

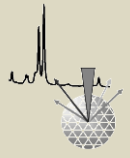
Microscopia eletrônica de transmissão para caracterização de opala do Rio Grande do Sul

William Saraiva Giuliano^{1,2}, Ruth Hinrichs^{1,2*}

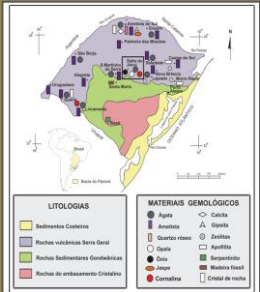
¹Instituto de Geociências, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil

²Laboratório de Microanálise, Instituto de Física, UFRGS, P. Alegre, RS, Brasil

*corresponding author: ruth.hinrichs@ufrgs.br



Laboratório de Microanálise
Instituto de Física – UFRGS



Na região do território do Rio Grande do Sul (RS) que é recoberta por rochas vulcânicas do Grupo Serra Geral ocorrem depósitos de ágata e ametista de muita importância econômica no local, fazendo do Estado um dos maiores produtores e exportadores desses minerais. 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.

Figura 1: Localização de proveniência das amostras de opala deste estudo [adaptado de 1].

Metodologia
Um fragmento maciço de opala branco-leitosa (Figura 2a), foi analisada por DRX em ângulo de incidência rasante, para determinar o seu tipo. A Figura 2b mostra o difratograma (vermelho) e os picos de cristobalita (preto) e tridimita (cinza), revelando se tratar de uma opala-CT.

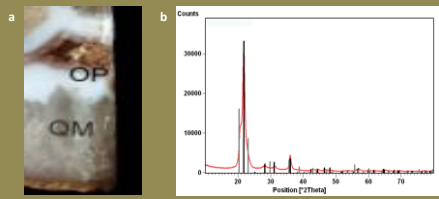


Figura 2: Geodo com opala branco leitosa: a) Fotografia em luz natural da parte do geodo em que se localiza a opala deste estudo (QM: quartzo macrocristalino, OP: opala) extraída de [3]; b) Difratograma da opala. As posições dos picos de cristobalita estão indicadas em preto e os de tridimita em cinza.

Para a análise no MET foi necessário preparar uma amostra transparente a elétrons, com menos de 0,1 mm de espessura. Para obter regiões com esta espessura em uma amostra manuseável, utiliza-se ferramentas apropriadas ("dimpler") para remover uma calota esférica do centro de um disco com aproximadamente 200 mm de espessura, até que a parte central do disco esteja próxima da espessura desejada. O afinamento final é realizado por impacto com íons de argônio em um equipamento denominado "ion mill".

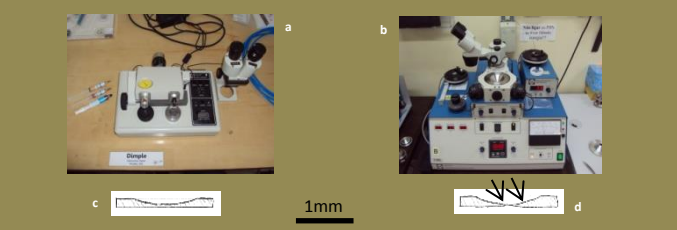


Figura 3: Equipamentos para preparação de amostras: a) "Dimpler", para afinamento da região central; b) "Ion Mill" para acabamento final; c) Perfil da amostra depois do desbaste com "dimpler"; d) Perfil da amostra depois de desbastamento com íons de argônio. A região transparente a elétrons está indicada com setas;

A imagem no MET 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.

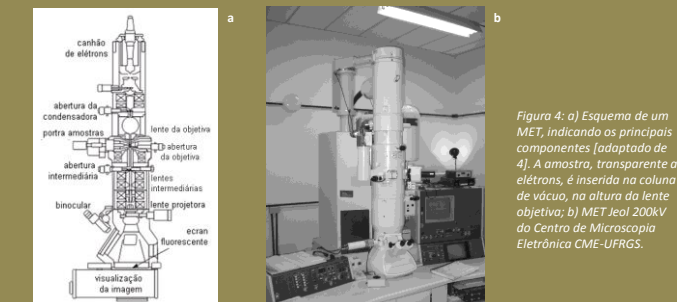


Figura 4: a) Esquema de um MET, indicando os principais componentes [adaptado de 4]. A amostra, transparente a elétrons, é inserida na coluna de vácuo, na altura da lente objetiva; b) MET Jeol 200kV do Centro de Microscopia Eletrônica CME-UFRGS.

Resultados e discussão
Imagens MET da opala CT mostram defeitos sub-micrométricos em uma matriz com padrão de difração compatível com as distâncias interplanares principais da tridimita. Na Figura 5a está mostrada uma área homogênea da matriz. Na Figura 5b está o padrão de difração de elétrons da mesma área, mostrando a existência de uma fração amorfa (luminosidade difusa em torno do obturador central) e de fração cristalina compatível com tridimita (spots com simetria pseudo-hexagonal) e spots de baixa intensidade compatíveis com cristobalita.

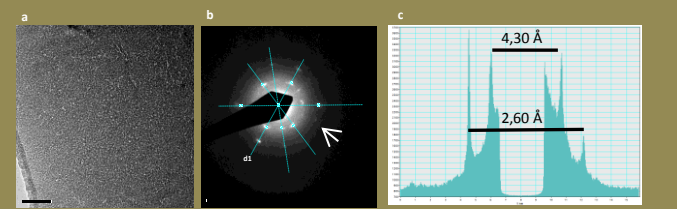


Figura 5: Matriz da opala: a) Imagem de MET de campo claro; b) Padrão de difração de elétrons mostrando a presença de distâncias interplanares da tridimita (linhas pontilhadas) e da cristobalita (seta); c) perfil de intensidade do padrão de difração de elétrons "d1" indicado em (b).

Na Figura 6, a matriz se encontra permeada por precipitados que geram um contraste de difração. Quando se obtém a imagem de campo escuro com o ponto indicado com a seta na Figura 6b do padrão de difração de elétrons, se obtém a imagem de campo escuro mostrada na Figura 6c, que demonstra que o alinhamento dos cristallitos é subparalelo.

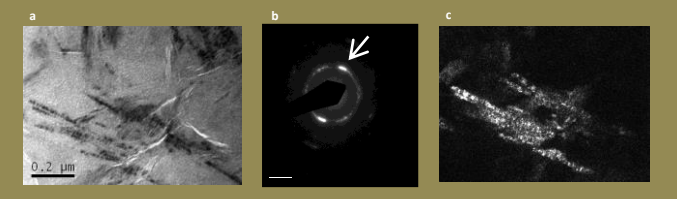


Figura 6: Matriz da opala com inclusões de feixes de fibras: a) Imagem de campo claro, com contraste de difração; b) Padrão de difração de elétrons da área das fibras; c) Imagem de campo escuro, gerada com o feixe difratado em "1h", indicado com seta em (b).

Os resultados de MET evidenciam a presença de tridimita em feixes de fibras ou lamelar bem cristalizada, em uma matriz policristalina, que apresenta cristalinidade mais baixa e padrões de difração com anéis contínuos ou descontínuos. Os cristallitos observados neste trabalho apresentam dimensão maior entre 400-500 nm. A dimensão perpendicular ao comprimento é de 15 a 20 nm. A presença de tridimita é evidenciada pela difração no plano com distância 4,30 Å. Como a cristobalita tem seu principal pico de difração em posição semelhante a um pico intenso da tridimita, ela precisa ser identificada por um pico de baixa intensidade.

Conclusões
Na amostra de opala do tipo CT analisada por MET constatou-se a presença de feixes de cristallitos de tridimita com algumas centenas de nanômetros de comprimento e com aproximadamente 20 nm de espessura. Por difração de elétrons foi possível distinguir a fase tridimita em todos os padrões obtidos, enquanto que a presença de cristobalita foi identificada em algumas regiões pela presença de spots de baixa intensidade.

Referências bibliográficas
[1] T. M. M. Brum, P. L. Juchem, L. A. Hartmann, A. H. Augustin, B. Hoppe; Características geológicas e geoquímicas dos depósitos de opala em rochas vulcânicas ácidas no Rio Grande do Sul. In: 13 Congresso Brasileiro de Geoquímica, Gramado, RS, 1 CD-ROM. CPGQ 07, T25, p. 1517-1520, 2011.
[2] J.B. Jones, E.R. Segnit; The nature of opal I. Nomenclature and constituent phases. Journal of the Geological Society of Australia 18, p. 57-68, 1971.
[3] C.R.L. Michelin, Ágata do distrito mineiro de Salto do Jacuí (Rio Grande do Sul, Brasil) : uma caracterização com base em técnicas estratigráficas, petrográficas, geoquímicas e isotópicas (tese); IGEO-UFRGS, Porto Alegre, 2014.
[4] http://en.wikipedia.org/wiki/Transmission_electron_microscopy
[5] S.L. Cady, H.-R. Wenk, K.H. Downing, HRTEM of microcrystalline opal in chert and porcelanite from the Monterey Formation, California, American Mineralogist 81, p. 1380-1395, 1996.
[6] E. Fritsch, E. Gailou, B. Rondeau, A. Barreau, D. Albertini, M. Ostrovov, The nanostructure of fire opal, Journal of Non-Crystalline Solids 352, p. 3957-3960, 2006.
[7] J.M. Elze, S.B. Rice, TEM and x-ray diffraction evidence for cristobalite and tridymite stacking sequences in opal, Clays and Clay Minerals 44, p. 492-500, 1996.

Agradecimentos
Os autores agradecem o apoio técnico de Leticia Fernandes na preparação de amostras e de Aline Tais da Rosa na operação do MET de 200 kV do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS.

