarelado Claro	62	38	-
8c	0,138	D	Amarelado Claro	75	25	-
8d	0,064	D	Amarelado Claro	70	30	-
Br-fraco	0,9410	EED	Marrom m. Claro	65	35	-
Az ½ C	1,3040	OD1	Marrom Claro	68	32	-
Az ½ D	0,540	EOD4	Marrom Claro	67,5	32,5	-
A11e	0,065	O1	Incolor	71	29	-
A12h1	0,0425	OD5	Incolor	68	32	-
A12h2	0,0585	D	Amarelo Claro	75	25	
A12h3	0,0515	OD4	Incolor	75	25	-
A12h4	0,0905	Fag-Irreg	Incolor	72,90	27,1	Preta
A12h5	0,053	FOD3	Amarelo Claro	69,90	30,10	-
A12h6				72	28	-

Características dos diamantes do distrito de Diamantina (MG) - Continuação

Amostra	Peso	Morfologia	Cor	IaA (%)	IaB (%)	Inclusões
A12h7	0,066	OD3	Incolor	80	20	-
A12h8	0,042	OD2	Incolor	80	20	-
A12h9	0,0765	OD4	Incolor	65	**35**	Ferrugem
A12h10	0,0170	Frag-irreg	Incolor	70	30	-
A12h11	0,019	FOD3	Incolor	70	30	-
A12h12	0,017	OD5	Incolor	71,5	28,5	-
A12h13	0,013	OD2	Incolor	68,5	31,5	-
A12h14	0,014	OD3	Incolor	71,5	28,5	-
A12h15	0,0145	OD4	Incolor	72	28	-
A12h16	0,011	OD1	Amarelo	68	32	-
A12h17			Incolor	71,09	28,91	-
12k	0,518	FOD4	Incolor	70	30	Preta
12L	0,665	FOD4	Incolor	68,50	31,5	Olivina
12M	0,325	Frag-Irreg	Amarelado	65	35	Preta
12**N**	0,2065	FE-Geminada	Incolor	70	30	Preta
12 O	0,111	FOD4	Incolor	60	40	-
12P	0,060	OD3	Incolor	69,29	30,71	Preta
12Q	0,093	FEE ¼ O	Incolor	64,55	35,45	-
12R	0,340	FOD	Incolor	67	33	Preta
2f	0,385	O	Incolor	71	29	Preta
Beg1	0,234	FED	Amarelado	72,5	27,5	-
Beg2	0,091	O1	Incolor	69	31	-
BCO/az	0,236	O1	Incolor	70	30	--
Az fraco	0,161	Frag-Irreg	Amarelado	70	30	-
VDCL	0,303	FE 1/4 D	Incolor	65	35	Preta
SCVa	0,228	FOD	Incolor/capa verde	71,5	29,5	-
SWCV1	1,025	OD5	Incolor/capa verde	72,5	28,5	-
A5	0,52	FEOD4	Incolor	68,5	31,5	-
A6	0,51	OD4	Incolor	65	35	-
A7	0,061	FD	Incolor	73	27	-
A8	0,071	Frag-Irreg	Incolor	75	25	Preta
A9	0,040	O	Incolor	70	30	Olivina
SLa	0,216	Frag-Irreg	Incolor	69	31	-

Características dos diamantes do distrito de Diamantina (MG) - Continuação

Amostra	Peso	Morfologia	Cor	IaA (%)	IaB (%)	Inclusões
SWCV3	0,3535	D	Incolor/capa verde	52	48	-
BCO/az2	0,5205	D	Incolor	65	35	-
Br -Fraco	0,9410	FEOD4	Incolor	70	30	-
BCO/AZ	0,236	D	Incolor	75	25	-
5d	0,093	Cubo	Incolor	65,55	34,45	-
5e	0,067	OD4	Incolor	80	20	-
5 f	0,151	OD2	Marrom Claro	80	20	-
5g	0,121	FFD	Incolor	65	35	**Olivina**
5h	0,160	DEE	Branco	75	25	-
5i	0,119	FED	Incolor	75	25	-
5J	0,483	Frag ½ OD2	Incolor	70	30	
5L	0,179	D	Incolor	60	40	-
5M	0,169	OD4	Incolor	75	25	-
5N	0,438	D	Incolor	65	35	-
5K	0,234	D	Incolor	80	20	-
5º	0,565	FFD	Incolor	75	20	-
5P	0,257	OD4	Incolor	60	40	-
5Q	0,651	O5	Amarela	75	25	-
5R	0,134	DEE	Amarelado	58	42	-
5S	0,411	D	Amarelado	65	35	-
5T	0,234	Frag -Irreg	Marrom Clara	70	30	-
5U	0,151	½ O5	Incolor	60	40	-
5V	0,389	D	verde Claro	70	30	-
Br-fraco	0,811	EED	Incolor	65	35	-
Az ½ E	0,045	OD1	Marrom Claro	68	32	-
Az ½ F	0,412	EOD4	Incolor	67,5	32,5	-
6 a	0,321	O1	Incolor	71	29	-
6b	0,0425	OD5	Marrom Claro	68	32	-
6c	0,0523	D	Amarelo Claro	70	30	
6d	0,234	OD4	Incolor	70,5	29,5	-
6e	0,134	Fag-Irreg	Marrom m. Claro	70	30	Preta
6f	0,112	FOD3	Amarelo Claro	75	25	-
6e	0,123	OD4	Amarelado	80	20	-

Anexo 3: Características dos Diamantes da Província Kimberlítica de Juína (MT)

Amostra	Peso	Morfologia	Cor	IaA (%)	IaB (%)	Tipo IIa	Inclusões
7 a	0,141	FFD	Incolor	32	68	-	-
7b	0,88	Irregular	Marrom Claro	70	30	-	-
A16a	0,222	Lasca O4	Incolor	0	**100**	-	-
A16b	0,034	Lasca	Incolor	41	59	-	-
20 a	0,36	Lasca -E	Leitoso	69,1	30,9	-	-
21a	1,262	Lasca - F	Incolor	62	38	-	-
21b	0,387	Irregular	Leitoso	20	80	-	Preta
22 a	0,207	F - Irregular	Incolor	78	22	-	-
22b	0,137	Fragmento	Incolor	0	0	IIa	-
22c	0,099	FD	Incolor	0	0	IIa	
22d	0,123	FED	Amarelado Claro	73	27	-	-
22e	0,133	ED	Marrom Claro	79,1	20,9	-	-
22f	0,186	FD	Cinza	34,49	65,51	-	-
23 a	0,208	Lasca - F	Marrom	30,9	69,10		
23b	0,418	Lasca - F	Marrom Claro	20	80	-	-
23c	0,042	Frag 1/2 ED	Marrom Claro	38,5	61,5		
24 a	0,108	F-Irregular	Marrom	66	44	-	-
JCAMa	0,366	FI	Rosa Clara	0	**100**	-	Preta
JCAMb	0,268	FI	Rosa Clara	0	**0**	IIa	Preta
JCAMc	0,169	FI	Rosa M. Clara	21	79	-	-
JCZa	1,526	FI	Cinza Clara	5	95	-	-
Jec	1,565	L	Marrom Média	0	**100**	-	Preta
JFN4a	0,668	Lapidada	Incolor	10	90	-	-
JFN4b	0,672	FI	Marrom	0	0	IIa	-
JFN4c	1,572	L	Marrom claro	0	0	IIa	Pequenas inclusões
JFN4d	0,455	FL	Marrom claro	0	0	IIa	-
JFN4e	0,459	FI	Levemente Marrom	0	0	IIa	3inclusões preta
JLTa	0,920	FI	Leitosa	1,70	98,30	-	-
JLTb	0,564	FI	Leitosa Branco	2,50	97,50	-	-
JLTc	0,36	FI	Leitosa	11,99	88,01	-	-
Lba	0,126	Lapidada	Marrom	41	59	-	-
LBb	0,145	Lapidada	Marrom	61	39	-	-
LBc	0,144	Lapidado	Marrom	35	65	-	-
LBc/ch	0,137	Lapidado	Marrom alaranjado	33	67	-	-
LBd	0,126	Lapidado	Marrom	80	20	-	-
Lbe	0,037	Lapidado	Marrom	0	**100**	-	-
LBf	0,128	Lapidado	Marrom	15	85	-	-

Características dos Diamantes da Província Kimberlítica de Juína (MT) - Continuação

Amostra	Peso	Morfologia	Cor	IaA (%)	IaB (%)	Tipo IIa	Inclusões
LBg	0,108	Lapidado	Marrom	58,8	41,2	-	-
LBh	0,89	Lapidado	Marrom	70	30	-	-
A17	0,643	F- irregular	Amarelado	17	93	-	-
J1	0,084	Frag.FEE	Incolor	0	0	IIa	-
J2	0,097	Frag. FFF	Marrom Claro	0	**100**	-	C/ grafite
J3	0,052	Frag. 40% Od5	Incolor	0	**100**	-	-
J4	0,082	Frag. Irreg	Marrom	0	**100**	-	-
J5	0,131	Dn FFEE	Marrom Claro	0	0	IIa	-
J6	0,050	Frag. Irreg	Marrom Claro	15	85	-	-
Db1	3,274	Frag.FFE. irreg	Marrom m. Claro	0	0	IIa	-
Db2	3,429	Frag.60% FFD2	Marrom	0	**100**	-	-
Db3	1,367	FFED2	Marrom	28	72	-	-
Db4	1,023	FFFED2	Incolor		**100**	-	C/pontos (5
Db5	0,860	Lasca FFEE	Incolor	0	**0**	IIa	-
Db6	1,596	Lasca FFEE	Marrom m. Claro	0	0	IIa	1 ponto pequeno
Db8	2,391	FFEDm	Marrom m. Claro	0	**100**	-	1 ponto/ ferrugem
Db9	2,631	Frag. Irr. E	Amarelado Claro	68	32	-	Vários Frags
Db11	1,775	FED	Marrom Claro	0	**100**	-	3 pontos
Db12	1,350	FFEEED	Marrom	0	**100**	-	-
Db13	1,487	FEED	Marrom	35	65	-	± Pontos
NF	0,652	Frag. Irreg	Marrom	0	**100**	-	Frag. pontos
Juju	0,525	Frag. Irreg	Marrom Claro	2,4	97,6	-	-
Faz1/2v	0,656	FDm	Marrom	0	**100**	-	-
Xexe	0,846	Frag. Irreg	Marrom	39	61	-	C/ frag
Fbr1/2a	0,406	Frag. Irreg	Marrom Claro	0	**100**	-	-
Fbr1/2b	0,291	Frag. Irreg	**Marrm /cinza Claro**	0	**100**	-	-
Dudim	0,905	D	Cinza marrom	75	25	-	± pontos
Lfaz	0,949	Frag- D	Leitoso Marrom Claro	13	87	-	-
Lnf2	0,338	FEEDm	Cizento leitoso	17,55	82,45	-	Frag. preta
Lnf10	0,293	Frag. Irreg	Marrom Claro	11,45	88,55	-	-
J7	0,09	Frag-Irreg	Marrom Claro	60	40	-	-
J8	0,13	FEED	Marrom	0	0	IIa	-
J9	0,15	FED	Marrom	63	37	-	-
J10	0,16	Frag. Irreg	Incolor	15	95	-	-
J11	0,08	FI	Incolor	14,5	85,5	-	-
J12	0,31	FI	Marrom	16,31	83,69	-	-
J12a	0,25	Frag-Irreg	Marrom Claro	10,15	89,85	-	-

Características dos Diamantes da Província Kimberlítica de Juína (MT) - Continuação

Amostra	Peso	Morfologia	Cor	IaA (%)	IaB (%)	Tipo IIa	Inclusões
J13	0,33	Frag - Irreg	Incolor	40	60	-	-
Juina100	0,255	Frag-Irreg	Marrom claro	0	0	IIa	-
Copo JL1	0,24	Frag-Irreg	Marrom	0	**100**	-	-
JO	0,84	FED	Leitoso	0	**100**	-	-
JOP	0,77	FEED	Leitoso	0	**100**	-	-
Ariel2	0,65	FEE	Cinza clara	0	**100**	-	-
Ariel15	0,28	Lasca-E	Marrom	0	**0**	IIa	-
J-pedro	0,21	FEED	Cinza	72	28	-	-
JPH	0,29	Lapidado	Cinza	25	75	-	-
JBC	0,54	FED	Leitoso	0	**100**	-	-
JP1	0,071	FI	Marrom	0	**100**	-	-
JP2	0,034	FD	Marrom Caro	0	**100**	-	-
JP3	0,070	FEED	Incolor	0	**100**	-	Ferrugem
JP4	0,05	FI	Incolor	0	**100**	-	-
JP5	0,15	FI	Incolor	0	**100**	-	-
JP6	0,17	FI	Cinza	0	**100**	-	
JP7	0,09	FI	Cinza Clara	0	**100**	-	-
JL1	0,21	FI	Rosa Clara	0	**0**	IIa	-
JL2	0,14	FEED	Marrom	0	0	IIa	-
JL3	0,75	FEED	Leitoso	0	**100**	-	-
JL4	0,042	ED	Marrom	15	**85**	-	Preta
JL5	0,19	ED	Incolor	13,5	86,5	-	-
JL6	0,88	Lasca-D	Marrom Clara	29,7	**70,3**	-	-
JL7	0,646	FI	Amarelado	31,1	68,90	-	-
JL8	0,081	FI	Amarelado	25,88	**74,12**	-	-
JL9	0,096	FEED	**Marrom claro**	30,8	**69,20**	-	-
JL10	0,058	FI	Cinza	31,8	68,20	-	-
JD1	0,080	FFED	Cinza clara	26,9	73,10	-	-
JD2	0,135	FED	Marrom	30,9	69,10	-	Ferrugem
JD3	0,052	Lasca - F	Incolor	32,8	67,20	-	-
JD4	3,271	Frag 1/2 ED	Incolor	54,9	45,10	-	-
JD5	2,51	FI	Incolor	55,3	44,70	-	-
JD6	1,21	FED	Leitoso	24,7	75,30	-	-
JD7	1,01	FFFED2	Leitoso	28,6	71,40	-	-
JD8	0,481	FFFED2	Marrom	30,5	69,50	-	Preta
JD9	1,400	FEED	Cinza	27,7	72,30	-	Carvão/preta
JD10	2,51	FED	Marrom	32,02	67,98	-	Ferrugem

Características dos Diamantes da Província Kimberlítica de Juína (MT) - Continuação

Amostra	Peso	Morfologia	Cor	IaA (%)	IaB (%)	Tipo IIa	Inclusões
Jba	0,150	Fragmento	Incolor	0	0	IIa	-
JB1	1,09	L	Marrom claro	0	**100**	-	-
JB2	0,47	FL	Marrom claro	0	**100**	-	-
JB3	0,49	FI	Marrom	0	0	IIa	-
JB4	0,323	FED	Incolor	27,44	**72,56**	-	-
JB5	0,245	FED	Incolor	25,01	**74,99**	-	Ferrugem
JB6	0,231	FI	Marrom	35	**65**	-	-
JB7	0,167	FI	Marrom	33	67	-	-
JB8	1,02	FEED	Marrom Clara	34,12	65,88	-	-
JB9	1,032	FI	Marrom	40	**60**	-	-
JB10	1,202	FED	Incolor	43	**57**	-	-
Faz	**2,34**	Frag-Irreg	Incolor	45	**55**	-	Preta
J10fcy	0,168	FED	rosa	0	**0**	IIa	
JJ1010	0,1805	FEED	Rosa clara	0	**0**	IIa	-
J10c	0,2195	Frag- D	Amarelado	33	**67**	-	-
J13	0,151	Frag-Irreg	Marrom	46,40	**53,6**	-	-
J14	0,088	Frag-irreg	Marrom Clara	55	**45**	-	-
J15	0,066	Frag-Irreg	Marrom	34	66	-	-
Jja	0,311	FEED	Levemente verde	32	68	-	Ferrugem
NF	0,6565	FEED	Marrom	25	**75**	-	Carvão
Iia	0,21	Lapidado	Marrom	0	**0**	IIa	-
NFO	0,406	Frag-1/2 O	Amarelo	40	60	-	-
JCZB1	0,452	Fra-1/4 D	Cinza	30	**70**	-	-
JCZb2	0,3735	FI	Levemente verde	33	67	-	Preta
J10a	0,295	Frag-D	Incolor	30	**70**	-	-
Fam	1,532	Frag-Irreg	**Incolor**	0	**0**	IIa	Pretas
J10E	0,065	Lasca-E	Incolor	31	69	-	-
JJCZA	1,274	FEED	Cinza	21	79	-	Preta
Rosa	0,098	FD	Rosa	0	0	IIa	-
J10b	0,231	FED	Incolor	45	55	-	-
JP1	0,412	FI	Cinza	1,7	98,3	-	Olivina
JP2	0,020	FED	Leitosa Branco	2,00	98,00	-	-
JP3	0,345	FI	Leitosa	11,70	88,30	-	Ferrugem
JP4	0,065	FEED	marrom	14,90	85,1	-	-
JP5	0,046	Frag- ¼ D	Incolor	22	78	-	-
JP6	0,063	FEED	Incolor	30	70	-	-
JP7	0,043	Frag-Irreg	Marrom	40	60	-	-

Características dos Diamantes da Província Kimberlítica de Juína (MT) - Continuação

Amostra	Peso	Morfologia	Cor	IaA (%)	IaB (%)	Tipo IIa	Inclusões
Jv1	**2,04**	Frag-Irreg	Incolor	**55**	45	-	Preta
Jv2	0,29	Frag- D	Amarelado	33	**67**	-	-
Jv3	0,152	Frag-Irreg	Marrom	46,40	**53,6**	-	-
Jv4	0,088	Frag-irreg	Marrom Claro	55	**45**	-	-
Jv5	0,066	Frag-Irreg	Marrom	34	66	-	-
Jja	0,311	FEED	Incolor	32	68	-	Ferrugem
NFB	0,6565	FEED	Marrom	40	60	-	Carvão
Jv6	0,406	Frag - O	Amarelo	25	**75**	-	-
Jv7	0,412	Frag -D	Cinza	30	**70**	-	-
Jv8	0,205	Frag-D	Incolor	30	**70**	-	-
Jv9	0,231	FED	Incolor	45	55	-	-
Jv10	0,053	FEED	Incolor	40	60	-	-
Jv11	0,043	Frag-Irreg	Marrom	30	70	-	-

Anexo 4: Características dos diamantes do distrito de Cacoal (RO)

Amostra	Peso	Morfologia	Cor	IaA (%)	IaB (%)	Inclusões
Cacoa1	0,32	Frag-Irreg	Incolor	63	37	-
Cacoa2	0,23	Frag-Irreg	Incolor	62,5	37,50	-
Cacoa3	0,15	FFD	Amarelo Claro	63	37	-
2Cacoaf	0,20	FL	Amarelo	80	20	-
Cacoal3	0,43	FED	Incolor	58	42	-
Caco 1	0,45	Frag-Irreg	Incolor	60	40	-
Cacoa3a	0,51	FD	Amarelo	59	41	-
Cacoa4	0,48	D	Incolor	67	33	-
Cacoa 4a	0,35	FD	Incolor	65	35	**Preta**
Cacoa 5	0,25	FFD	Amarelo Claro	60	40	-
Cacoa6	0,42	FFD	Incolor	62	38	**Ferrugem**
Cacoa 7	0,523	D	Incolor	60	40	-
Cacoa8	0,243	FED	Incolor	70	30	-
L1	1,1005	O3	Incolor	65	35	**Mancha - preta**
L2	0,9145	FE ½ D	Incolor	60	40	**Olivina**
L3	0,275	FED	Amarela	75	25	**olivina**
L4	0,699	D	Amarelado	68	32	-
L5	0,9875	D	Incolor	62	38	-
Fcyaza	0,0021	Lapidado	azulado	60	40	-
Fcyazb	0,0023	Lapidado	azulado	60	40	-

Anexo 5: Características dos diamantes do distrito de Espigão D´Oeste (RO)

Amostra	Peso	Morfologia	Cor	IaA (%)	IaB (%)	Inclusões
R1	0,440	O4E	Incolor	80	20	Limonita e pretas
R2	0,441	FO3	Incolor	66,30	33,37	
R3	0,13	Frag 80%D	Amarelado	61	39	-
R4	0,31	FO3	Incolor	60	40	-
R5	0,16	FO5	Incolor	62	38	-
R6	0,13	Geminado de contato	Incolor	70	30	-
R7	0,26	FO2	Marrom	61	39	-
R8	0,27	O4	Incolor	60	40	-
R9	0,34	Frag ED 60%	Branca –levemente amarelado	61,50	37,50	-
R10	0,30	Frag- geminado – L (3 diferente)	Incolor	65	35	-
R11	0,20	FED	Amarelado	61,30	38,70	-
R12	0,31	D	Marrom	61,50	38,5	
R13	0,20	FO3	Incolor	62,50	37,5	**Preta**
R14	0,25	Frag-OD3	Amarelado	61	39	
R15	0,23	D	Amarelado	58	42	
R16	0,20	C1	Incolor	59	41	-
R17	0,05	FO4	Amarelado	61	39	
R18	0,07	FO3	Amarelado	58	42	-
R19	0,22	FO5	Incolor	65	35	-
R20	0,18	FO4	Incolor	65	35	-
R21	0,12	FD	Marro – Amarelado	60	40	-
R22	0,19	D	Incolor	80	20	-
R23	0,14	DEF	Amarelado	58	42	-
R24	0,22	O3	Incolor	60	40	-
R24 a	0,24	FO3	Amarelado	65	35	
R23 b	0,21	O4	Incolor	72	28	
AZ	0,15	O5	Azulada	80	20	-
AZST		Frag-geminado FD	Incolor	61	39	-
CL1	0,24	FD	Incolor	60	40	-
CV1	0,52	FO1	Laranja	70	30	-
CR1	0,345	FED	Rosa Clara	65	35	-
CP1	0,131	FD	Incolor	62	38	ferrugem

Características dos diamantes distrito de Espigão D´Oeste (RO) - Continuação

Amostra	Peso	Morfologia	Cor	IaA (%)	IaB (%)	Inclusões
Caro1	0,35	FD	Incolor	60	40	-
Caro2	0,36	FO3	Incolor	59	41	
Caro3	0,12	FO3	Amarelado	61	39	
Caro4	0,21	FO3	Marrom Claro	60	40	-
Caro5	0,33	FO5	Incolor	68	32	
Caro6	0,11	FO4	Incolor	61	39	-
Caro7	0,22	FO2	Marrom	62	38	-
Caro8	0,24	O4	Incolor	62	38	-
Caro9	0,18	ED	Incolor	61	39	-
Caro10	0,27	Frag- Irreg	Incolor	60	40	--
Caro11	0,31	FED	Amarelado	70	30	-
Caro12	0,23	D	Marrom	65	35	-
Caro13	0,09	FO3	Amarelado	61	39	-
Caro14	0,19	Frag-Irreg	Incolor	70	30	-
Caro15	0,28	D	Amarelado	62	38	-
Caro16	0,32	D	Incolor	80	20	-
Caro17	0,28	FO4	Amarelado	75	25	-
Caro 18	0,17	FO3	Amarelado	60	40	-
Caro 19	0,21	FO5	Incolor	80	20	-
Caro 20	0,16	FO4	Incolor	58	42	**Preta**
Caro 21	0,15	FD	Incolor	60	40	-
Caro 22	0,11	D	Incolor	58	42	**Olivina**
Caro 23	0,19	DEF	Amarelado	65	35	-
CP1	0,05	FED	Incolor	61	39	-
CP2	0,31	FO2	Incolor	60	40	-
CP3	0,25	O4	Incolor	75	25	Ferrugem
CP4	0,16	O5	Marrom	70	30	-
CP5	0,05	FD	Incolor	62	38	-
CP6	0,12	FD	Amarelo	65	35	Ferrugem
CP5	0,32	FO1	Incolor	65	35	-
CP6	0,42	D	Amarelado	72	28	-
CP7	0,09	FD	Marrom	80	20	-

Continuação. ANEXO 6.

Cálculo para determinar a porcentagem de agregação do nitrogênio como forma de centros ou defeito IaB.

linha	502	460	405		319		190						
Amostra	~1365	1282	1174	1100	1010	~800	760						
No.	pq	IaA	IaB	IaB1	IaB2	min	IaB3	Fatores de correções					
Código>	T	P	Q	R	S	Z	Z1	**T**	**P**	**Q**	**R**	**S**	**B3**
13b	0.931	1.043	0.887	0.6911	0.4302	0.06181	0.0817	0.0085607	0.0161633	0.0262445	0.0332847	0.0418392	0.0656038
12 a	0.327	0.445	0.362	0.1516	0.075	0.0056	0.013	0.0007756	0.0014644	0.0023778	0.0030156	0.0037906	0.0059437

pq	B	B1	B2	B3	pq/Q	pq/r	pq/S					
t/p	**q/p**	**r/p**	**s/p**	**b3/p**	**pq/Q**	**pq/R**	**pq/S**	**R(Q)**	**R(R)**	**R(S)**	**Rmedio**	**%IaB(Q)**
0.8983311	0.4052594	0.5456231	0.3532109	0.0156755	2.2166818	1.6464315	2.5433279	**2.0053314**	**1.355289**	**1.47**	1.61	27.31
0.7355089	0.3778081	0.2399999	0.1355494	0.0159092	1.9467794	3.0646213	5.4261333	**2.04664**	**1.9243317**	**2.01**	1.99	25.88

Onde

Pq → T; IaA → P; IaB → Q; IaB1 → R; IaB2 → S; min → Z; IaB3 → Z1.

T = 0,1385 x Z

P = 0.2615 x Z

Q = 0.4246x Z

R = 0,5385 x Z

S = 0.6369 x Z

B3 = 0,1568x 0.1

t/p =(T - **T**)/(P- **P**)

q/p = (Q –**Q**) / (P - **P**) – 0.433

r/p = (R – R) / (P - **P**) – 0.095

s/p = (S – **S**) / (P – **P**) - 0.025

b3/p = (Z1-B3) / (P – **P**)

pq/q = (**t/p**)/ (**q/p**)

Pq/r = (**t/p**) / (**r/p**)

Pq/s = (**t/p**) / (**s/p**)

R (**Q**) = 2.109 x (**pq/q**) – 0,54331 x (**pq/q**)^2

R (**R**) = 1.04984 x (**pq/r**) – 0.137675 x (**pq/r**)^2

R (**S**) = 0,761837 x (**pq/s**) – 0.0721784 x (**pq/s**)^2

$^{\%}$ **IaB(Q)** = 100 x (**q/p**)/ (2.067 – 0.01 x **R** (**Q**) – 0.14 x (**R** (**Q**))^2

ANEXO 7. Distribuição dos picos de plaquetas quanto ao intervalo de número de ondas e o tipo de agregação do nitrogênio das áreas estudadas.

Província / Distrito	N.º Amostra	Intervalo de número de onda (cm –1)					/ Tipo de agregação de (N)		
		1375-1370	1370 - 1365	1365 - 1360	1360-1355	Sem (Pq)	R = 0	R = 1	R =2
Espigão do Oeste (RO)	64	25	50	21,87	3,125	0	0	31,25	68,75
Cacoal (RO)	20	0	70	20	10	0	0	0	100
Juína ou Aripuanã (MT)	160	2,5	8,75	18,75	0	70,00	75	7,5	17,5
Diamantina (MG)	165	4,24	22,42	66,67	4,24	2,42	2,43	16,97	80,60

Continuação. ANEXO 6.

Cálculo para determinar a porcentagem de agregação do nitrogênio como forma de centros ou defeito IaB.

linha	502	460	405		319		190						
Amostra	~1365	1282	1174	1100	1010	~800	760						
No.	pq	IaA	IaB	IaB1	IaB2	min	IaB3	Fatores de correções					
Código>	T	P	Q	R	S	Z	Z1	**T**	**P**	**Q**	**R**	**S**	**B3**
13b	0.931	1.043	0.887	0.6911	0.4302	0.06181	0.0817	0.0085607	0.0161633	0.0262445	0.0332847	0.0418392	0.0656038
12 a	0.327	0.445	0.362	0.1516	0.075	0.0056	0.013	0.0007756	0.0014644	0.0023778	0.0030156	0.0037906	0.0059437

pq	B	B1	B2	B3	pq/Q	pq/r	pq/S					
t/p	**q/p**	**r/p**	**s/p**	**b3/p**	**pq/Q**	**pq/R**	**pq/S**	**R(Q)**	**R(R)**	**R(S)**	**Rmedio**	**%IaB(Q)**
0.8983311	0.4052594	0.5456231	0.3532109	0.0156755	2.2166818	1.6464315	2.5433279	**2.0053314**	**1.355289**	**1.47**	1.61	27.31
0.7355089	0.3778081	0.2399999	0.1355494	0.0159092	1.9467794	3.0646213	5.4261333	**2.04664**	**1.9243317**	**2.01**	1.99	25.88

Onde

Pq → T; IaA → P; IaB → Q; IaB1 → R; IaB2 → S; min → Z; IaB3 → Z1.

T = 0,1385 x Z

P = 0.2615 x Z

Q = 0.4246x Z

R = 0,5385 x Z

S = 0.6369 x Z

B3 = 0,1568x 0.1

t/p =(T - **T**)/(P- **P**)

q/p = (Q –**Q**) / (P - **P**) – 0.433

r/p = (R – R) / (P - **P**) – 0.095

s/p = (S – **S**) / (P – **P**) - 0.025

b3/p = (Z1-B3) / (P – **P**)

pq/q = (**t/p**)/ (**q/p**)

Pq/r = (**t/p**) / (**r/p**)

Pq/s = (**t/p**) / (**s/p**)

R (**Q**) = 2.109 x (**pq/q**) – 0,54331 x (**pq/q**)^2

R (**R**) = 1.04984 x (**pq/r**) – 0.137675 x (**pq/r**)^2

R (**S**) = 0,761837 x (**pq/s**) – 0.0721784 x (**pq/s**)^2

$^{\%}$ **IaB(Q)** = 100 x (**q/p**)/ (2.067 – 0.01 x **R** (**Q**) – 0.14 x (**R** (**Q**))^2