



**CARACTERIZAÇÃO DE OPALA DO RIO GRANDE DO SUL
POR MET, MEV E DRX.**

WILLIAM SARAIVA GIULIANO

**CARACTERIZAÇÃO DE OPALA DO RIO GRANDE DO SUL
POR MET, MEV E DRX.**

Trabalho de Conclusão de Curso de Geologia apresentado na forma de monografia, junto à disciplina Projeto Temático em Geologia III, como requisito parcial para obtenção do grau de Geólogo.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ruth Hinrichs

Porto Alegre, 2015

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova o Trabalho de Conclusão de Curso "CARACTERIZAÇÃO DE OPALA DO RIO GRANDE DO SUL POR MET, MEV E DRX", elaborado por "William Saraiva Giuliano", como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Artur Cezar Bastos Neto

Prof^a. Dr^a. Lauren da Cunha Duarte

Prof. Dr. Pedro Luiz Juchem

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Carlos Alexandre Netto

Vice-Reitor: Rui Vicente Oppermann

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Diretor: André Sampaio Mexias

Vice-Diretor: Nelson Luiz Sambaqui Gruber

Giuliano, William Saraiva

Caracterização de opala do Rio Grande do Sul por MET, MEV e DRX. / William Saraiva Giuliano. - Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2015.

[63 f.] il.

Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso).- Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Graduação em Geologia. Instituto de Geociências. Porto Alegre, RS - BR, 2015.

Orientador(es): Ruth Hinrichs

1. Opala 2. Cristobalita 3. Tridimita 4. Difrração de elétrons I. Título.

CDU 55

Catálogo na Publicação

Biblioteca Instituto de Geociências - UFRGS

Miriam Alves

CRB 10/1947

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a minha orientadora, Professora Ruth, que me acolheu como bolsista na sua pesquisa e sempre me auxiliou com muito comprometimento e dedicação.

A todas as amigas que fiz ao longo do curso de Geologia, que ficarão marcadas para sempre em minha memória. Em especial, um muito obrigado ao meu colega de pesquisa, Daniel Madruga, que me ensinou na prática alguns dos procedimentos de trabalho com as amostras de opala, além de ter contribuído para o processamento dos dados obtidos. Agradeço também as minhas colegas de trabalho, Letícia Fernandes e a Aline Tais da Rosa, pelas horas me ajudando em laboratório, seja na preparação de amostras ou com a operação dos equipamentos, sempre com muita paciência.

Por fim, agradeço a todo carinho dado pelos meus pais e minha namorada, pessoas essenciais em minha vida, às quais eu amo muito e dedico todo este esforço de final de curso para que bons momentos sejam colhidos no futuro.

RESUMO

A opala do Estado do Rio Grande do Sul está associada a processos hidrotermais que ocorrem nas rochas vulcânicas ácidas - dacitos e riodacitos – do Grupo Serra Geral (Bacia do Paraná), preenchendo fraturas e geodos, cimentando brechas ou presente em estruturas de fluxo. Embora o mineral ainda seja pouco conhecido no mercado de gemas brasileiro, as variedades de opala encontradas na região central do estado são promissoras para aplicações gemológicas. As principais variedades encontradas no Rio Grande do Sul são a opala vermelha, azul e branca, mas também ocorrem em outras cores. Esse mineral, considerado inicialmente como um mineralóide (substância amorfa), apresenta variação de opala-C (cristobalita) e opala-CT (cristobalita e tridimita). As técnicas utilizadas neste trabalho foram a difratometria de raios X em ângulo rasante (*Grazing Incidence X-ray Diffraction*, GIXRD), microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de raios X característicos (*Energy Dispersive Spectrometry*, EDS) e microscopia eletrônica de transmissão com difração de elétrons. A finalidade desta pesquisa foi a caracterização da textura de distribuição das fases cristobalita e tridimita no microscópio eletrônico de transmissão (MET) em amostras selecionadas de opala do RS, necessitando, para isto, desenvolver a metodologia de preparação de amostras ultra-finas para a obtenção de imagens de campo claro e campo escuro e de padrões de difração de elétrons. Para análise dos elementos-traço foi utilizada o microscópio eletrônico de varredura (MEV com EDS), que permitiu localizar os elementos-traço (com exceção do alumínio) em minerais acessórios e não dispersos na matriz. Foram analisadas duas amostras de opala, uma branca e uma vermelha, provenientes do Salto do Jacuí, RS. No DRX foi possível identificar as fases cristalinas, mostrando que ambas são amostras de opala do tipo CT. No MEV com EDS foi possível verificar a presença de inúmeros elementos dispersos em inclusões monominerálicas e poliminerálicas, com tamanho entre 0,5 μm até 12 μm . Os resultados de MET evidenciaram a presença de feixes de cristalitos de tridimita, com algumas centenas de nanômetros de comprimento e 20 nanômetros de espessura, em feixes de fibras ou lamelar bem cristalizada, dispersos em uma matriz com cristalinidade mais baixa e padrões de difração com anéis contínuos ou descontínuos. A fase tridimita foi identificada em todos os padrões de difração de elétrons obtidos, enquanto que a presença de cristobalita só foi identificada pela presença de *spots* de baixa intensidade em alguns padrões. Esses dados vêm contribuir para uma melhor compreensão da formação hidrotermal da opala nas rochas vulcânicas da Bacia do Paraná.

Palavras-chave: Opala, cristobalita, tridimita, difração de elétrons.

ABSTRACT

The opal from the state of Rio Grande do Sul is associated with hydrothermal processes that occur in acidic volcanic rocks - dacites and rhyodacites - of Serra Geral Group (Paraná Basin), filling fractures and geodes, cementing gaps or present in flow structures. Although the mineral is still little known in the Brazilian gems market, varieties of opal found in the central region of the state are promising for gemological applications. The main varieties found in Rio Grande do Sul are red, blue and white, but other colors may also occur. This mineral, considered initially as a mineraloid (amorphous substance), occurs as opal-C type (cristobalite) and opal-CT (cristobalite and tridymite). The techniques used in this work were the grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD), scanning electronic microscopy with characteristic X-rays spectroscopy (Energy Dispersive Spectrometry, EDS) and transmission electron microscopy with selected area electron diffraction (SAED). The purpose of this study was to characterize the texture of distribution of cristobalite and tridymite phases in a Transmission Electron Microscope (TEM) in selected opal samples from the state, being necessary, therefore, to develop the methodology of preparation of ultra-thin samples to obtain bright field and dark field images and electron diffraction patterns. Scanning Electron Microscope (SEM with EDS), was used for analysis of trace elements, which allowed to locate trace elements (except aluminum) in accessory minerals and not dispersed in the matrix. Two opal samples were analyzed, one of white color and another one red, from the county "Salto do Jacuí", RS, Brazil. Through XRD it was possible to identify the crystalline phases, showing that both were opal samples of CT type. In SEM with EDS, it was possible to verify the presence of numerous elements dispersed in monomineralic and polimineralic inclusions with sizes between 0.5 μm and 12 μm . The TEM results showed the presence of tridymite crystallites fiber bundles, a few hundred nanometers long and 20 nanometers in thickness, dispersed in a matrix with lower crystallinity and electron diffraction patterns with continuous or discontinuous rings. The tridymite phase was identified in all diffraction patterns, while cristobalite was only identified by the presence of low intensity spots. These data contribute to a better understanding of the hydrothermal formation of opal in volcanic rocks from the Paraná Basin.

Keywords: Opal, cristobalite, tridymite, electron diffraction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Células unitárias da cristobalita e tridimita	13
Figura 2 - Mapa de localização da área de estudo	22
Figura 3 - Mapa da geologia da região de proveniência das amostras de opala	24
Figura 4 - Diagrama ternário com o teor dos principais minerais das rochas hospedeiras da opala do RS	25
Figura 5 - Mapa geológico da Bacia do Paraná	26
Figura 6 - Mapa da localização da Fm. Serra Geral	29
Figura 7 - Localização da Mineradora Geostone	33
Figura 8 - Mineradora Geostone, de Salto do Jacuí	34
Figura 9 - Amostras de opala da Mineradora Geostone	34
Figura 10 - Esquema de funcionamento do MET	35
Figura 11 - Vazador ultrassônico utilizado para a preparação das amostras para o MET	37
Figura 12 - <i>Dimpler</i> utilizado para a preparação das amostras para o MET	38
Figura 13 - Porta amostras para desbaste no <i>ion mill</i>	38
Figura 14 - <i>Ion Mill</i> para afinamento das amostras	39
Figura 15 - Amostras de opala embutidos em resina para o MEV	41
Figura 16 - Esquema de funcionamento do MEV	41
Figura 17 - Esquema ilustrativo da difração no DRX e a <i>Lei de Bragg</i>	42
Figura 18 - Esquema de funcionamento do DRX	44
Figura 19 - Difratoograma de raios X da opala branca e da opala vermelha	45
Figura 20 - Comparação dos difratogramas de raios X de opala branca e verme- lha	46
Figura 21 - Imagem BSE e espectro EDS da opala branca	47
Figura 22 - Imagem e espectro EDS da opala branca	48
Figura 23 - Imagem SE e espectro EDS da opala branca	49
Figura 24 - Imagem SE e espectro EDS da opala branca	49
Figura 25 - Imagem SE e espectro EDS da opala vermelha	50
Figura 26 - Imagem SE e espectro EDS da opala vermelha	50
Figura 27 - Imagem BSE e espectro EDS da opala vermelha	52
Figura 28 - Imagem do MET da opala branca; Padrão de difração de elétrons; Perfil de intensidade do padrão de difração de elétrons	54

Figura 29 - Imagem do MET da opala branca; Padrão de difração de elétrons da área das fibras; Imagem de campo escuro	55
Figura 30 - Imagem do MET da opala vermelha; Imagem de campo claro em maior aumento; Padrão de difração de elétrons	56
Figura 31 - Imagem do MET da opala vermelha; Padrão de difração de elétrons	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estruturas da tridimita	12
---	----

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Å - *Ångström* = 0,1 nm

BSE - *Backscattered Electrons*

CME - Centro de Microscopia Eletrônica

CPGq - Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica

DMSJ - Distrito Mineiro de Salto do Jacuí

DRX - Difractometria de Raios X

EDS - *Energy Dispersive Spectrometer*

eV - elétron-Volt

Fm. - Formação

GIXRD - *Grazing Incidence X-Ray Diffraction*

IG - Instituto de Geociências

Ma - Milhões de anos

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MR - micro-Raman

PDF - *Powder Diffraction File*

SAED - *Selected Area Electron Diffraction*

SE - *Secondary Electrons*

RS - Rio Grande do Sul

UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
1.1 Justificativa	13
1.2 Caracterização do problema	13
1.3 Objetivos gerais	14
1.3.1 Objetivos Específicos	14
2. ESTADO DA ARTE	15
2.1 A opala	15
2.2 Métodos de caracterização de opala	17
2.2.1 Difratomia de raios X	17
2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	18
2.2.3 Espectroscopia micro-Raman (MR)	19
2.2.4 Microscopia eletrônica de transmissão	20
3. LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	22
4. CONTEXTO GEOLÓGICO	23
4.1 Bacia do Paraná	26
4.1.2 Formação Serra Geral	28
4.1.3 Distrito Mineiro de Salto do Jacuí (DMSJ)	30
5. METODOLOGIA E ESTRATÉGIAS DE AÇÃO	33
5.1 Etapa de campo	33
5.2 Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET)	35
5.2.1 Preparação das amostras para o MET	36
5.3 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	39
5.3.1 Preparação de amostras para o MEV	41
5.4 Difratomia de Raios X (DRX)	42
5.4.1 Difração de raios X com incidência rasante (GIXRD)	43
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
6.1 Análises por DRX	45
6.1 Análises por MEV-EDS	46
6.3 Análises por MET	53
7. CONCLUSÕES	59
REFERÊNCIAS	60

1. INTRODUÇÃO

Na metade norte do território do Rio Grande do Sul (RS) ocorre as rochas vulcânicas do Grupo Serra Geral, a que se associam depósitos de ágata e ametista com importância econômica local, transformando o Estado em grande produtor e exportador desses materiais. Associadas a essas rochas também há depósitos de opala, que foram inicialmente descobertos junto à ágata e tem se tornado uma nova fonte de renda para garimpeiros e comerciantes da região (Brum *et al.*, 2011).

A opala, de composição química nominal $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, foi considerada inicialmente como um mineralóide (substância amorfa), mas vem sendo estudada com técnicas de análise de fase, mostrando que sua estrutura varia desde uma mistura de cristobalita-tridimita de baixa cristalinidade, até cristobalita quase perfeita (Jones & Segnit, 1971). A cristobalita e a tridimita são polimorfos da sílica, isto é, apresentam a mesma fórmula química do quartzo: SiO_2 . A cristobalita apresenta estrutura tetragonal com parâmetros de rede $a=b=4,98 \text{ \AA}$ e $c=6,96 \text{ \AA}$ (conforme o *powder diffraction file*, PDF 76-0936). A tridimita apresenta várias estruturas dependendo da temperatura, que apresentam difratogramas semelhantes, que só podem ser diferenciados em análises de alta resolução por picos de baixa intensidade. As diversas estruturas estão apresentadas na tabela 1.

Tabela 1 - Estruturas da tridimita. Modificado de Deer *et al.* (2004).

Nome	Simetria	Grupo espacial	T (°C)
HP (β)	Hexagonal	$P6_3/mmc$	460
LHP	Hexagonal	$P6_322$	400
OC (α)	Ortorrômico	$C222_1$	220
OS	Ortorrômico		100–200
OP	Ortorrômico	$P2_12_12_1$	155
MC	Monoclínico	Cc	22
MX	Monoclínico	$C1$	22

A figura 1 mostra as células unitárias das estruturas de cristobalita e tridimita utilizadas neste trabalho.

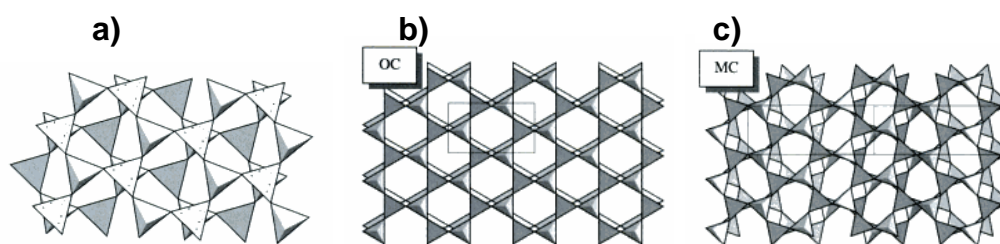


Figura 1: Células unitárias de: a) Cristobalita (tetragonal), b) Tridimita (ortorrômbica). c) Tridimita monoclinica. Modificado de Deer *et al.* (2004).

1.1 Justificativa

O plano de trabalho dá continuidade aos estudos realizados em amostras de opala do RS, para que se tenha melhor compreensão sobre a sua gênese. Vários aspectos ainda não estão completamente esclarecidos no estudo de opala, entre eles o posicionamento dos elementos-traço, se dispersos na rede cristalina ou precipitados como minerais acessórios; a determinação quantitativa de elementos-traço, para permitir o rastreamento de proveniência; o desvendamento da textura de empilhamentos dos diversos polimorfos da sílica. O trabalho dará ênfase principalmente ao MET, visto que há poucos estudos com essa técnica na opala do RS.

1.2 Caracterização do problema

A opala vem sendo estudada com técnicas analíticas, tais como difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia micro-Raman e microscopia eletrônica de transmissão. Com essas técnicas foi possível caracterizar suas propriedades composicionais e mineralógicas em escala macro e microscópica, mostrando que sua estrutura varia desde amorfo, cristobalita-tridimita, até cristobalita.

A opala do RS é microcristalina, com uma variação significativa no grau de cristalinidade (Brum & Juchem, 2014), sendo identificada como tipo cristobalita (opala-C) e cristobalita-tridimita (opala-CT).

1.3 Objetivos gerais

O objetivo deste projeto é a caracterização da textura das fases cristobalita e tridimita e a localização de elementos traço nas amostras de opala do RS, utilizando principalmente a microscopia eletrônica de transmissão, juntamente com o apoio de análises de DRX e MEV. O objetivo final deste trabalho é a descrição composicional, textural e cristalográfica da opala. Os dados obtidos vêm contribuir para uma melhor compreensão da formação hidrotermal da opala nas rochas vulcânicas da Bacia do Paraná.

1.3.1 Objetivos Específicos

→ Elaborar metodologia para a identificação de fases em escala micrométrica/nanométrica por difração de elétrons no MET em amostras ultra-finas de opala;

→ Descrever a textura de opala CT a partir de imagens de campo claro e campo escuro do MET;

→ Descrever os elementos presentes nos precipitados encontrados em amostras milimétricas (MEV) através da análise de raios X característicos com EDS;

→ Determinar através da DRX, com representatividade na escala centimétrica, a cristalinidade e as fases minerais que constituem a opala.

2. ESTADO DA ARTE

Neste capítulo será apresentada a revisão bibliográfica a respeito da opala e dos métodos de caracterização de opala.

2.1 A opala

A opala pode exibir jogo de cores, que é resultante da difração da luz espalhada em sua textura ordenada em escala micrométrica (empilhamento de esferas de sílica). Pode apresentar fluorescência em alguns casos, ocorrendo na cor branca, azul, rosa, amarela, vermelha, laranja, castanho, preto e até incolor. Segundo Gaillou *et al.* (2008), “maiores concentrações de ferro induz cores mais escuras (de amarelo para ‘castanho chocolate’)”. Tendo em vista as características acima descritas, a opala foi classificada nas seguintes categorias: a opala nobre, de aspecto leitoso, apresentando jogo de cores e classificada como opala amorfa ou opala-A; a opala de fogo, caracterizada por ter tonalidades alaranjadas e avermelhadas; e a opala comum, com ausência de opalescência e/ou jogo de cores, tipicamente translúcida a opaca.

A opala foi inicialmente considerada uma substância amorfa sem estrutura cristalina definida (mineralóide). Sua estrutura interna só foi determinada através do desenvolvimento de técnicas analíticas como o DRX e MET, sendo possível identificar as fases constituintes, bem como suas características físicas e químicas. Em opala com jogo de cores, foi possível determinar com MEV o empilhamento de esferulitos com dimensão da ordem de 0,3 μm , que provocam o fenômeno de opalescência (Klein & Hurlbut, 1999). Em opala que não apresenta jogo de cores, o empilhamento das estruturas menores não se dá de forma ordenada (Augustin, 2004), e a cor, quando ocorre, é determinada por outros fatores, como centros de cor ou presença de minerais acessórios, como é o caso também em outros minerais (Putnis *et al.*, 2007).

A opala foi classificada por Jones & Segnit (1971) como opala-A (amorfa), opala-CT (apresentando α -cristobalita com empilhamento expressivo de α -tridimita) e opala-C (apresentando α -cristobalita ordenada com empilhamento mais limitado de α -tridimita). Graetsch *et al.* (1994) dividiram a opala em dois grupos: não cristalina (opala preciosa -AG- e opala hyalita -AN-) e opala cristalina (opala C e opala CT), definindo que na opala-C o empilhamento de α -cristobalita é de 70 a 80% e de α -

tridimita é de 20 a 30%, enquanto na opala-CT o empilhamento é metade de α -tridimita e metade de α -cristobalita. A α -tridimita cristaliza no sistema ortorrômbico em temperaturas inferiores à 117 °C e a α -cristobalita cristaliza no sistema tetragonal em temperaturas inferiores à 200 °C (Frondel, 1962).

A opala tende a ocorrer nas fissuras e cavidades das rochas, sendo formada devido à precipitação química de águas ricas em silício ou a partir da acumulação de fragmentos do esqueleto de organismos marinhos, podendo inclusive substituir a estrutura original dos fósseis formando a chamada “opala de madeira”. Os principais elementos químicos responsáveis pela sua formação são oxigênio e silício, na proporção de aproximadamente 46,6 e 27,7% em massa. A opala é um polimorfo de sílica hidratado, com composição química ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), sendo o dióxido de silício o seu principal constituinte, mas também pode apresentar Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO e álcalis na sua estrutura. Seus principais elementos-traços são Ba, Mn, Rb, Sr, Ti e U. A água também é um constituinte importante na sua gênese, com valores que variam de 0,8 até 21,0% em sua composição.

A geoquímica de uma opala é dependente principalmente da rocha hospedeira, pelo menos como ocorre nas opala do México e do Brasil, mesmo se modificado por processos de intemperismo. Em ordem decrescente de concentração, as principais impurezas presentes são Al, Ca, Fe, K, Na, Mg e (mais de 500 ppm). Outros elementos detectados em poucas quantidades são Ba, seguido por Zr, Sr, Rb, L, e Pb. (Gaillou, 2008, p. 113)

Gomes & Costa (1994) determinaram que a opala presente no município de Pedro II (Piauí), está associada a um ambiente hidrotermal, de origem supergênica, ocorrendo em fraturas de arenitos silicificados e argilas da Fm. Cabeças, e em diabásios, folhelhos, siltitos e albititos. Com a difração de raios X identificaram-se ocorrências de opala-A, opala-C e opala-CT, com transições de opala amorfa até opala cristalina.

2.2 Métodos de caracterização de opala

Para a caracterização gemológica de uma amostra, preferencialmente são utilizadas técnicas analíticas não destrutivas, podendo-se assim determinar as fases e elementos constituintes, bem como suas propriedades físicas e ópticas. Deste modo, foi fundamental para esta pesquisa realizar revisões bibliográficas a respeito dos estudos em amostras de opala por DRX, MEV Espectroscopia MR e MET.

2.2.1 Difractometria de raios X

Guthrie *et al.* (1995) analisaram padrões de DRX usando a técnica de simulação, modelando a opala-CT como interestratificações de camadas de tridimita e cristobalita, cujos resultados indicaram que os difratogramas de opala-CT podem ser formados pela estratificação - tanto desordenada, quanto ordenada - de tridimita e cristobalita, mostrando que, às vezes, o estado estrutural da opala está contido em bandas mais fracas que são ignoradas e que a água não está presente de forma ordenada nas folhas de tridimita e cristobalita.

Fritsch *et al.* (2004) analisaram opala-CT nos estados de Michoachan e Mamipí, no México, e de Acari, no Peru, que apresentaram variações na DRX de 10 a 40% de paligorsquita (silicato de magnésio hidratado, argiloso, de estrutura fibrosa, capaz de absorver 2,5 vezes seu peso em água, com microfenocristais em forma de feixes de agulhas alongadas e flexíveis. Na natureza pode aparecer pura ou associada aos minerais de illita, esmectita, caulinita e clorita). Devido à presença desses argilominerais, presumiu-se que a formação da opala-CT ocorreu numa lagoa fossilizada de uma região vulcânica.

No RS, Augustin (2004) identificou opala do tipo cristalina, podendo ser opala-C ou opala-CT, na região do Salto do Jacuí, e comparou os resultados de DRX das suas amostras com os resultados de DRX das amostras de opala-C e opala-CT apresentados por Graetsch *et al.* (1994). Então, chegou à conclusão que elas apresentam padrões compatíveis, com certa variação no grau de cristalinidade, indicando que a opala do RS varia desde opala-CT até opala-C e apresenta uma estrutura ordenada, com arranjos do tipo cristobalita e tridimita (opala-CT), e do tipo cristobalita (opala-C). A variedade de opala-A não foi encontrada em nenhuma amostra.

Brum *et al.* (2009) identificaram, em amostras de opala da região de Soledade (RS), a presença de cristobalita e tridimita com baixa organização das fases cristalinas, com aumento da cristalinidade da base (opala-C) para o topo (opala-CT) e variação na intensidade do pico da cristobalita (evidenciados pelos resultados do DRX). As amostras também apresentaram água estrutural (OH⁻) e intersticial na sua estrutura interna.

Hinrichs (2014) obteve difratogramas de raios X com ângulo de incidência rasante (GIXRD – *grazing incidence x-ray diffraction*) em amostras policristalinas e mostrou ser possível diferenciar a opala-C da opala-CT sem ser preciso pulverizá-las.

2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Fritsch (2006) documentou cerca de 60 amostras de opala de fogo provenientes do Brasil, México, Cazaquistão, Etiópia, Tanzânia, Eslováquia e EUA. Foi possível identificar nanopartículas de 10 a 30 nm justapostas ao acaso. A separação entre os grãos variou entre distinta com espaço visível entre os grãos e também sem espaço visível entre os grãos. Após o ataque com ácido hidrofúorídrico (HF), uma estrutura um pouco granular foi observada em todas as amostras analisadas, que aparece como um conglomerado de grãos com dezenas de nanômetros (“nanogrãos”).

Gaillou *et al.* (2008) estudaram microestruturas de opala do tipo A e do tipo CT provenientes da França, México, Austrália, Honduras, Eslováquia, Áustria, Peru e Brasil (oriundas do município de Pedro II) e identificaram nanogrãos com média de 25 nm de diâmetro. Na opala do tipo A estes nanogrãos se organizam em esferas com sucessivas camadas concêntricas ou em estruturas radiais, sendo essas esferas normalmente cimentadas resultantes de uma deposição de fluido tardia. Na opala CT os grãos possuem diferentes graus de ordenamento: desde uma agregação de grãos formados individualmente até uma fase intermediária nas quais se formam lepisferas que variam de 250 a 1000 nm de diâmetro. O espaço entre essas esferas e lepisferas são tipicamente preenchidos por um cimento (matriz), que indica que este cimento foi depositado posteriormente à formação das lepisferas/esferas. Deste modo, constataram que para formar a opala A e a opala CT a sílica deve ser dissolvida por água proveniente de rochas silicosas (sejam elas

sedimentares ou vulcânicas), tais como arenitos e riolitos, e depositada em espaços porosos ou veios.

Em amostras de opala da região do Salto de Jacuí (RS), Augustin (2004) identificou estruturas micrométricas características da opala do tipo A, com esferas de sílica e cristais de cristobalita e/ou tridimita. Também encontrou agregados esféricos característicos da opala-CT, formados pela face {111} da cristobalita e {001} da tridimita.

Brum *et al.* (2009) efetuaram análises por MEV em amostras de opala de Soledade (RS) que indicaram a presença de agregados esferulíticos na opala-CT, microcristais de cristobalita tetragonais e microesferas de sílica ordenadas em camadas.

2.2.3 Espectroscopia micro-Raman (MR)

A espectroscopia MR é uma técnica de espalhamento de fótons de alta resolução, utilizada para a identificação e estrutural de diversos tipos de materiais, tanto orgânicos, quanto inorgânicos, em diversas áreas do conhecimento. A análise é feita com um feixe de luz monocromático, que excita a vibração da estrutura molecular do material analisado. Parte da luz incidente na amostra sofre uma mudança na sua frequência (espalhamento inelástico) e o conjunto dessas frequências modificadas constitui o *espectro Raman*, que mostra os dados obtidos em um gráfico de emissão versus o número de onda (deslocamento Raman).

De acordo com Ilieva *et al.* (2007), existem três tipos de tridimita: um espectro de tridimita monoclinica, contendo quatro sinais fortes de Raman em 351, 304, 433, e 209 cm^{-1} ; um espectro de tridimita triclinica, com um pico mais forte perto de 405 cm^{-1} e com sinais mais fracos no intervalo de 370-152 cm^{-1} ; e um espectro com um pico mais forte perto de 365 cm^{-1} e com sinais mais fracos no intervalo de 300 a 220 cm^{-1} . A espectroscopia Raman de opala microcristalina apresentou uma proporção maior de regiões espaciais nanométricas com arranjos do tipo tridimita, com banda centrada perto de 330 a 360 cm^{-1} . Arranjos do tipo cristobalita são caracterizados por terem fortes sinais de Raman em 418 e 231 cm^{-1} . Entre todos os polimorfos de sílica naturais, só a tridimita apresenta um espalhamento Raman mais intenso perto de 350 cm^{-1} . Algumas amostras não apresentaram sinais resolvidos em 460 a 490 cm^{-1} , que são típicos de sílica amorfa.

2.2.4 Microscopia eletrônica de transmissão

Amostras de opala provenientes de depósitos vulcânicos na Austrália foram examinadas no MET por Sanders (1975), com o objetivo de comparar a sua microestrutura e cristalinidade com amostras de opala de depósitos de rochas sedimentares e com amostras sintéticas aquecidas no laboratório. As fases cristalinas identificadas em algumas amostras foram tridimita e cristobalita, enquanto outras se apresentaram amorfas. A opala oriunda de depósitos sedimentares (sintética), não apresentou microestrutura, sugerindo que a mesma é do tipo A, enquanto as amostras de opala oriundas dos depósitos vulcânicos apresentaram microestruturas cristalinas que variaram conforme a origem de cada amostra, com cristais dispersos dentro de uma matriz amorfa.

Elzea *et al.* (1994) coletaram dados de DRX e de microscopia eletrônica de transmissão em opala para ilustrar a amplitude a qual seus polimorfos podem ocorrer. A opala-C foi caracterizada por larguras de pico que variaram de 0,222 a 0,453 Å e por intensas reflexões em (101), enquanto a opala-CT apresentou picos que variaram de 0,506 a 0,883 Å e reflexões menos intensas em (101). Foi observado também que a opala, ao entrar em contato com soluções de ácido fosfórico, pirossulfato de potássio e sulfeto de sódio, é mais quimicamente reativa do que outros cristais de sílica.

Posteriormente, Elzea & Rice (1996) analisaram padrões de DRX de opala-CT e opala-CT de bentonitas, caulinitas, tufos de zeolitas e sílicas biogênicas, com a finalidade de identificar suas estruturas internas. A posição e a largura dos picos identificados são controladas pelo volume relativo dos dois tipos de empilhamento e pelo tamanho médio dos cristais. Os resultados obtidos demonstraram uma faixa contínua de espaçamento com cerca de 4,03 Å a 4,11 Å e a largura dos picos variou de 0,2° a 1° 2θ. Chegou-se à conclusão que a opala-C e a opala-CT fazem parte de uma série contínua de intercrescimento que se estende desde a cristobalita até a fase final de tridimita.

Cady (1996) estudou opala microcristalina da Formação Monterrey, Califórnia, com o objetivo de identificar características microestruturais e possíveis mecanismos durante a fase de transformação. O MET revelou chert de opala-CT com alto teor de sílica (mais de 90%, em peso), e opala-CT contendo porcelanita e simetria pseudo-ortorrômbica de tridimita, com teor mais baixo de sílica (entre 50 e 90%, em peso), apresentando desordem estrutural e intercrescimento lamelares. A opala de chert

possui estrutura microfibrosa, com diversos tipos de fibras de agregação. O MET também revelou que a matriz silicosa formou a opala-CT contendo porcelanita.

Nagase & Akizuki (1997) realizaram análises microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução em opala e identificaram nas rochas vulcânicas de Hosaka e Akase, no Japão, opala do tipo C e CT. A opala-CT apresenta textura colunar anisotrópica e maciça isotrópica, com cristais finos e lamelares. A opala-C e as lepisferas presentes são agregados de entrecruzamento de lâminas, na qual a estrutura da cristobalita apresenta algumas falhas com formas aleatórias dispersas.

Wahl *et al.* (2002) caracterizaram e interpretaram o grau de ordem estrutural em fases de sílica microcristalinas de quartzo (quartzino e calcedônia). Foram identificadas misturas de lamelas de moganita em ambas variedades. Considerando que as transições de quartzo para moganita são diferentes em cada variedade microcristalina, ele concluiu que no quartzino o gradiente entre as estruturas é acentuado, enquanto na calcedônia esta transição é contínua.

3. LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo está localizada na região centro-norte do Estado do Rio Grande do Sul, abrangendo os municípios de Salto do Jacuí, Tunas, Barros Cassal, Soledade, Campos Borges, Espumoso e Fortaleza dos Valos (figura 2). Contudo, as amostras deste estudo foram retiradas especificamente do município de Salto do Jacuí.

O município de Salto do Jacuí situa-se no Distrito Mineiro de Salto do Jacuí (DMSJ), que se destaca por ser um dos maiores produtores mundiais de geodos de ágata.

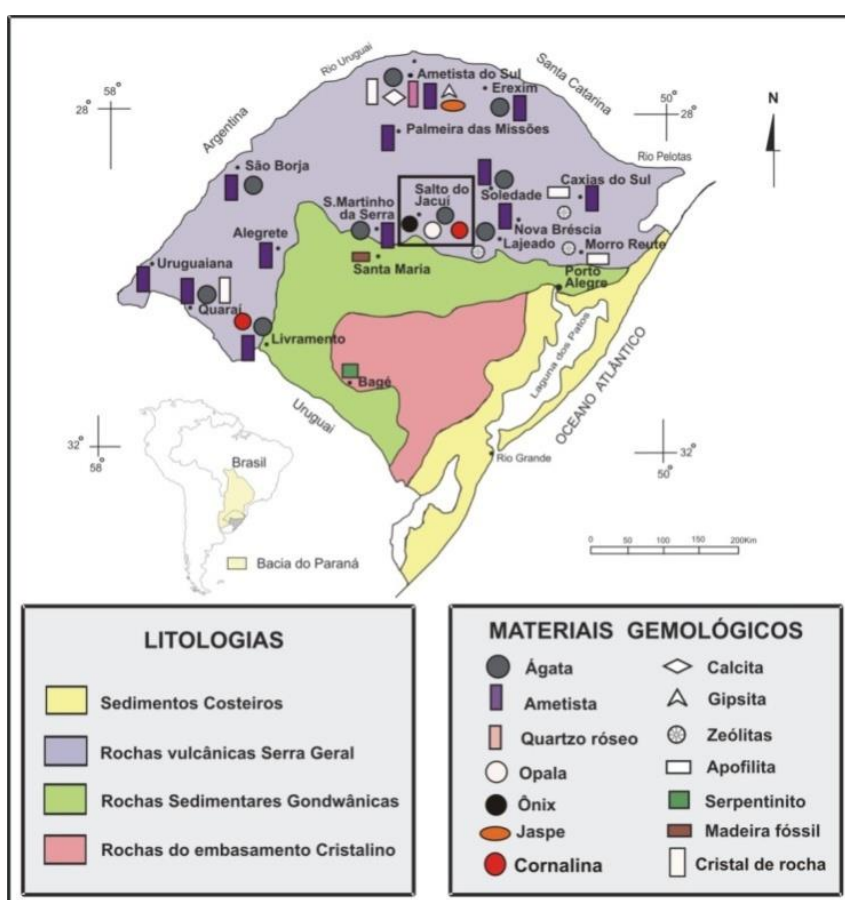


Figura 2: Mapa de localização da área de estudo. Fonte: Juchem *et al.* (2011). Modificada por Brum *et al.* (2014).

4. CONTEXTO GEOLÓGICO

O RS é um grande produtor e exportador mundial de ágata e ametista, devido à boa quantidade e qualidade desses materiais. A opala do RS é encontrada nos municípios de Salto do Jacuí, Tunas, Campos Borges, Barros Cassal, Espumoso e Fortaleza dos Valos (figura 3). Grande parte do território do estado apresenta-se recoberto por rochas vulcânicas da Formação Serra Geral (Bacia do Paraná), caracterizado por um expressivo evento vulcânico com mais de cem derrames, originado durante o Cretáceo Inferior durante a ruptura e separação do Gondwana, e que acabou recobrando parte do centro-sul da América do Sul e do noroeste da Namíbia com lavas vulcânicas básicas (na base) e ácidas (no topo), como basaltos toleíticos, dacitos, riocitios, riolitos e andesitos.

O estado contém uma grande área de rochas vulcânicas, formadas em ambiente intraplaca e que permanecem em grande parte em posição horizontal desde o Cretáceo. O estado também possui o aquífero Guarani como riqueza de grande escala; como o aquífero está posicionado abaixo das rochas vulcânicas há 135 Ma, o seu aquecimento e interação com as rochas vulcânicas ocasionou a mineralização das rochas em geodos de ametista e ágata. A água quente e o vapor do aquífero causaram a alteração das lavas e sua mineralização. (Hartmann, 2014, p. 23)

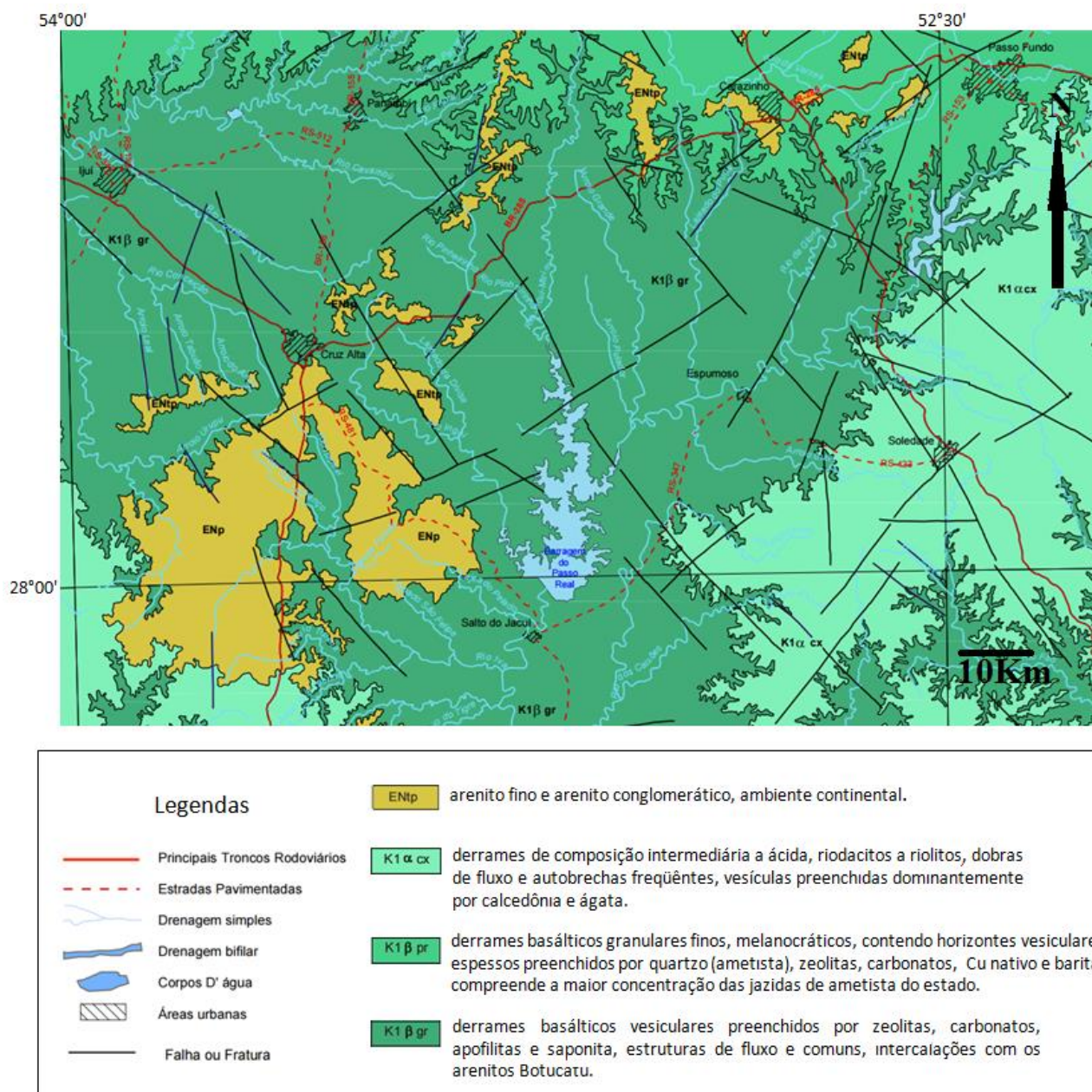


Figura 3: Mapa da geologia da região de proveniência das amostras de opala deste estudo. Modificado de CPRM (2015).

Na região também é possível encontrar ônix, calcita, barita, cornalina e cristal de rocha. Ao sudoeste do estado ocorrem depósitos de serpentinitos nas rochas do embasamento cristalino e madeiras fossilizadas nas rochas sedimentares próximas à Santa Maria.

A opala está associada a depósitos de ágata e sua origem é hidrotermal de baixa temperatura. Suas características geológicas, mineralógicas e geoquímicas apontam para um processo de formação posterior ao vulcanismo Serra Geral (Brum *et al.*, 2011). Suas rochas hospedeiras são riolitos, dacitos e riolitos (figura 4),

com textura afanítica e semivítrea, de cor cinza, cinza escuro e castanho avermelhado, e apresentam-se alteradas e fraturadas.



Figura 4: Diagrama ternário com o teor dos principais minerais das rochas hospedeiras da opala do RS. A: álcalis (feldspatos alcalinos). P: plagioclásio Q: quartzo. Modificado de Le Maitre *et al.* (2002)

Augustin (2004) estudou a geologia dos depósitos de opala da região de Salto do Jacuí (RS) e verificou que a mesma pode ocorrer nas seguintes formas: preenchendo total ou parcialmente os geodos, podendo formar bandas intercaladas com ágata ou ser a primeira ou última fase de deposição dentro dos geodos; nas fraturas e em estruturas geradas pelo fluxo de lava, depositando-se nas estruturas da rocha, onde é localizada em charneiras de dobras e em níveis vesiculares de pequena espessura; e cimentando brechas.

Brum & Juchem (2014) realizaram análises químicas nas amostras de opala, que indicaram valores entre 92 e 98% no teor de sílica e teores de CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃, K₂O, Na₂O, MgO e TiO₂ variados. As principais variedades encontradas no RS são a opala vermelha e a opala azul, mas também ocorrem em diversas cores, como branco, incolor, castanho, rosa, amarelo, laranja e preto. Possuem brilho vítreo a resinoso, podendo ser opaca, translúcida ou transparente; fratura conchoidal a irregular; densidade baixa que varia de 1,94 até 2,25 g/cm³; apresentam comportamento isótropo no refratômetro e no polariscópio, enquanto ao microscópio petrográfico seu comportamento pode variar de isótropo a fracamente anisótropo; e sua dureza na Escala de Mohs varia de 5,5 até 6,5.

4.1 Bacia do Paraná

Segundo Milani *et al.* (2007), a Bacia do Paraná é uma ampla região sedimentar do continente sul-americano que inclui porções territoriais do Brasil meridional, Paraguai Oriental, nordeste da Argentina e norte do Uruguai. É uma bacia intraplaca, de idade paleozoica, cujo preenchimento vulcano-sedimentar iniciou no Siluro-Devoniano e terminou no Cretáceo.

Está localizada na região centro-leste da América do Sul e já esteve ligada à Bacia Etendeka no noroeste da Namíbia (África). Abrange uma área de aproximadamente 1,6 milhões de km² e é formada por um espesso pacote de rochas sedimentares com espessura total máxima em torno de 7 km, com origem nas eras Paleozóica e Mesozóica, que está depositado sobre a Plataforma Sul-Americana. Associado a essas rochas sedimentares, ocorre um dos maiores derrames basálticos continentais do planeta – a Fm. Serra Geral.

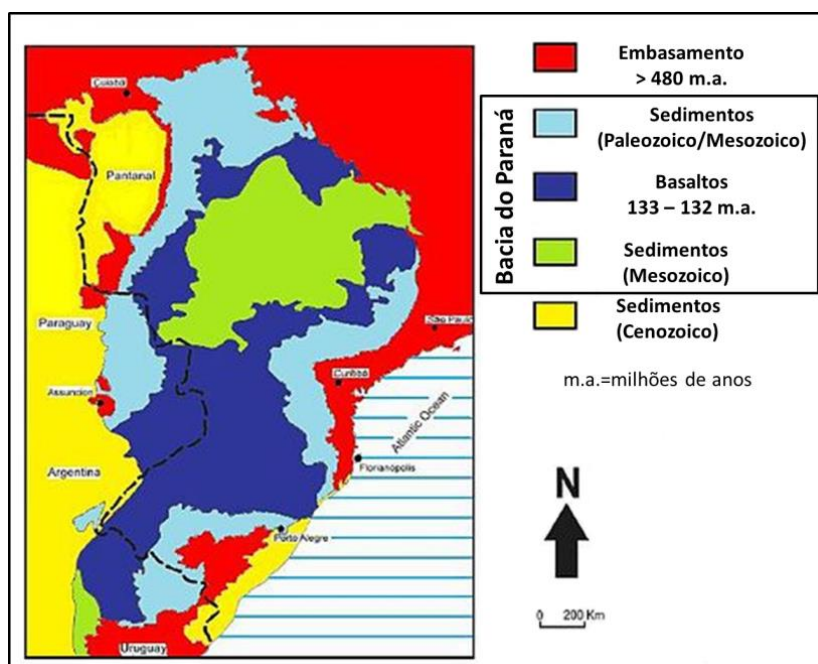


Figura 5: Mapa geológico da Bacia do Paraná. Modificado de Milani (1997).

Os processos geológicos responsáveis pela formação da Bacia do Paraná são controlados por fatores climáticos e tectônicos associados à dinâmica de placas que conduziu à evolução do supercontinente Gondwana durante o tempo geológico (Zalán *et al.*, 1990). Durante a era Paleozóica houve deposições controladas por variações do nível do mar, glaciação e movimentações tectônicas. Na era Mesozóica

houve deposição de duas sequências sedimentares continentais: uma de ambiente fluvial/eólico e outra de ambiente desértico, intercaladas por um espesso pacote de rochas basálticas (Milani, 1997).

Segundo Milani (1997), o pacote sedimentar-magmático é constituído por seis unidades de ampla escala, denominadas de Supersequências, limitadas por discordâncias regionais de origem tectônica. Conforme Milani *et al.* (2007), as três primeiras supersequências são representadas por sucessões sedimentares de ciclos transgressivos e regressivos devido às oscilações do nível relativo do mar durante o Paleozóico, enquanto as demais supersequências correspondem a pacotes de sedimentitos continentais com rochas ígneas associadas. As supersequências são, da base para o topo:

- 1) Supersequência Rio Ivaí – Neo-Ordoviciano ao Neo-Siluriano (450-428 Ma): é a supersequência mais antiga, na qual assenta-se diretamente ao embasamento da bacia, com o topo correspondendo a uma superfície de discordância de abrangência regional. Corresponde a um ciclo transgressivo, com seus sedimentos se depositando sobre a primeira discordância.
- 2) Supersequência Paraná – Devoniano (410-365 Ma): é representada por arenitos caoliníticos de granulometria grossa depositados em ambiente fluvial. Foi depositada após um episódio regressivo.
- 3) Supersequência Gondwana I – Neo-Carbonífero ao Eotriássico (310-245 Ma): possui características transgressivas e engloba o maior volume sedimentar da Bacia do Paraná. Inclui pacotes sedimentares que caracterizam individualmente o Grupo Itararé e Formação Aquidauana, Grupo Guatá, Grupo Passa Dois e formações Pirambóia e Sanga do Cabral. Conforme Caputo & Crowell (1985), marca um período com intensas modificações climáticas.
- 4) Supersequência Gondwana II – Meso ao Neo-Triássico (237-218 Ma): exhibe um contato basal nítido, devido aos depósitos pelíticos que sobrepõem-se aos arenosos da Supersequência Gondwana I. Os arenitos

de granulação fina a média, com estratificação cruzada acanalada, podem estar associados a um sistema continental flúvio-eólico.

- 5) Supersequência Gondwana III – Neo-Jurássico ao Eo-Cretáceo (150-128 Ma): compreende o intervalo estratigráfico com os sedimentos de origem continental eólicos da Formação Botucatu (na base), seguidos das rochas vulcânicas da Formação Serra Geral.
- 6) Supersequência Bauru – Neocretáceo (115-65 Ma): é a unidade mais recente, que recobre as rochas vulcânicas da Fm. Serra Geral. Reflete um soerguimento gradual da região costeira no sudeste do Brasil, provocado devido a pulsos tectônicos recorrentes.

4.1.2 Formação Serra Geral

Grande parte do território do RS apresenta-se recoberto por rochas vulcânicas da Fm. Serra Geral (Bacia do Paraná), caracterizado por um expressivo evento vulcânico, no qual as lavas cobriram o pacote sedimentar da unidade geotectônica denominada Província Paraná-Etendeka. Estas rochas representam o intenso vulcanismo fissural, originado durante o Cretáceo Inferior durante separação do Gondwana, e que acabou recobrendo parte do centro-sul da América do Sul e do noroeste da Namíbia, com lavas vulcânicas básicas na base e ácidas no topo (Wildner *et al.*, 2003; Wildner, 2004).



Figura 6: Mapa da localização da Fm. Serra Geral, abrangendo as regiões sul e sudeste do Brasil, noroeste do Uruguai, nordeste da Argentina e leste do Paraguai. Modificado de Machado (2005).

Os pacotes de lavas depositaram-se sobre os arenitos da Formação Botucatu, cujo contato é discordante e abrupto, gerando *intertraps*. Já na parte da borda da bacia, os derrames ocorrem sobre o embasamento cristalino, enquanto que na parte sul, na ausência do Arenito Botucatu, sobre os sedimentos lacustres e triássicos da Formação Santa Maria (Machado, 2005).

As rochas básicas identificadas são basaltos toleíticos, basaltos andesíticos, andesitos, latiandesitos e latitos, porém com predomínio dos basaltos toleíticos. Do ponto de vista geoquímico, os basaltos da Formação Serra Geral são toleíticos e foram divididos em dois grupos (Peate *et al.*, 1992; Peate, 1997):

1) Grupo de Alto-Ti: caracterizado por basaltos ricos em TiO_2 ($< 2,2\%$) e elementos incompatíveis, representado por magmas-tipo Pitanga, Paranapanema e Ubirici;

2) Grupo de Baixo-Ti: caracterizado por basaltos com baixos teores de TiO_2 ($< 2,0\%$) e em elementos incompatíveis, representado por magmas-tipo Gramado, Esmeralda e Ribeira. Ocorrem principalmente na região sul da Bacia do Paraná. Os

magmas são distintos com base na razão e abundância dos elementos maiores e traço.

As rochas ácidas são dacitos, riodacitos, riolitos e estão preferencialmente presentes nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná, estando comumente associadas a estruturas de fluxo e diaclasamento horizontal a sub-horizontal.

Através de datações do tipo $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ e dados paleomagnéticos constatou-se que a atividade vulcânica que deu origem aos derrames de lava ocorreram entre 133 e 132 Ma. As rochas mais antigas encontram-se na porção sul e as mais jovens no norte da província, indicando que a evolução ocorreu de sul para norte. (Rene *et al.*, 1992, 1996; Ernesto *et al.*, 1999).

4.1.3 Distrito Mineiro de Salto do Jacuí (DMSJ)

O DMSJ está situado na porção central do RS e faz parte da província geomorfológica Planalto Basáltico, abrangendo uma área de aproximadamente 250 km². Está inserido na Supersequência Gondwana III (Bacia do Paraná), onde ocorrem quatro derrames de composição básica intercalados com três derrames ácidos da Fm. Serra Geral, que estão sobrepostos aos arenitos da Fm. Botucatu. Segundo Michelin (2014), a região apresenta inúmeros *intertraps* arenosos (relacionados com a Fm. Botucatu) e feições de interação entre as lavas e os sedimentos.

As rochas vulcânicas e sedimentares possuem feições características - brechas, diques de arenito, sedimentos preenchendo fraturas e geodos - que indicam que as mesmas interagiram durante o evento vulcânico, com temperaturas muito altas, e também durante processos pós-vulcânicos com temperaturas ambientes.

Análises químicas e petrográficas realizadas por Michelin (2014) nos derrames indicaram teores de SiO₂ que variam de 50,60 a 69,13% e teores de TiO₂ que variam de 1,82 a 1,86% nos basaltos e 0,67 a 0,91% nos dacitos. Todos os derrames apresentam feições de alteração, sendo que o derrame basáltico vesicular (portador dos geodos com ágata) o que apresenta-se mais alterado em relação ao dacítico, pois exhibe maior concentração de vesículas, microfraturas, etc. que

facilitam a migração de fluidos. Como produto destas alterações, estão presentes os argilominerais do grupo da esmectita, gerados a partir do intemperismo que, por sua vez, contribui para a formação de microporosidades nas rochas.

A região do DMSJ destaca-se por ser uma das maiores produtoras mundiais de geodos de ágata. Estes geodos estão hospedados nas rochas vulcânicas basálticas e dacíticas, e ocorrem associados com opala e calcedônia. Segundo Duarte (2008) “o termo geodo aqui é empregado designando as cavidades preenchidas pelos minerais silicosos com dimensões que variam de 10 a 25 cm, assume-se que estas cavidades são formadas durante os processos de desgaseificação da lava”. Desta maneira, Michelin (2014) propôs a seguinte sequência de cristalização para o preenchimento dos geodos do DMSJ:

Opala → Calcedônia → Ágata → Quartzo Macrocristalino

A primeira forma silicosa a precipitar no interior dos geodos é a opala, sob forma de sílica amorfa hidratada, evidenciando um elevado teor de polímeros de sílica em condições de saturação da solução. A tendência é que a opala cristalize próximo aos condutos, chegando por vezes a formar veios preenchidos por este mineral. Este mecanismo de precipitação causa diminuição da sílica em solução e conseqüentemente aumento da mobilidade da sílica. O empobrecimento resultante desse processo faz com que formas microcristalinas de sílica (calcedônia e ágata) precipitem, já que estas requerem uma quantidade menor de sílica em solução [...]. A água restante do processo de cristalização tende a sair do geodo. O polimorfo macrocristalino de sílica (quartzo) representa o pulso final da cristalização no interior dos geodos (Michelin, 2014, p. 142).

Dentre os fatores que propiciam a formação dos polimorfos da sílica nos geodos, pode-se destacar a interação entre a lava e o sedimento, associada à lixiviação da matriz vítrea a partir da água meteórica e à presença de um derrame de composição mais ácida. Segundo Hartmann (2014), “A sequência de eventos hidrotermais foi necessária para a formação e preenchimento dos geodos, e só foi

possível devido à coincidência de vários fatores geológicos” (p. 21). Dentre esses fatores, podemos destacar:

- A presença de um aquífero sob as rochas vulcânicas;
- presença de areia quartzosa solta no aquífero;
- o aumento do grau geotérmico para aquecer o aquífero;
- a presença de rochas passíveis de alteração;
- a existência de um derrame na posição horizontal, que acaba por facilitar o confinamento do fluido;
- a atividade sísmica para romper o selo e possibilitar que a areia seja injetada no derrame.

5. METODOLOGIA E ESTRATÉGIAS DE AÇÃO

As técnicas analíticas que foram empregadas para a execução do trabalho foram a microscopia eletrônica de transmissão, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X, acompanhados de revisão bibliográfica ao longo da pesquisa.

O trabalho deu ênfase principalmente ao MET, acoplado com microanálise elementar e com difração de elétrons, tendo em vista há poucos estudos científicos com o MET na opala do RS.

5.1 Etapa de campo

O trabalho de campo foi realizado em abril de 2015, visitando a mineradora Geostone, localizada em Salto do Jacuí (figura 7).

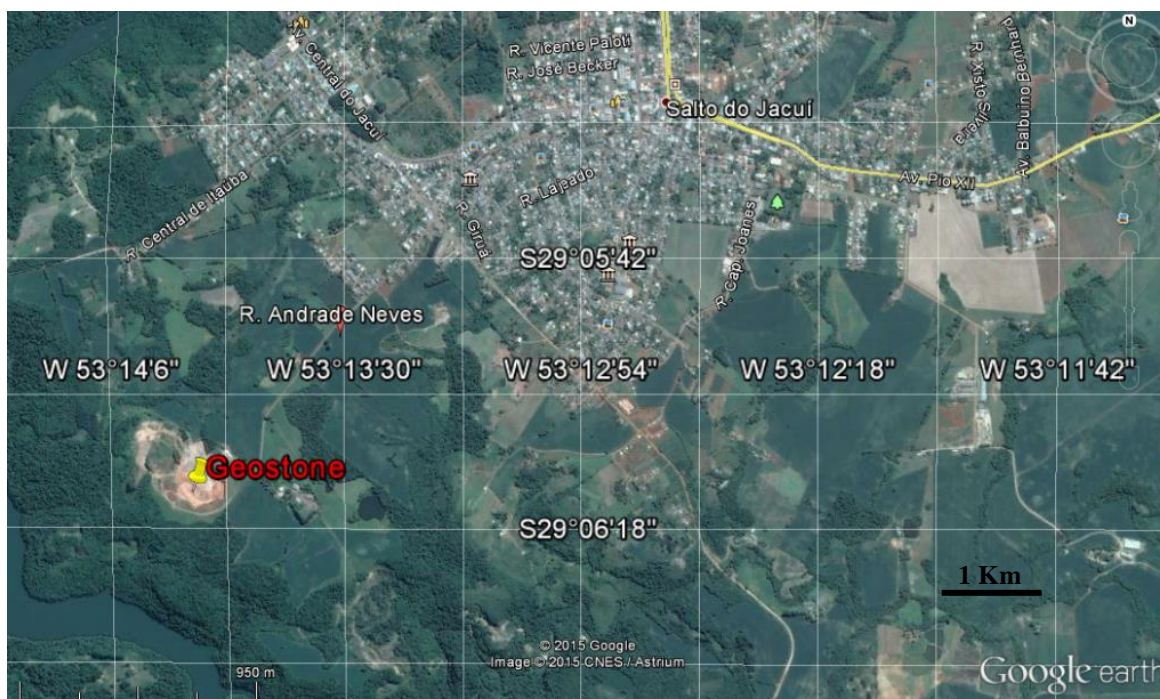


Figura 7: Localização da mineradora Geostone. Retirado de Google Earth.

Foram coletadas amostras de opala branca que ocorrem no horizonte A (dacito semi-vítreo), junto à ágata. A opala azul e a opala vermelha foram cedidas pelo geólogo da mineradora Geostone e são provenientes do horizonte B, logo acima da camada A (figura 8).

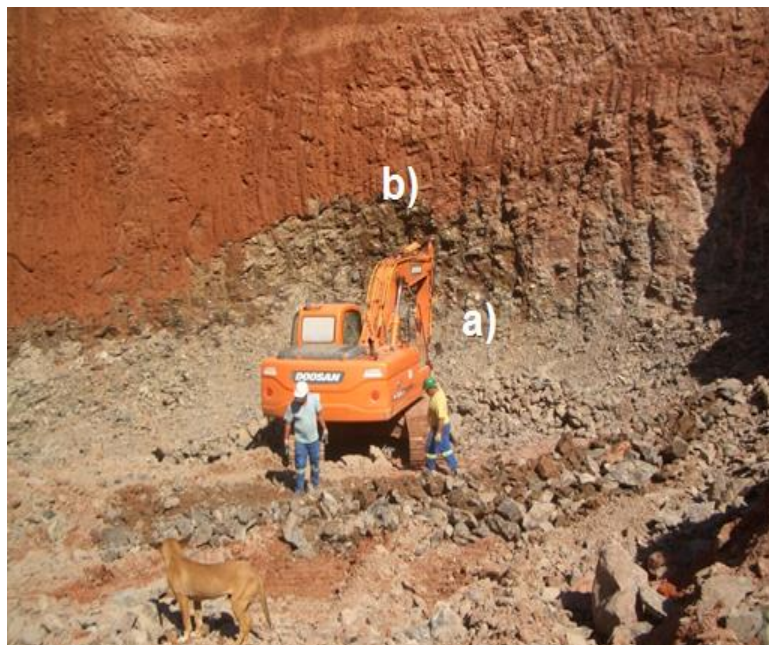


Figura 8: Mineradora Geostone, em Salto do Jacuí, indicando as camadas nas quais ocorrem ágata e opala: Horizonte a) dacito semi-vítreo, portador de ágata e opala branca; Horizonte b) portador de opala azul e opala vermelha.

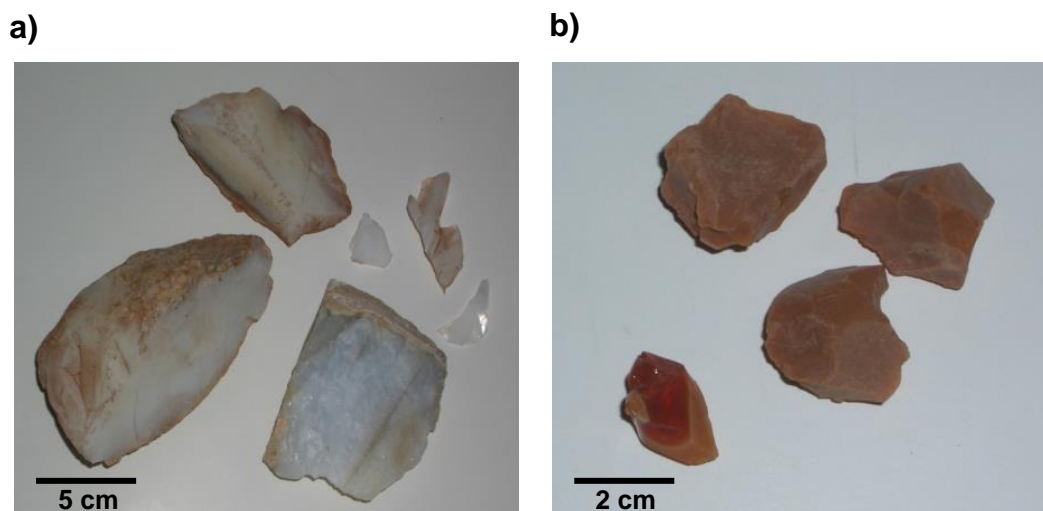


Figura 9: amostras provenientes da mineradora Geostone que foram utilizadas nesta pesquisa: a) opala branca; b) opala vermelha.

5.2 Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET)

O MET consiste de um sistema de iluminação, onde a coluna do instrumento é mantida em ultra alto vácuo e o canhão produz um feixe de elétrons paralelo que são acelerados para energias de 200 keV (figura 10).

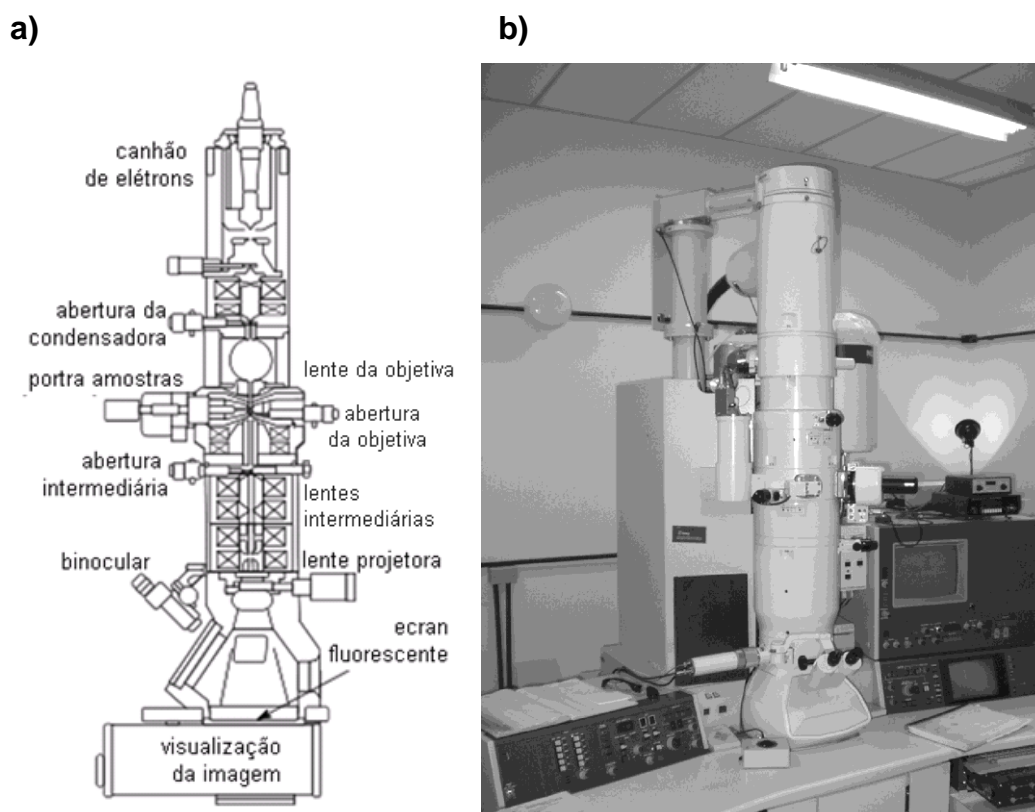


Figura 10: a) Esquema de um MET, indicando os seus principais componentes. A amostra transparente a elétrons é inserida na coluna de vácuo, na altura da lente objetiva; b) MET Jeol 200 keV do CME - UFRGS. Retirado de Hinrichs (2014).

A parte transparente da amostra é submetida ao feixe, de modo que se produza uma “iluminação” por uma frente de onda plana. No MET utilizado o feixe é gerado por um filamento de hexaboreto de lantânio (LaB_6), é focalizado por uma lente condensadora e incide sobre uma amostra ultrafina de aproximadamente 100 nm de espessura. Ao atravessar a amostra, ele vai interagir com os átomos da mesma e sofrer alterações na frente de onda (absorção e difração) que são magnificadas através de uma lente projetora, produzindo uma imagem.

A imagem é adquirida simultaneamente, registrando os elétrons transmitidos através da amostra, que geram um contraste de número atômico: regiões com número atômico médio mais alto geram áreas escuras na imagem. Em regiões cristalinas pode ocorrer a difração de elétrons, gerando um padrão de difração, que contém informações sobre a simetria cristalina e as distâncias interplanares. Pode-se utilizar um feixe de elétrons difratado para obter uma imagem denominada de “campo escuro”, em que apenas os grãos que contribuíram para a difração ficam aparentes. Com o feixe central pode-se obter imagens com contraste de difração, em que os tons de cinza mais escuros estão relacionados com grãos que difratam mais. (Hinrichs, 2014)

Utilizando o software Gatan Digital Micrograph pode-se obter um perfil de intensidade do padrão de difração de elétrons, no qual é possível calcular as distâncias interplanares dos minerais e inclusões sólidas presentes na amostra. Porém é importante salientar que o espaço de difração é denominado “recíproco”, ou seja, é o inverso do nosso espaço real. Desta forma, sua simetria é medida em unidades que são o inverso do comprimento (1/nm) e, portanto, distâncias grandes no padrão de difração correspondem a distâncias interplanares pequenas.

A grande vantagem do MET é que sua resolução é muito superior em comparação a microscópios ópticos, com capacidade de aumento que chega até um milhão de vezes. Quando acoplado a um espectrômetro do tipo EDS, no MET podem ser realizadas nanoanálises químicas. Pelas imagens de alta resolução podem ser verificados defeitos dos materiais como discordâncias, defeitos de empilhamento, pequenas partículas de segunda fase, etc. Pela difração de elétrons (SAED - *Selected Area Electron Diffraction*) as fases que compõe a amostra podem ser diferenciadas em regiões submicrométricas.

5.2.1 Preparação das amostras para o MET

Para a análise no MET foi necessário preparar amostras transparentes a elétrons, com menos de 0,1 μm de espessura. Esta preparação, que necessita de equipamentos especializados, foi realizada no CME-UFRGS. Os passos do processo estão descritos abaixo:

Primeiramente as amostras de opala foram laminadas e preparadas por desbaste mecânico sobre lixas finas (#1000 a #2000) em uma politriz. Para

possibilitar o manuseio, a amostra foi colada sobre lâmina de microscópio usando uma resina termoplástica solúvel em acetona.

Discos com 3 mm de diâmetro foram extraídos da opala com o vazador ultrassônico (*Gatan Ultrasonic Disk Cutter, Model 170*), utilizando como abrasivo carbetto de silício e água (figura 11). Após o corte, os discos foram descolados com acetona, montados sobre um *stub* de vidro e afinados com lixas #2000, até atingirem uma espessura de aproximadamente 100 μm . Para este fim, utiliza-se um porta-amostras com avanço micrométrico que permite controlar a espessura a ser alcançada.

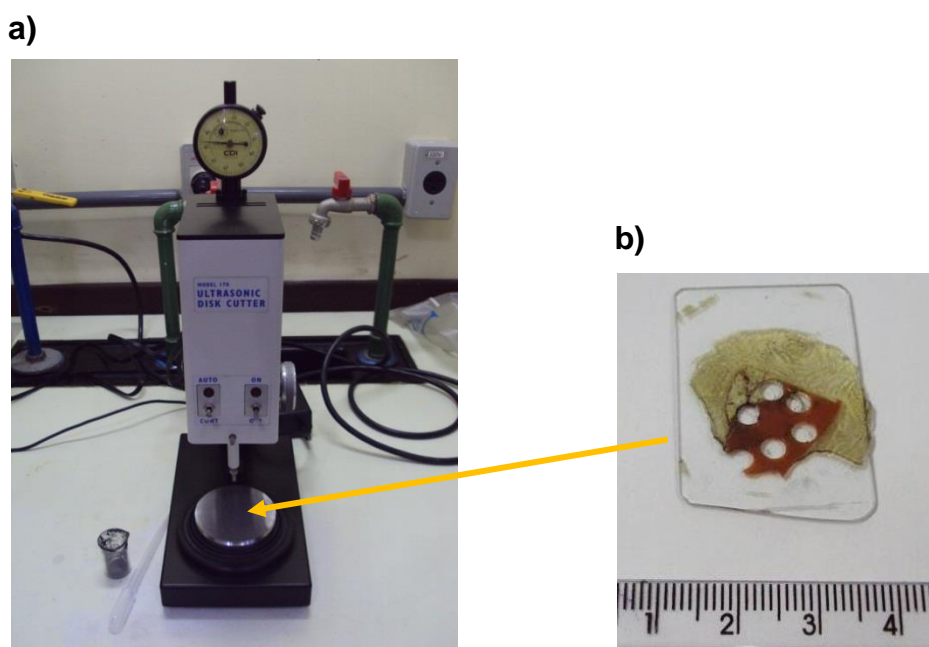


Figura 11: a) Vazador ultrassônico para cortar os discos de 3 mm de espessura das amostras de opala laminadas; b) Amostra de opala laminada após o corte com o vazador ultrassônico.

Em seguida, utilizou-se uma ferramenta apropriada chamada “*dimpler*” (Gatan, modelo 656) – figura 12a – para remover uma calota esférica do centro do disco, até que sua parte central estivesse próxima de 20 μm . As amostras foram fixadas com cera em *stubs* (figura 12b). No *dimpler* foi utilizado um disco de cobre

com pastas diamantadas de 3 a $\frac{1}{4}$ μm para realizar o desbaste central da amostra. O tempo de desbaste variou de 1 a 3 minutos para cada pasta diamantada.



Figura 12: a) *Dimpler* utilizado para o afinamento da região central da amostra; b) Perfil da amostra depois do desbaste com o *dimpler*.

O polimento final foi realizado por impacto com íons de argônio em um equipamento denominado “ion mill” (*Gatan Precision Ion Polishing System*, modelo 691). As amostras foram fixadas num porta amostras com duas garras (figura 13) e foram desbastadas com os íons de argônio para que a sua região central ficasse transparente a elétrons, com uma espessura final da ordem de 0,1 μm (figura 14). Tanto a opala branca, quanto a vermelha foram metalizadas com um filme ultra-fino de carbono em uma evaporadora (Bal-Tec, MED 020).

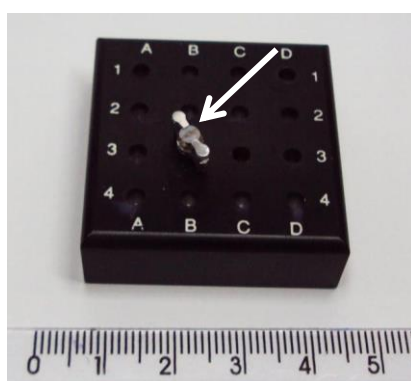


Figura 13: amostra de opala (seta) fixada com duas garras no porta amostras antes de ser polida no *ion mill*.

a)



b)

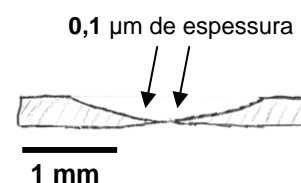


Figura 14: a) *Ion Mill* para acabamento final da amostra; b) Perfil da amostra depois do desbastamento com íons de argônio. A região transparente a elétrons está indicada com setas.

Equipamento utilizado

O MET utilizado nesta pesquisa foi o *Jeol de 200 keV (JEM2010)*, do CME-UFRGS.

5.3 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento versátil, que permite a obtenção de informações estruturais e química de amostras diversas. É capaz de produzir imagens de alta resolução e ampliação de até 300.000 vezes, geradas a partir da incidência de um feixe de elétrons sobre a amostra. As imagens são formadas a partir da incidência de um feixe de elétrons que gera elétrons secundários (SE – *Secondary Electrons*) e retroespalhados (BSE – *Backscattered Electrons*). O EDS acoplado ao MEV possibilita o estudo da zonação química das amostras e a realização de perfis e mapas químicos.

Seu princípio básico de funcionamento consiste na emissão de um feixe de elétrons por um filamento de tungstênio, que é acelerado em direção à amostra através da aplicação de uma diferença de potencial, tipicamente entre 10 e 20 kV. O feixe de elétrons varre a superfície da amostra sequencialmente, determinando o número de SE, BSE e/ou raios X característicos. Os finos feixes de alta energia

incidem sobre a superfície da amostra e parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de BSE ou a amostra emite elétrons produzindo uma imagem SE. A emissão de raios X é detectada pelo sistema de espectroscopia por dispersão em energia EDS. Diferentemente do que ocorre no MET, onde os elétrons primários perdem apenas uma baixa fração de sua energia e só interagem com apenas um átomo ao atravessarem a amostra, no MEV o feixe de elétrons perde completamente sua energia.

Elétrons Secundários (SE)

A imagem é formada por elétrons secundários, que tem baixa energia ~5 eV e são gerados durante interações dos elétrons do feixe com a amostra. O número de SE depende da inclinação da superfície em relação ao feixe e fornece informações sobre a topografia em tons de cinza.

Elétrons Retroespalhados (BSE)

A imagem fornecida por elétrons retroespalhados provém de espalhamentos elásticos entre os elétrons do feixe e os átomos próximos à superfície da amostra. Esta imagem é capaz de fornecer informações sobre a topografia e sobre o número atômico médio da região analisada. As diferenças composicionais são representadas em tons de cinza, onde os elementos com maior peso atômico são representados em tons claros e os elementos com menor peso atômico são representados em tons escuros.

Espectroscopia por dispersão em energia (EDS)

O sistema EDS pode ser acoplado ao MEV, o qual possibilita a determinação da composição elementar qualitativa e semi-quantitativa da amostra. Este sistema é baseado na emissão de raios X característicos que permitem realizar perfis e mapas químicos, e análises da composição química em um volume micrométrico.

5.3.1 Preparação de amostras para o MEV

Antes de realizar as análises, os fragmentos de opala foram embutidos em cilindros de resina de aproximadamente uma polegada de diâmetro (figura 15). Posteriormente, as amostras foram planificadas e polidas com lixas de #300 a #2000, com pastas de diamante de 6, 3, 1 e $\frac{1}{2}$ μm .

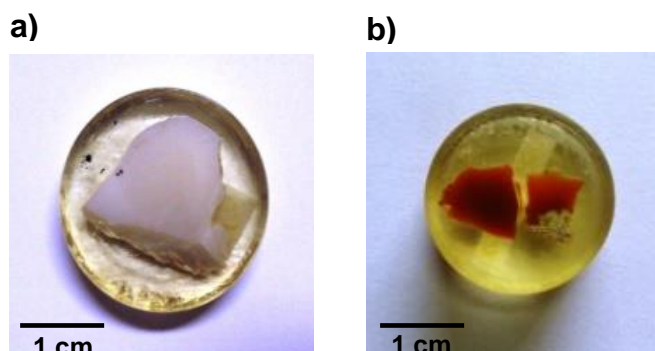


Figura 15: amostras de opala embutidas em resina: a) opala branca; b) opala de fogo.

Equipamento utilizado

Para realizar as análises foi utilizado um MEV da marca Jeol, modelo LV5800, do Laboratório de Microanálise do Instituto de Física da UFRGS. O espectrômetro por dispersão em energia (EDS) é de Si(Li), refrigerado por nitrogênio líquido da marca Thermo Noran e a energia do feixe de elétrons no MEV foi de 20 keV.

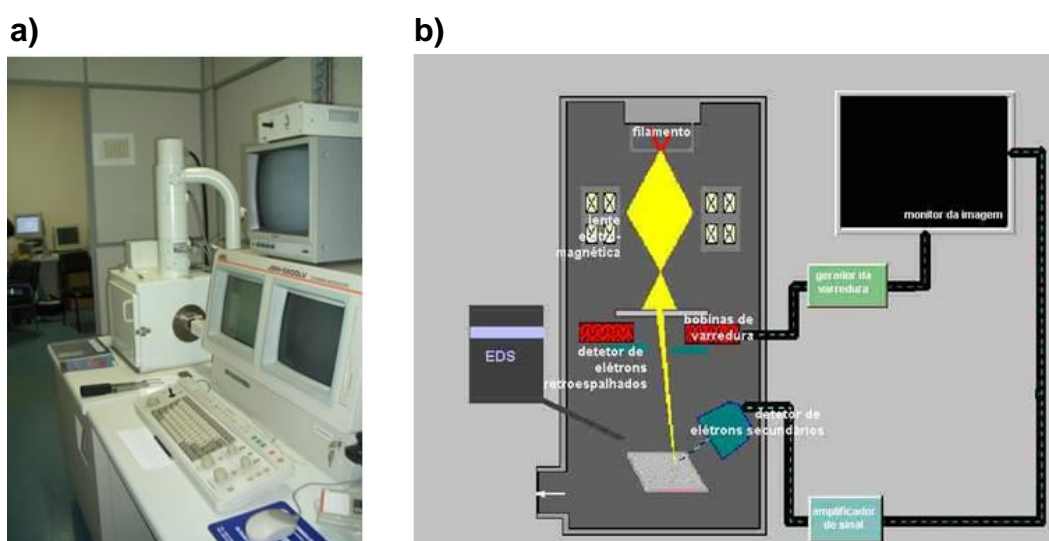


Figura 16: a) MEV Jeol, do Laboratório de Microanálise do IF-UFRGS; b) Esquema de funcionamento de um MEV, com seus principais componentes. Modificado de Hinrichs & Vasconcellos (2014)

5.4 Difractometria de Raios X (DRX)

A DRX é uma das principais ferramentas analíticas utilizadas na identificação microestrutural de uma amostra, pois a partir do padrão da medição dos ângulos em que ocorre a difração é possível verificar, quantificar e diferenciar as fases minerais que a constituem. O padrão de difração é característico para cada mineral, portanto no estudo de opala permite diferenciar entre os diversos polimorfos cristalinos da sílica.

A formação de interferência construtiva de raios X em átomos localizados em planos cristalinos se dá apenas quando as ondas circulares geradas nos planos atômicos em diferentes profundidades do material se encontram em determinados ângulos. Esse fenômeno é denominado de difração e é descrito pela *Lei de Bragg* (Hinrichs, 2015).

Os raios X são espalhados em planos cristalinos da amostra, de modo que as ondas estejam perfeitamente em fase ao sofrerem difração (figura 17).

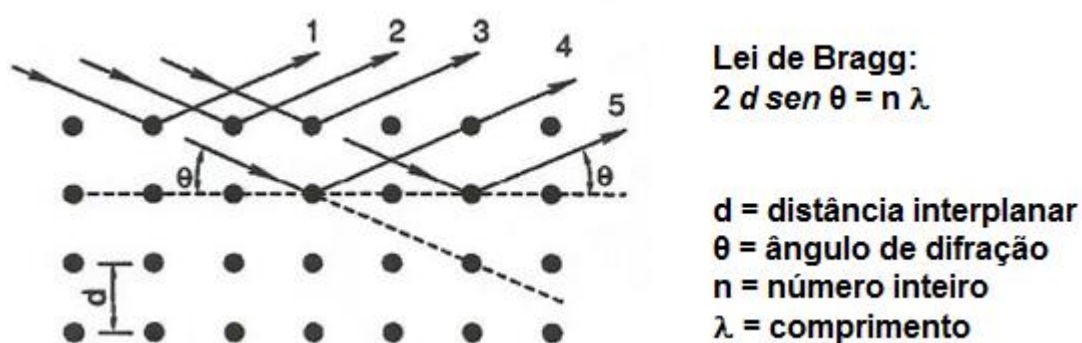


Figura 17: Esquema ilustrativo da difração mostrando as trajetórias de raios X incidentes sobre os planos cristalinos e a Equação de Bragg ao lado.

As ondas de raios X sofrem um efeito de difração quando elas atravessam os planos cristalinos, causando um retardo que varia conforme a distância entre os planos de cada mineral. Os planos formados pelos átomos da amostra são paralelos e possuem uma distância interplanar (d) de mesma ordem de grandeza. A difração decorrente da amostra é uma propriedade física essencial que serve para verificar, quantificar e diferenciar as fases minerais que a constituem.

Em amostras como a opala é possível analisar a amostra sem pulverização, utilizando-se a DRX de incidência rasante (GIXRD)

5.4.1 Difração de raios X com incidência rasante (GIXRD)

A difração de raios X com ângulo de incidência rasante (GIXRD, do inglês *grazing incidence x-ray diffraction*) é vantajosa para a análise de amostras policristalinas que não podem ser pulverizadas (Hinrichs, 2014).

Na GIXRD o ângulo do feixe incidente é rasante (α), com valores que variam de 0,5 a 5° (quanto menor o ângulo de incidência, menor será a profundidade analisada na amostra) e o detector é girado por um ângulo β (igual a $2\theta - \alpha$). O difratômetro é controlado em uma configuração denominada *Seemann-Bohlin* e, para efetuar a medida, o braço do detector é movimentado, enquanto a amostra é fixada num porta-amostras que permite rotacioná-la diante do feixe incidente. Para que a Lei de Bragg seja satisfeita, os planos que contribuem para a difração não são paralelos à superfície da amostra.

Os difratogramas são representados em gráficos de intensidade contra o ângulo 2θ . Os picos são mais bem definidos que na DRX convencional e o difratograma pode ser analisado como a DRS convencional, utilizando as fichas do *powder diffraction file* (PDF) para a identificação de fases.

Equipamento utilizado

O DRX usado neste trabalho é da marca Shimadzu, modelo XRD6000, com tubo de cobre, utilizando ângulo de incidência rasante (figura 18). O equipamento pertence ao Laboratório de Microanálise do Instituto de Física da UFRGS.

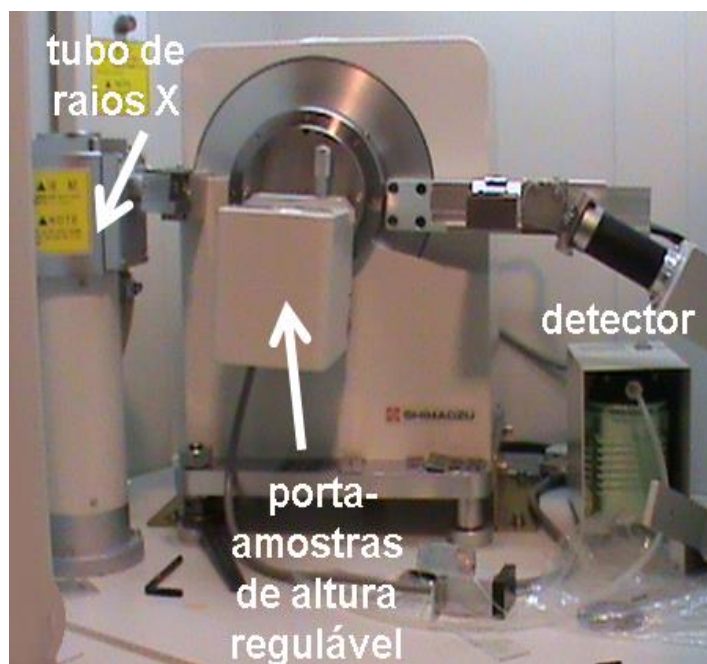


Figura 18: DRX Shimadzu, modelo XRD6000, com tubo de cobre, indicando seus principais componentes.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir serão expostos os resultados adquiridos por meio do emprego das diferentes técnicas utilizadas neste estudo.

6.1 Análises por DRX

As amostras de opala foram analisadas por DRX, para poder identificar as fases cristalinas presentes. Os difratogramas foram analisados com o software *X'pert*, identificando as fases tridimita e cristobalita pelas fichas do *powder diffraction file* (PDF).

Os fragmentos maciços de opala branca e de opala vermelha foram analisados por DRX em ângulo de incidência rasante, com o objetivo de determinar o seu tipo.

A figura 19 mostra os difratogramas (azul) e os picos de cristobalita (verde, PDF 76-0936) e tridimita (vermelho, PDF 88-1535), revelando que ambas são amostras de opala do tipo CT.

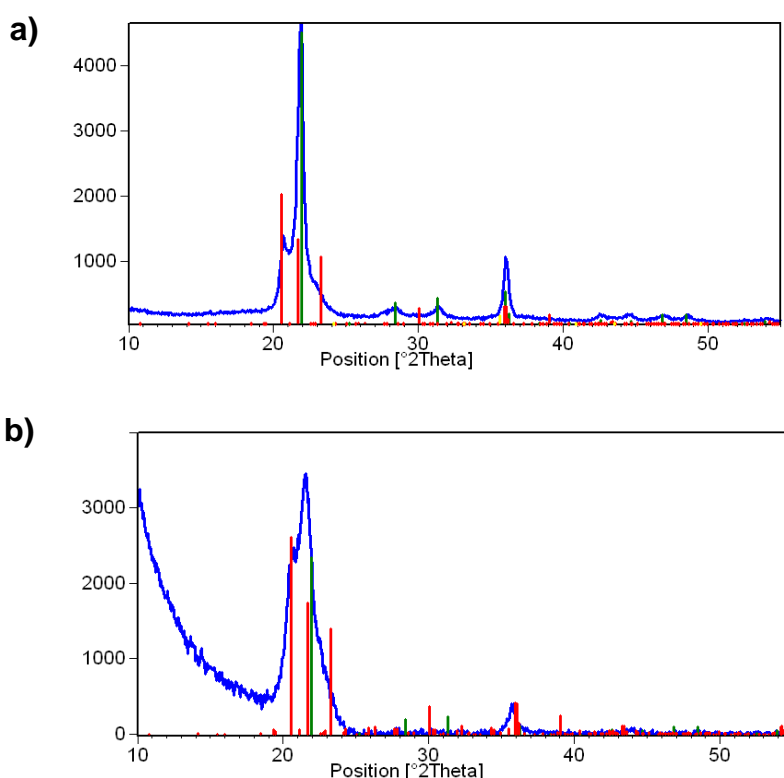


Figura 19: a) Difratograma da opala branca, b) Difratograma da opala vermelha. As posições dos picos de cristobalita estão indicadas em verde e os de tridimita em vermelho.

Para avaliar a cristalinidade das amostras de opala analisadas neste trabalho, foi feito um ajuste com curvas gaussianas na região de 15° - 26° , para estabelecer a largura dos picos e estimar o tamanho das regiões cristalinas utilizando a fórmula de Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Onde D é o diâmetro da região cristalina, k é uma constante com valor 0,9, β é a largura do pico em radianos e θ é a posição do pico analisado.

A Figura 20 mostra a comparação dos dois difratogramas na região de interesse, mostrando que os picos da opala vermelha são mais largos que da opala branca, portanto se concluiu que a opala branca possui cristalinidade mais alta do que a opala vermelha. Pela fórmula de Scherrer, o tamanho de região cristalina da opala branca é de diâmetro aproximado de 190 Å e o da opala vermelha de 90 Å.

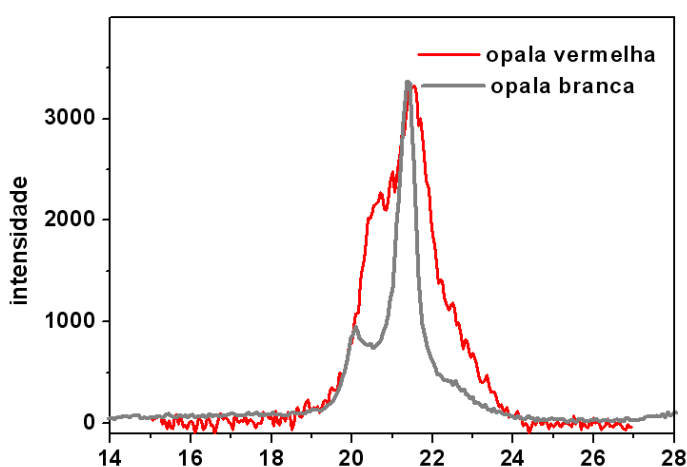


Figura 20: Comparação dos difratogramas das amostras de opala branca e vermelha na região 2θ de 14° a 28° .

6.1 Análises por MEV-EDS

Imagens em escala de microns e microanálises químicas foram realizadas nas duas amostras de opala (branca e vermelha), com a utilização conjunta das técnicas de MEV e do sistema EDS de janela ultra-fina.

Os resultados revelaram inclusões micrométricas e submicrométricas com vários tipos de minerais presentes nas inclusões das duas amostras. Estas inclusões são monominerálicas e poliminerálicas, com categorias de tamanho que variaram desde 0,5 μm até 12 μm .

Alguns dos minerais acessórios identificados na opala branca estão exemplificados nas figuras 21 a 24, enquanto que minerais identificados na opala vermelha estão mostrados nas figuras 25 a 27.

Na opala branca foi identificada a presença de prata, tanto nas inclusões de menor quanto nas de maior tamanho, geralmente associada à presença de enxofre. A precipitação de sulfato de prata em grãos elipsoidais de tamanho semelhante aos observados neste trabalho foi relatada por Zhao *et al.* (2012) em paleossolos. Essas inclusões com prata fazem contato com grãos poliminerálicos que contêm sódio e cloro (figura 21), e eventualmente cálcio e teores altos de carbono e oxigênio (figura 22) provavelmente associados com carbonatos. A determinação da presença do cloreto de sódio e do cloreto de potássio é consistente com os resultados obtidos por Gilg *et al.* (2003), que identificaram estas fases associadas aos fluidos de mineralização.

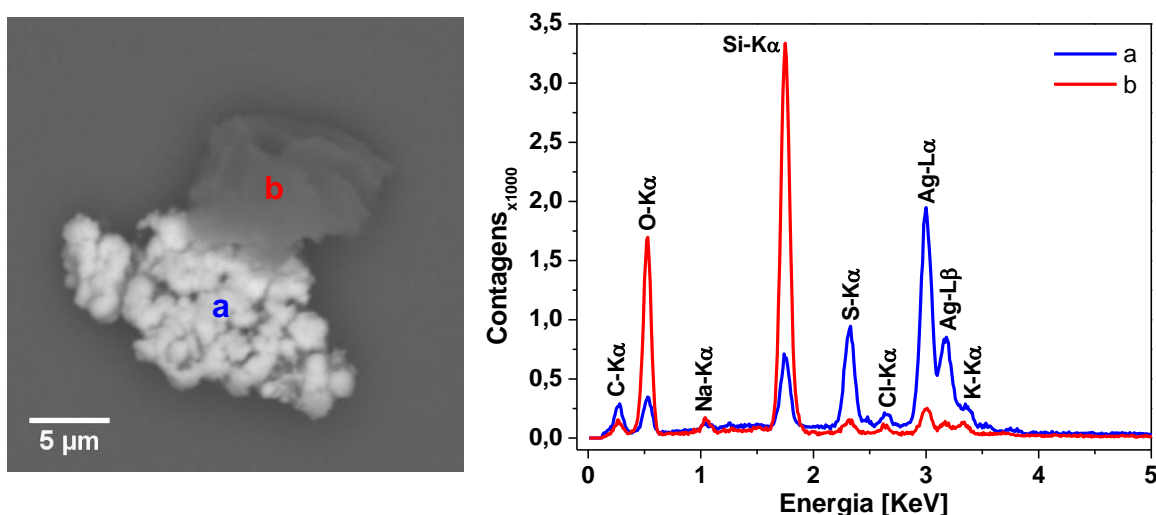


Figura 21: Imagem de elétrons retroespalhados (magnificação de 4000x), mostrando uma inclusão de $\sim 12 \mu\text{m}$. O espectro azul indica a presença de prata e enxofre no ponto (a). Este grão, de aspecto botroidal, faz contato com um grão anédrico de $6 \mu\text{m}$, cujo espectro azul no ponto (b) mostra a presença, além de prata em enxofre, de sódio e cloro (os picos de silício e oxigênio estão presentes nas análises de todos os grãos de pouca espessura, porque o feixe de elétrons de 20 keV alcança a matriz da opala).

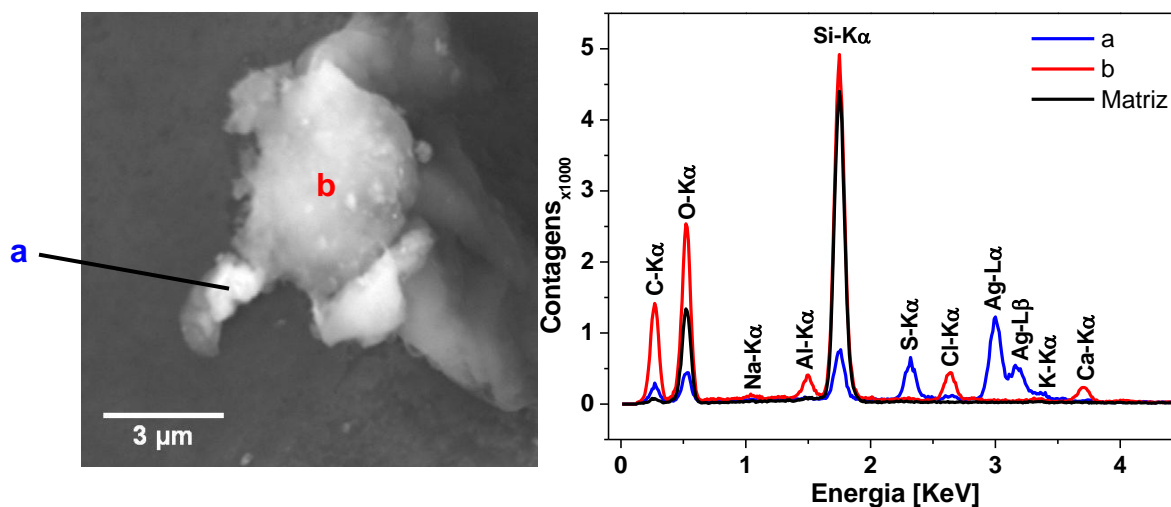


Figura 22: imagem de elétrons secundários (magnificação de 10.000x), mostrando uma inclusão de $\sim 1 \mu\text{m}$, cujo espectro azul obtido em (a) mostra a presença de prata. Este grão faz contato com um grão de $\sim 5 \mu\text{m}$, cujo espectro vermelho obtido em (b) mostra a presença de carbono e oxigênio (mais altos que na matriz), alumínio, cloro e cálcio.

Os altos teores de carbono e oxigênio indica a presença de carbonatos no grão de aproximadamente $7 \mu\text{m}$ da figura 23, de modo que os cátions de cálcio e de ferro foram atribuídos à presença de calcita e siderita. É importante notar que o alumínio está presente no precipitado, mas não na matriz. A associação de Al, Na e S neste espectro está de acordo com a observação da presença de possíveis sais de Al e compostos de Na com carbonato e sulfato em depósitos de ametista da região do Alto Uruguai, RS (Juchem, 1999).

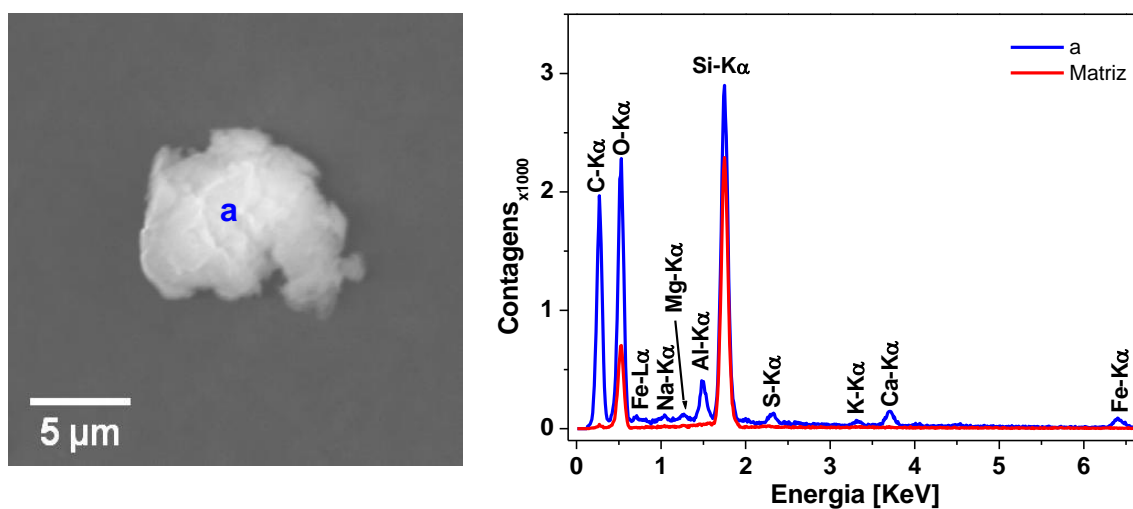


Figura 23: imagem de elétrons secundários (magnificação de 5000x), mostrando uma inclusão micrométrica com presença CaCO_3 (calcita) e FeCO_3 (siderita), contendo também Na, Mg e S.

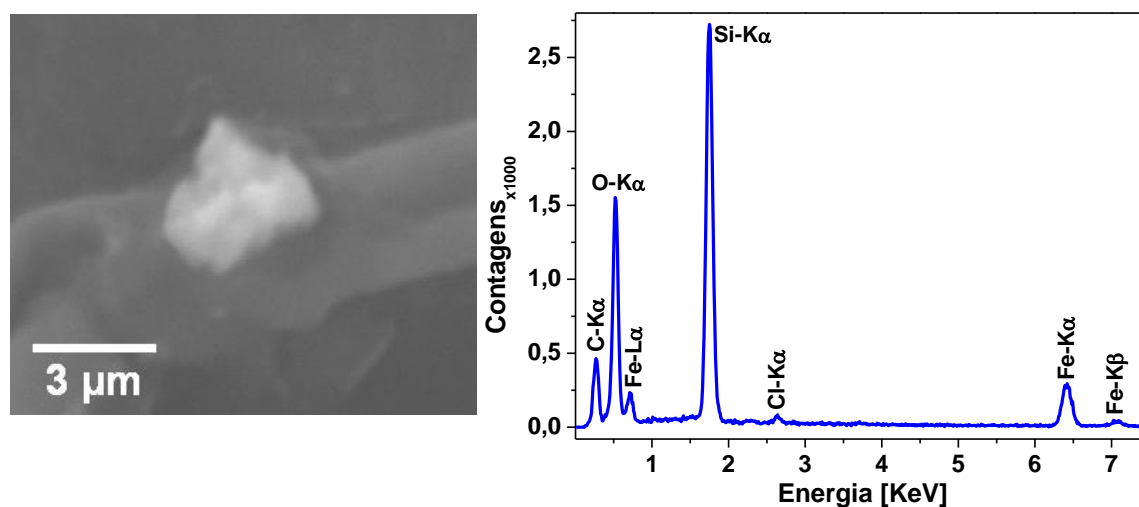


Figura 24: imagem de elétrons secundários (magnificação de 5000x), mostrando uma inclusão micrométrica contendo ferro, carbono e oxigênio (siderita) com presença de traços de cloro.

Na opala vermelha foram observadas inclusões poliminerálicas de dimensão da ordem de 7 μm contendo cloreto de sódio e potássio, e também teores de cálcio e magnésio, carbono e oxigênio compatíveis com calcita/dolomita. Este grão foi o único observado com teor elevado de magnésio e apresentou picos reduzidos de fósforo e enxofre.

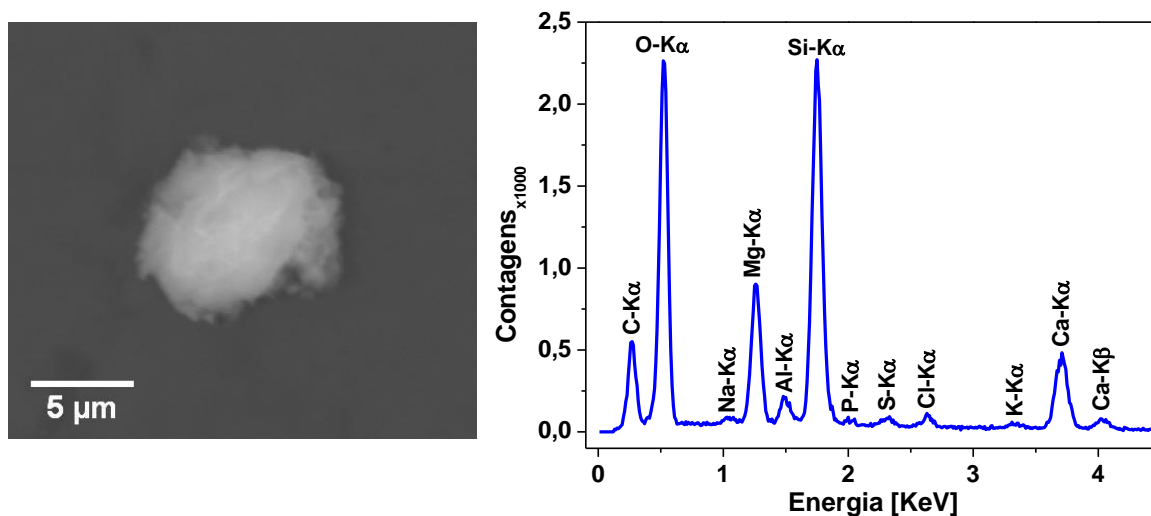


Figura 25: imagem de elétrons secundários (magnificação de 5000x), mostrando uma inclusão micrométrica de carbonato de cálcio e magnésio, picos reduzidos de sódio, alumínio, fósforo, enxofre, cloro e potássio.

Na opala vermelha também foi constatada a presença de cromita em um grão com 3 μm, identificado pela presença das linhas Fe-Kα, Fe-Kβ e Cr-Kα e Cr-Kβ (figura 26).

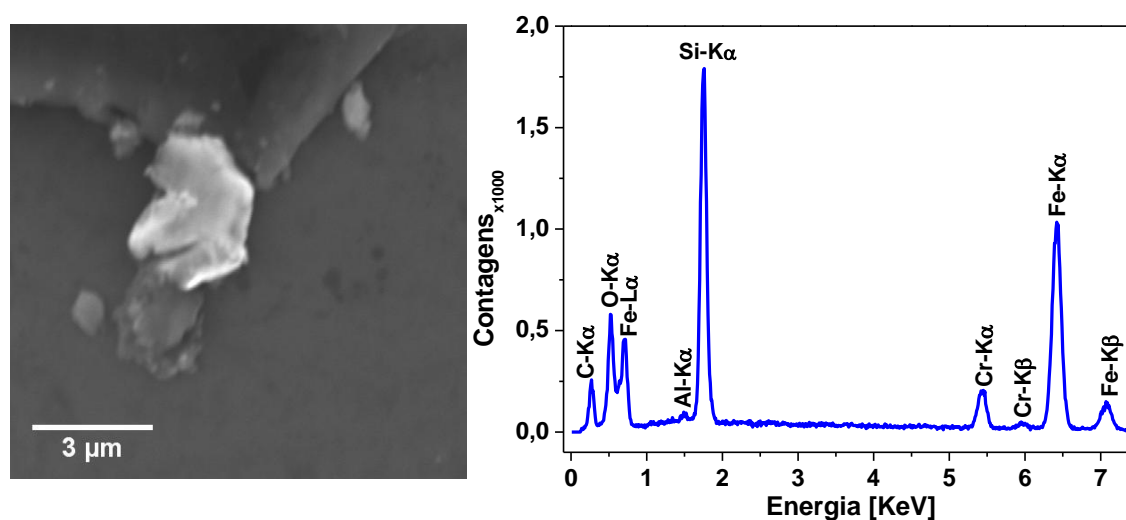


Figura 26: imagem de elétrons secundários (magnificação de 5000x), mostrando uma inclusão micrométrica de cromita.

Nos pontos indicados na figura 27 podem-se observar quatro regiões com diferentes tons de cinza, evidenciando regiões com número atômico médio diferentes:

a) Grão submicrométrico ($\sim 0,5 \mu\text{m}$), de alto número atômico, evidenciado pelo alto brilho na imagem de elétrons retroespalhados. O brilho é justificado pela presença de chumbo, ferro e zinco no espectro. O teor de carbono é alto, e permitindo supor que se trate de carbonato de chumbo (cerussita).

b) Grão de $\sim 7 \mu\text{m}$, parte de um aglomerado com número atômico médio menor que o grão em (a). O grão (b) contém alumínio, além de magnésio e cálcio, cloro e potássio.

c) Região euédrica, com pouca espessura, em que o volume de análise perpassa o grão e penetra na matriz subjacente de opala. O teor alto de carbono parece indicar a presença de carbonato, que poderia ser de cálcio e ferro (calcita e siderita). Os baixos teores de potássio e cloro são compatíveis com a presença de silvita.

d) Matriz da opala, com pico muito baixo de carbono (compatível com o sinal da metalização), mostrando a composição média da opala com aproximadamente 0,6 wt.% de Al_2O_3 e ausência dos demais elementos citados acima.

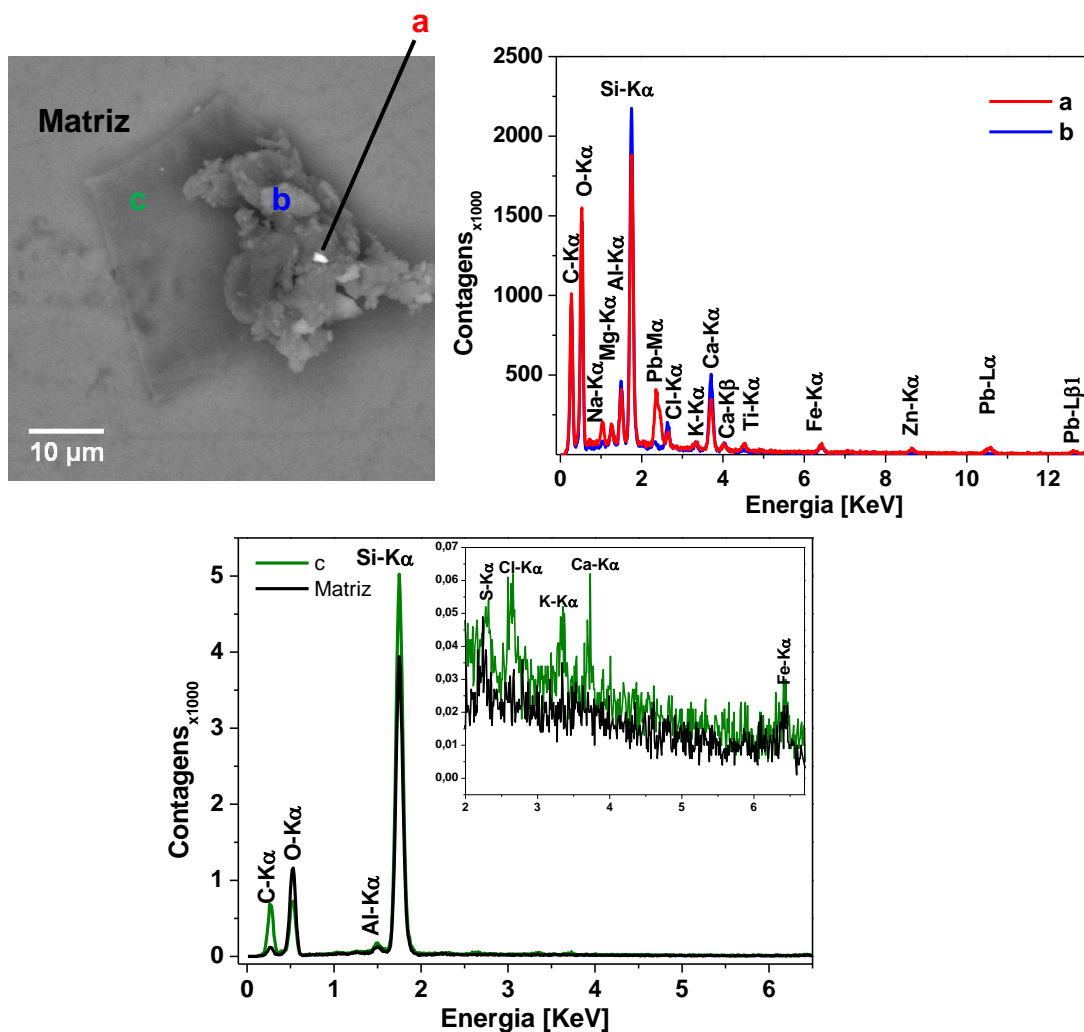


Figura 27: Imagem de elétrons retroespalhados (magnificação de 2000x), mostrando 4 regiões distintas: a) grão submicrométrico contendo chumbo, Fe, Zn (espectro vermelho); b) grão micrométrico Al, Mg e Ca, além de K e Cl (espectro azul); c) grão euédrico, contendo Al e picos mais baixos de Ca, Cl e K (espectro verde), próximo à matriz da opala (espectro preto).

6.3 Análises por MET

Imagens de MET da opala branca e da opala vermelha, ambas do tipo CT, mostraram uma matriz com padrão de difração de elétrons compatível com as distâncias interplanares principais da tridimita. As figuras 28-29 são referentes à opala branca, enquanto que as figuras 30-31 são da opala vermelha.

A figura 28a mostra uma área homogênea da matriz, em magnificação de 30 mil vezes. Na figura 28b está o padrão de difração de elétrons correspondente da mesma área, mostrando a existência de uma fração amorfa (luminosidade difusa em torno do obturador central), de uma fração cristalina compatível com tridimita (*spots* com simetria pseudo-hexagonal) e de *spots* de baixa intensidade compatíveis com cristobalita. A presença da tridimita é evidenciada pela difração nos planos com distâncias de 4,30 e 2,60 Å, que foram calculadas através do perfil de intensidade do padrão de difração de elétrons, realizado no software *Gatan digital Micrograph* (figura 28c).

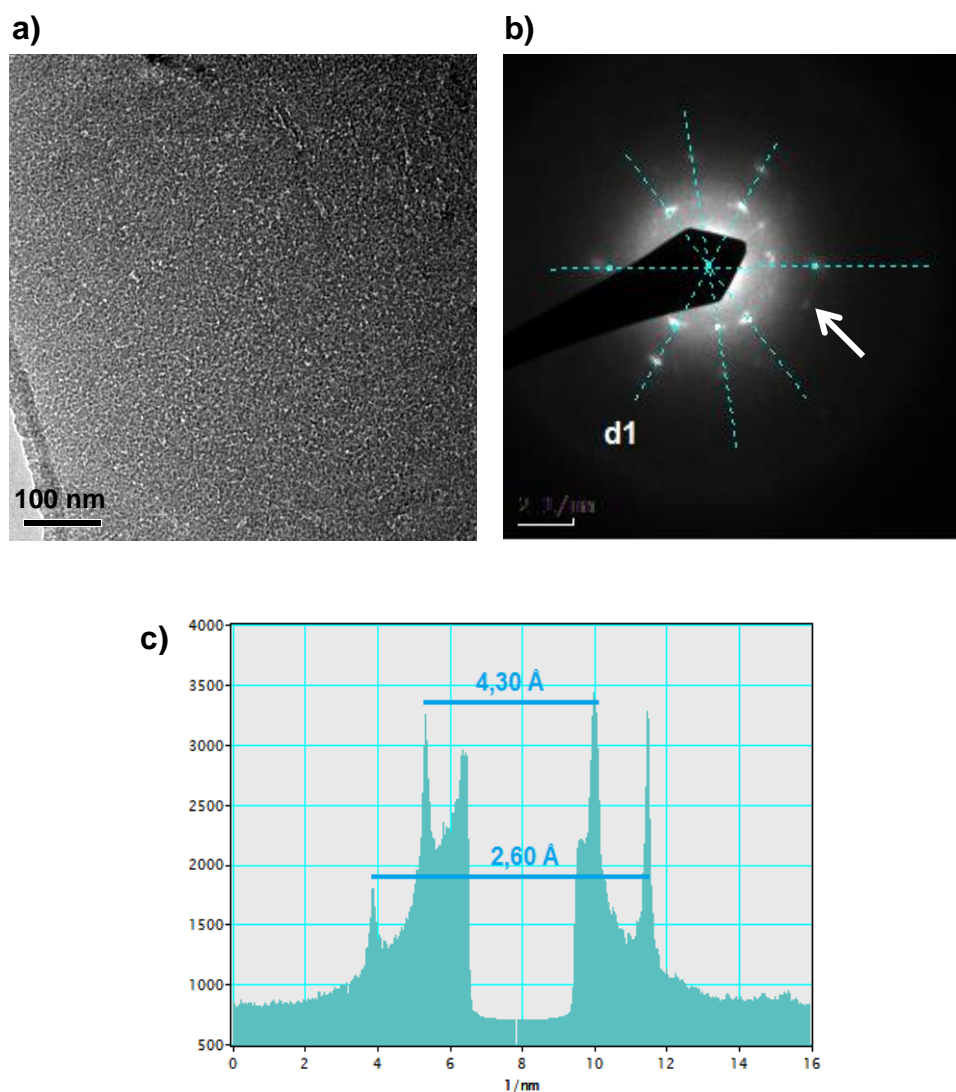


Figura 28: Matriz da opala: a) Imagem de MET de campo claro, mostrando uma área homogênea da matriz; b) Padrão de difração de elétrons mostrando a presença de distâncias interplanares da tridimita (6 spots duplos) e da um spot de baixa intensidade da cristobalita (seta); c) Perfil de intensidade do padrão de difração de elétrons da diagonal “d1” indicada em (b).

Na figura 29a a matriz da opala branca se encontra permeada por precipitados que geram um contraste de difração escuro na imagem de campo claro. Quando se obtém a imagem de campo escuro com o *spot* de difração do padrão indicado com uma seta na figura 29b, se obtém a imagem de campo escuro

mostrada na figura 29c, que permite supor que os cristálicos subparalelo são do mineral tridimita.

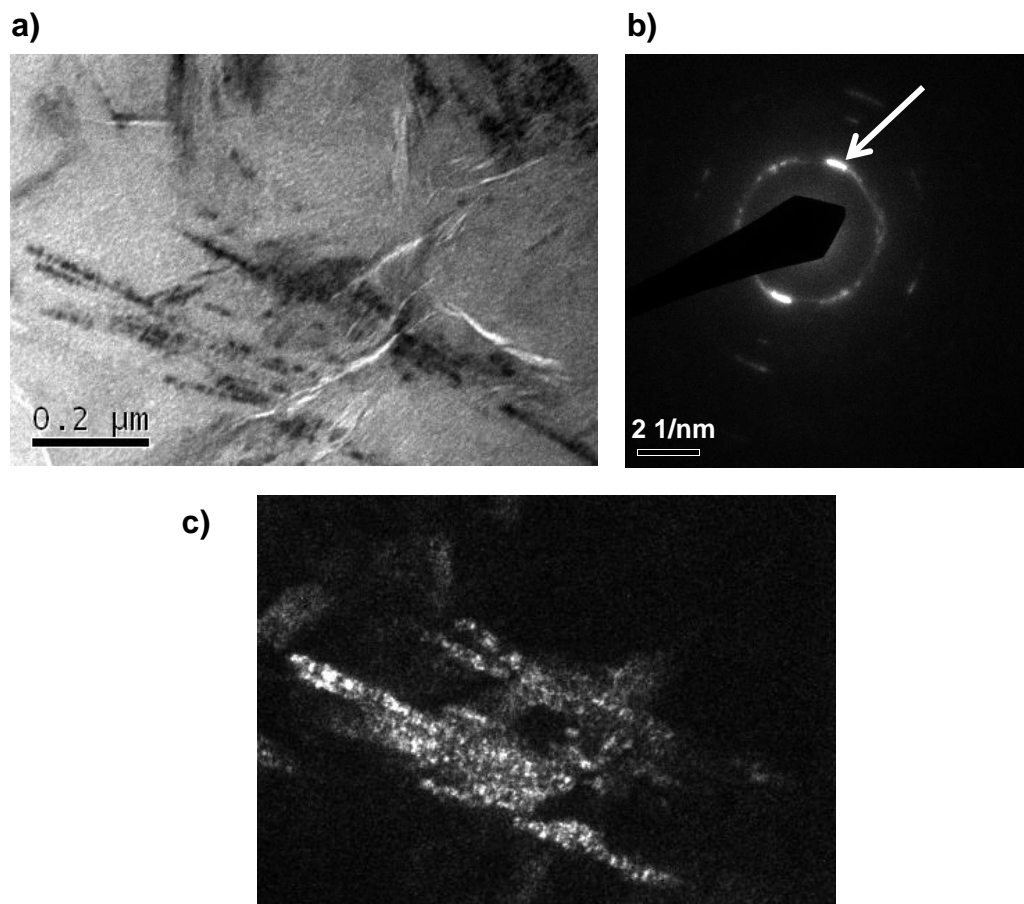


Figura 29: Matriz da opala branca com inclusões de feixes de fibras: a) Imagem de campo claro, com contraste de difração; b) Padrão de difração de elétrons da área das fibras; c) Imagem de campo escuro, gerada com o feixe difratado em “1 h”, indicado com seta em (b).

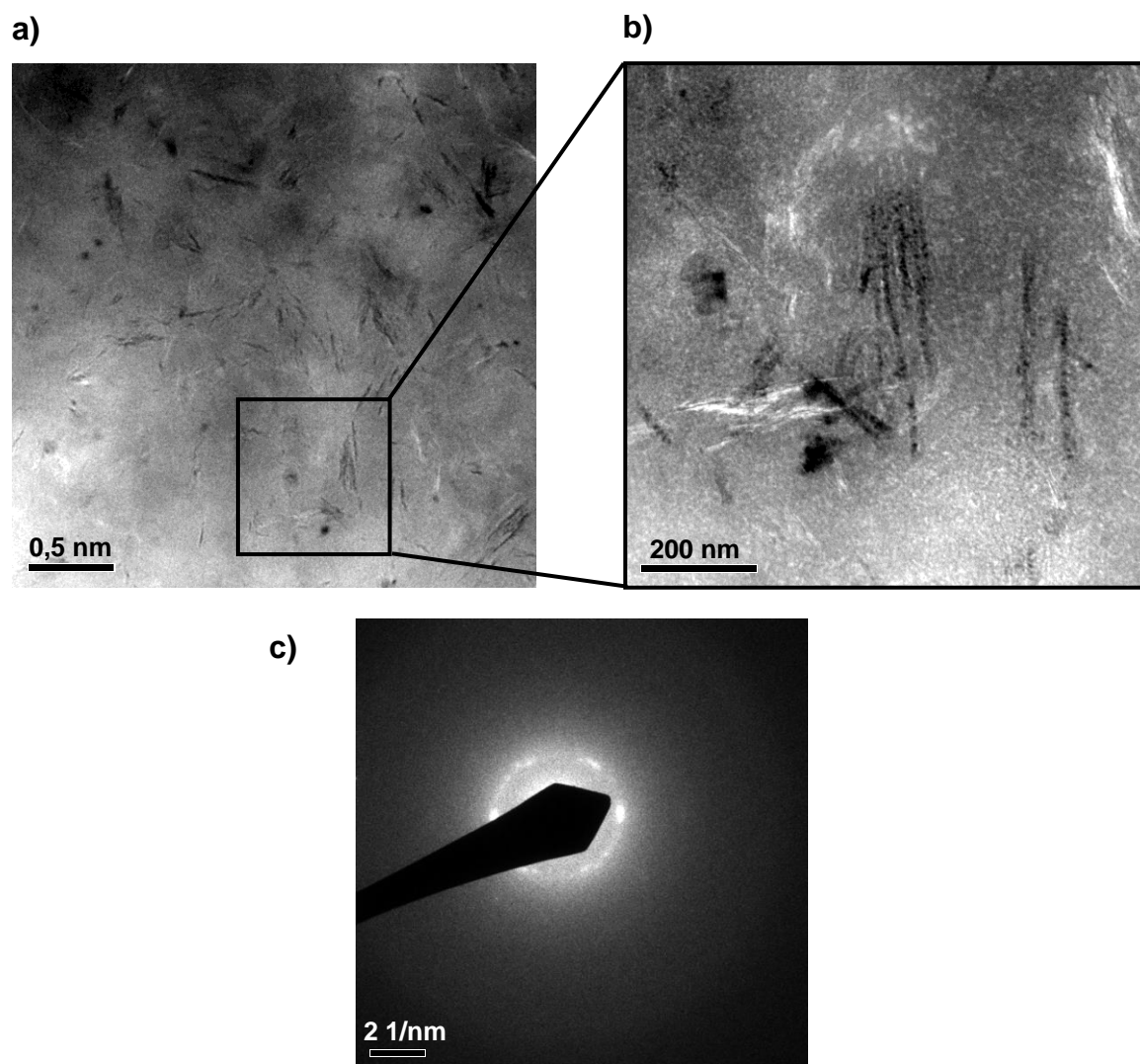


Figura 30: Matriz da opala vermelha com feixes de fibras: a) Imagem de campo claro, com contraste de difração; b) imagem de campo claro em maior aumento dos feixes de fibras ; c) Padrão de difração de elétrons da área das fibras.

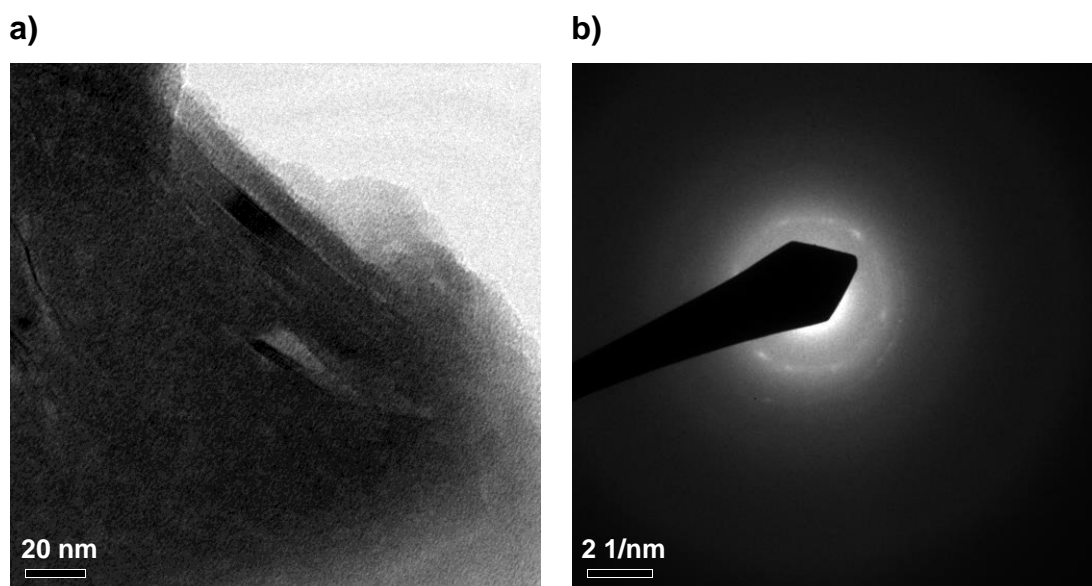


Figura 31: Matriz da opala vermelha com feixes de fibras: a) Imagem de campo claro, com contraste de difração; b) Padrão de difração de elétrons da área das fibras.

Os cristalitos alongados observados na opala branca apresentam seu eixo maior com tamanho entre 400 – 500 nm, um pouco maiores que os descritos em amostras de opala-CT da Califórnia por Cady *et al.* (1996), em que foram observados comprimentos em torno de 250 nm.

Na opala vermelha a variação do comprimento dos cristalitos é entre 150 – 400 nm, mais semelhante à dimensão dos cristalitos observados por Cady *et al.* (1996). A dimensão perpendicular ao comprimento em ambas as amostras foi de 15 a 20 nm, compatível com o que está descrito na literatura como unidade fundamental de precipitação de sílica (“*elementar building block*”) na opala de fogo, que também é do tipo CT (Fritsch *et al.*, 2006). Essa dimensão também está compatível com os cálculos de tamanho de cristalito feitos pela fórmula de Scherrer nos padrões de difração das duas amostras do presente trabalho.

Em relação à presença de cristobalita nas amostras analisadas, os resultados são ambíguos, como também está descrito nos estudos de MET de Elzea & Rice (1996). A presença de tridimita é evidenciada pela difração no plano com distância 4,30 Å, porém a cristobalita tem seu principal plano de difração semelhante àquele que produz o pico de 90% da tridimita. É necessário ressaltar que a técnica de DRX, que apresenta uma excelente representatividade do todo da amostra, demonstra a

presença de cristobalita e tridimita. A técnica do MET, por outro lado, analisa apenas volumes com dimensões de poucos μm , em que pode haver predomínio de uma das fases em detrimento da outra.

7. CONCLUSÕES

Duas amostras de opala do tipo CT, uma branca e outra vermelha, foram analisadas por DRX, MEV e MET.

No DRX foi possível identificar as fases cristalinas mostrando que ambas eram amostras de opala do tipo CT.

No MEV com EDS foi possível verificar a presença de inúmeros elementos dispersos em inclusões monominerálicas e poliminerálicas, com tamanho entre 0,5 μm até 12 μm . Na amostra branca foram encontradas associações de elementos que permitem supor a presença de sulfato de prata (prata e enxofre), halita e silvita (sódio/potássio e cloro), calcita/dolomita (cálcio/magnésio e intenso sinal de carbono), siderita e calcita (Fe, Ca e intenso sinal de C). O teor de Al na matriz da opala branca foi muito baixo (não detectado na maioria das análises), porém em vários precipitados se constatou a presença deste elemento. Na opala vermelha se constatou a presença de alumínio sistematicamente na matriz. Os minerais presentes, compatíveis com a presença dos elementos determinados pelo EDS, foram os carbonatos (calcita, dolomita, cerussita e siderita), além de cromita e cloretos de sódio e potássio. Várias inclusões de prata foram encontradas na opala branca, enquanto que na opala vermelha não se encontrou precipitados com este elemento. Por outro lado a cromita foi encontrada apenas na opala vermelha.

No MET constatou-se a presença de feixes de cristalitos de tridimita com algumas centenas de nanômetros de comprimento na extensão maior, com aproximadamente 20 nanômetros de espessura. A difração de elétrons mostrou padrões compatíveis com distâncias interplanares de 4,30 Å e 2,60 Å. Os resultados evidenciaram a presença de tridimita em feixes de fibras ou lamelar bem cristalizada, em uma matriz com cristalinidade mais baixa e padrões de difração com anéis contínuos ou descontínuos. A fase tridimita foi identificada em todos os padrões de difração de elétrons obtidos, enquanto que a presença de cristobalita só foi identificada pela presença de *spots* de baixa intensidade em alguns padrões.

REFERÊNCIAS

- Augustin A.H. (2004). *Geologia e mineralogia dos depósitos de opala da região do Salto do Jacuí, RS, Brasil*. Porto Alegre, 77 f. Monografia de Conclusão de Curso, Curso de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Brum, T.M.M. & Juchem, P.L. (2014). Opala no Rio Grande do Sul. *In: Hinrichs, R. [Org]. Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre: IGEO/UFRGS, p. 27-43.
- Brum, T.M.M., Augustin A.H., Juchem P.L. & Hartmann L.A. (2009). Opala no Rio Grande do Sul, Brasil. *In: SEMINÁRIO SOBRE DESIGN E GEMOLOGIA DE PEDRAS, GEMAS E JÓIAS DO RIO GRANDE DO SUL, 1º, 2009, Soledade. Anais do 1º Seminário Brasileiro de Gemologia e Design de Joias*. Soledade. SDGEM, v.1.
- Brum, T.M.M., Juchem, P.L., Hartmann, L.A., Augustin, A.H., Hoppe, B. (2011). Características geológicas e geoquímicas dos depósitos de opala em rochas vulcânicas ácidas no Rio Grande do Sul. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 13º, 2011, Gramado. Anais do Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica, v.13, p. 1517-1520*.
- Cady S.L., Wenk H.R., Downing K.H. (1996). HRTEM of microcrystalline opal in chert and porcelanite from the Monterey Formation, California. *American Mineralogist*, 81: 1380-1395.
- Caputo, M.V. & Cromwell, J.C. (1985). Migration of glacial centers across Gondwana during Paleozoic Era. *GSA Bull*, 96: 1012-1036.
- CPRM (2015) <http://www.cprm.gov.br/publique/media/mapa_rio_grande_sul.pdf>. Acesso em 19/03/2015.
- Deer, W.A., Howie, R.A., Wise, W.S., Zussman, J. (2004). *Rock-Forming Minerals. Framework silicates: Silica Minerals, Feldspathoids and the Zeolites*. London: The Geological Society.
- Duarte, L.C. (2008). *Evolução geológica, geoquímica e isotópica das mineralizações de geodos com ametista, Artigas, República Oriental do Uruguai*. Porto Alegre, 167 f. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Elsass, F., Dubroeuq, D., Thiry, M. (2000). Diagenesis of silica minerals from clay minerals in volcanic soils of Mexico. *Clay minerals*, 35: 477-489.
- Elzea J.M., Odom I.E., Miles W.J. (1994). Distinguishing well ordered opal-CT and opal-C from high temperature cristobalite by x-ray diffraction. *Analytica Chimica Acta*, 286: 107-116.
- Elzea J.M., Rice S.B. (1996). TEM and X-ray diffraction evidence for cristobalite and tridymite stacking sequences in opal. *Clays and Clay Minerals*, 44(4): 492-500.
- Fritsch E., Gaillou E., Rondeau B., Barreau A., Albertini D., Ostroumov M. (2006). The nanostructure of fire opal. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352: 3957-3960.
- FrondeL, C. *The System of Mineralogy of J.D.* (1962). 3 ed. New York: John Wiley & Sons.

- Gaillou, E., Delaunay, A., Rondeau, B., Bouhnik-le-Coz, M., Fritsch, E., Corner, G., Monnier, C. (2008). The geochemistry of gem opals as evidence of their origin. *Ore Geology Reviews*, 34: 113-126.
- Gaillou, E., Fritsch, E., Aguilar-Reyes, B., Rondeau, B., Post, J., Barreau, A., Ostroumov, M. (2008). Common gem opal: An investigation of micro- to nano-structure. *American Mineralogist*, 93: 1865-1873.
- Gilg, H.A., Morteani, G., Kostitsyn, Y., Preinfalk, C., Gatter, I., Strieder, A.J. (2003). Genesis of amethyst geodes in basaltic rocks of the Serra Geral Formation (Ametista do Sul, Rio Grande do Sul, Brazil): a fluid inclusion, REE, oxygen, carbon, and Sr isotope study on basalt, quartz, and calcite. *Mineralium Deposita*, 38: 1009-1025.
- Gomes, E.R., Costa, M.L. da. (1994). Contribuição à gênese das opalas de Pedro II (Piauí). *Geochim.Brasil*, 8(1): 79-98.
- Graetsch, H., Gies, H., Topalovic, I. (1994). NMR, XRD and IR study on microcrystalline opals. *Phys Chem Minerals*, 21: 166-175.
- Guthrie G.D. Jr., Bish D.L., Reynolds R.C. Jr. (1995). Modeling the X-ray diffraction pattern of opal-CT. *American Mineralogist*, 80: 869-872.
- Hartmann, L.A. (2014). Geologia da riqueza do Rio Grande do Sul em geodos de ametista e ágata. In: Hinrichs, R. [Org]. *Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre: IGEO/UFRGS, p. 15-26.
- Hinrichs, R. (2010). Microscopia eletrônica de transmissão (MET), microanálise com raios X característicos (EDS) e com perda de energia de elétrons (EELS). In: Hinrichs, R. [Org]. *Apostila da disciplina de Técnicas Analíticas*. Porto Alegre: IGEO/UFRGS, p. 1-13.
- Hinrichs, R. (2014). Difração de raios X com incidência rasante (GIRDX). In: Hinrichs, R. [Org]. *Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre: IGEO/UFRGS, p. 159-172.
- Hinrichs, R., de Vasconcellos, M. A. Z. (2014). Microscopia eletrônica de varredura (MEV) em baixo vácuo. In: Hinrichs, R. [Org]. *Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre: IGEO/UFRGS, p. 93-106.
- Ilieva A., Mihailova B., Tsintsov Z., Petrov O. (2007). Structural state of microcrystalline opals: A Raman spectroscopic study. *American Mineralogist*, 92: 1325-1333.
- J.B. Jones, E.R. Segnit. (1971). The nature of opal I. Nomenclature and constituent phases. *Journal of the Geological Society of Australia*, 18:57-68.
- Juchem, P.L. (1999) *Mineralogia, geologia e gênese dos depósitos de ametista da região do Alto Uruguai, Rio Grande do Sul*. Porto Alegre, 225 f. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrologia, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- Juchem, P.L., Brum, T.M.M., Chodur, N.L., Liccardo, A. (2011). Gem Materials in the South of Brazil. In: 11 GIA International Gemological Symposium, Carlsbad, CA; *Gems & Gemology*, 47: 137-138.
- Klein, C., Hurlbut Jr., C.S. (1999). *Manual of Mineralogy*. 21 ed. New York: John Wiley & Sons.

Le Maitre, R.W. (2002). *Igneous Rocks: a Classification and Glossary of Terms: Recommendations of the International Union of Geological Sciences Subcommittee on the Systematics of Igneous Rocks*. Cambridge: Cambridge University Press, 236 p.

Machado, F.B. (2005). *Geologia e aspectos petrológicos das rochas intrusivas e efusivas mesozoicas de parte da borda leste da Bacia do Paraná no Estado de São Paulo*. Rio Claro, 194 f. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista.

Madruga, D. R., Giuliano, W. S., Hinrichs, R. (2015). Microanálise por raios X característicos e imagens por microscopia eletrônica de varredura de inclusões em opala CT *In: Donato, M., Cunha, L., Hartmann, L. A. [Org.]. Inovação, design e pesquisas aplicadas em gemas, joias e mineração*. Porto Alegre: IGEO/UFRGS, p. 20-24.

Michelin, C.R.L. (2014). *Ágata do distrito mineiro de Salto do Jacuí (Rio Grande do Sul, Brasil): uma caracterização com base em técnicas estratigráficas, petrográficas, geoquímicas e isotópicas*. Porto Alegre, 161 f. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Milani, E.J. (1997). *Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana Sul-Occidental*. Porto Alegre, 255 f. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2 v.

Milani, E.J., de Melo, J.H.D., de Souza, P.A., Fernandes, L.A., França, A.B. (2007). Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências da Petrobrás*, 15(2): 265-287.

Nagase T., Akizuki M. (1997). Texture and structure of opal-CT and opal-C in volcanic rocks. *The Canadian Mineralogist*, 35: 947-958.

Peate, D.W., Hawkesworth, C.J. & Mantovani, M.S.M. (1992). Chemical stratigraphy of the Paraná lavas (South America): classification of magma types and their spatial distribution. *Bulletin of Volcanology*, 55: 119-139.

Putnis, A., Hinrichs, R., Putnis, C.V., Golla-Schindler, U., Collins, L.G. (2007). Hematite in porous red-clouded feldspars: Evidence of large-scale crustal fluid-rock interaction. *Lithos*, 95: 10-18.

Renne, P.R., Ernesto, M., Pacca, I.G., Coe, R.S., Glen, J.M., Prévot, M., Perrin, M. (1992). The Age of Paraná Flood Volcanism, Rifting of Gondwanaland, and the Jurassic-Cretaceous Boundary. *Science*, 258: 975-979.

Sanders, J.V. (1975). Microstructure and Crystallinity of Gem Opals. *American Mineralogist*, 60: 749-757.

Wahl C., Mieke G., Fuess H. (2002). TEM characterisation and interpretation of fabric and structural degree of order in microcrystalline SiO₂ phases. *Contrib Mineral Petrol*, 143: 360-365.

Wildner, W. (2004). Estratigrafia do magmatismo Serra Geral na Bacia do Paraná – Conceitos básicos e divisão faciológica. *In: ANAIS DA REUNIÃO ABERTA DA COMISSÃO BRASILEIRA DE ESTRATIGRAFIA*, 12., 2004, Porto Alegre. *Anais*. Porto Alegre, SBG, v.30, p. 62-78.

Zalán, P.V., Wolf, S., Astolfi, M.A.M., Vieira, I.S., Conceição, J.C.J., Appi, V.T., Neto, E.V.S., Cerqueira, J.R., Marques, A. (1990). The Paraná Basin, Brazil. *Tulsa: AAPG Memoir*, 51: 681-708.

Zhao, J.B., Cao J.J, Shao, T.J., Liu, R., Yue, Y.L., Du, J. (2012). Discovery and study of silver sulfate mineral in S5 from the eastern suburb of Xi'an. *Science China Earth Sciences*, 55(3): 456-463.

GEO-03015 - PROJETO TEMÁTICO EM GEOLOGIA III

Título da Monografia: Caracterização de opala do Rio Grande do Sul, por MET, MEV e DRX.

Autor: William Saraiva Giuliano

Orientador(es): Ruth Hinrichs

Nota Final (1 até 10): 9,0

Examinador: Pedro Luiz Juchem

Data: 07/12/2015

1. O título é informativo e reflete o conteúdo da monografia? *Sim (X). Não (). Em parte ().*
2. O resumo do trabalho informa sobre os tópicos essenciais da monografia ?
Sim (X). Não (). Em parte ()
3. As ilustrações são úteis e adequadas? *Sim (X). Não (). Em parte ()*
4. O manuscrito apresenta estrutura organizada? *Sim (). Não (). Em parte (X)*
5. A introdução apresenta os fundamentos para o restante do texto da monografia?
Sim (). Não (). Em parte (X)
6. Os materiais e métodos são descritos adequadamente? *Sim (X). Não (). Em parte ()*
7. Os resultados são de qualidade e mostrados concisamente? *Sim (X). Não (). Em parte ()*
8. As interpretações e conclusões são baseadas nos dados obtidos?
Sim (X). Não (). Em parte ()
9. As referências são convenientes e usadas adequadamente? *Sim (). Não (). Em parte (X)*
10. O manuscrito possui boa redação (digitação, ortografia e gramática)?
Sim (X). Não (). Em parte ().

Comentários:

O trabalho é muito bom, apresentando técnicas de estudo inovadoras para entender a estrutura interna da opala. Sugere-se algumas alterações de formato do texto, marcadas na versão impressa. Além disso, entendemos que devem ser feitas as seguintes adequações no conteúdo do texto:

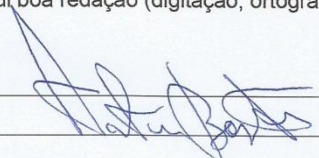
- 1) No Resumo e no texto não são citados todos os modos de ocorrência da opala no RS.
- 2) Verificar a tradução para o inglês da palavra "brecha", no Resumo/Abstract.
- 3) As conclusões não contemplam todos os objetivos do trabalho, principalmente o "objetivo final do trabalho" (pg 13, final do primeiro parágrafo).
- 3) Estado da arte. Sente-se falta no texto de uma descrição (breve) dos principais depósitos de opala no planeta (principalmente Austrália e México) e do Brasil (Pedro II no PI), para então descrever os depósitos do RS e sua importância.
- 4) Verificar as definições de "opalescência" e "jogo de cores" segundo diferentes autores.
- 5) Junto com as definições de cristobalita e tridimita (Introdução – pg 11), definir os termos calcedônia, quartzino e moganita, apenas citados na pg 20.
- 6) Adequar as citações de Guilg et al (2003), cujo trabalho não foi desenvolvido em Salto do Jacuí.

Pedro Luiz Juchem

GEO-03015 - PROJETO TEMÁTICO EM GEOLOGIA III

Título da Monografia: Caracterização de opala do Rio Grande do Sul por MET, MEV e DRX.	
Autor: William Saraiva Giuliano	
Orientador(es): Ruth Hinrichs	
Nota Final (1 até 10): 9,5	
Examinador: Artur Cezar Bastos Neto	Data: 07/12/2015

1. O título é informativo e reflete o conteúdo da monografia? *Sim* (). *Não* (). *Em parte* ()
2. O resumo do trabalho informa sobre os tópicos essenciais da monografia? *Sim* () *Não* (). *Em parte* ()
3. As ilustrações são úteis e adequadas? *Sim* () *Não* (). *Em parte* ()
4. O manuscrito apresenta estrutura organizada? *Sim* () *Não* (). *Em parte* ()
5. A introdução apresenta os fundamentos para o restante do texto da monografia? *Sim* () *Não* (). *Em parte* ()
6. Os materiais e métodos são descritos adequadamente? *Sim* () *Não* (). *Em parte* ()
7. Os resultados são de qualidade e mostrados concisamente? *Sim* () *Não* (). *Em parte* ()
8. As interpretações e conclusões são baseadas nos dados obtidos? *Sim* () *Não* (). *Em parte* ()
9. As referências são convenientes e usadas adequadamente? *Sim* (). *Não* (). *Em parte* ()
10. O manuscrito possui boa redação (digitação, ortografia e gramática)? *Sim* () *Não* (). *Em parte* ().

Comentários: 

GEO-03015 - PROJETO TEMÁTICO EM GEOLOGIA III

Título da Monografia	Caracterização de Opala do RS por MET, MEV e DRX ^{EDS}	
Autor:	William Saraiva Cavaliere	
Orientador(es):	Ruth Hirrichis	
Nota Final (1 até 10):	8,5	
Examinador:	Wagner Duarte	Data: 30/11/2015

1. O título é informativo e reflete o conteúdo da monografia? Sim (). Não (X). Em parte ()
2. O resumo do trabalho informa sobre os tópicos essenciais da monografia ? Sim (X) Não (). Em parte ()
3. As ilustrações são úteis e adequadas? Sim (X) Não (). Em parte ()
4. O manuscrito apresenta estrutura organizada? Sim (X) Não (). Em parte ()
5. A introdução apresenta os fundamentos para o restante do texto da monografia? Sim (). Não (). Em parte (X)
6. Os materiais e métodos são descritos adequadamente? Sim (X) Não (). Em parte () ←
7. Os resultados são de qualidade e mostrados concisamente? Sim (X) Não (). Em parte ()
8. As interpretações e conclusões são baseadas nos dados obtidos? Sim (X) Não (). Em parte ()
9. As referências são convenientes e usadas adequadamente? Sim (). Não (). Em parte (X)
10. O manuscrito possui boa redação (digitação, ortografia e gramática)? Sim (). Não (). Em parte (X)

Comentários:
