

## ESTUDO CRISTALOQUÍMICO DE RUTÍLIOS INCLUSOS EM DIAMANTES NATURAIS

*DARCY PEDRO SVISERO*

e

*WILLIAM G. R. CAMARGO*

*Instituto de Geociências*

*Universidade de São Paulo*

*Caixa Postal 20899, São Paulo*

### ABSTRACT

Rutile has been identified as syngenetic inclusion in detritic diamonds from Garças River (Mato Grosso State), and Caiapó River (Goiás State), Brazil. The inclusions, which are brown colored and prismatic in habit, have dimensions approximately 1 mm along the crystallographic *c* axis. The unit cell dimensions are  $a_0 = 4,59 \text{ \AA}$  and  $c_0 = 2,95 \text{ \AA}$ , measured in precession photographs. Microprobe analyses show that the rutile is almost depleted from chemical impurities; besides  $\text{TiO}_2$  whose content ranges around 99,7%, rutile contains less than 0,4% of Si, Al, Cr, Fe, Mg, Ca and Mn. Presumably, the inclusions, as well as their diamond hosts crystallized in an eclogitic environment, similar to the eclogite xenoliths found in kimberlites.

### RESUMO

Inclusões singenéticas de rutílio foram identificadas em diamantes aluvionares dos rios das Garças (Mato Grosso) e Caiapó (Goiás). As referidas inclusões constituem cristais prismáticos terminados, acentuadamente alongados na direção do eixo cristalográfico *c*; apresentam coloração castanha intensa e dimensões próximas de 1 mm na direção de maior alongamento dos cristais. Observações adicionais efetuadas por meio do microscópio eletrônico de varredura revelaram microestruturas concordantes com a simetria pontual do rutílio.

As dimensões da cela unitária determinadas pelo método de precessão são:  $a_0 = 4,59 \text{ \AA}$  e  $c_0 = 2,95 \text{ \AA}$ . Os dados de composição química, obtidos com o auxílio da microsonda eletrônica, indicam que as inclusões de rutílios são próximas de estequiometria química e praticamente isentas de impurezas. Além do  $\text{TiO}_2$ , cuja média nas duas amostras analisadas é de 99,7%, os demais óxidos ocorrem em proporções menores de 0,4%. O teor baixo de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $< 0,2\%$ ) sugere que as inclusões de rutílio, e conseqüentemente os diamantes hospedeiros, cristalizaram-se a partir de uma assembléia mineralógica de natureza eclogítica.

## INTRODUÇÃO

Trabalhos sistemáticos desenvolvidos nos últimos anos indicam que as inclusões minerais mais freqüentes em diamantes naturais são olivina, enstatita, cromiopiropo, piropo-almandina, cromioespinélio e sulfetos. Outras inclusões, menos freqüentes são diopsídio, ilmenita, coesita, zircão e rutílio (Prinz et al., 1975; Meyer e Tsai, 1976; Gurney et al. 1979).

O rutílio foi identificado simultaneamente por Harris (1968) e Meyer e Boyd (1968) em diamantes da África do Sul. Posteriormente Gurney et. al. (1969) constataram a presença de rutílio em diamantes associados a eclogitos também na África do Sul; Sobolev et al. (1972), por sua vez, observaram alguns rutílios em diamantes da Plataforma Siberiana. Todos esses autores ressaltaram o caráter esporádico e raro dessa inclusão.

No decorrer de uma investigação ampla que estamos efetuando sobre inclusões crista-

linas de diamantes brasileiros, observamos a presença de rutílio em amostras procedentes dos estados de Mato Grosso e Goiás (Meyer e Svisero, 1975; Svisero, 1978). Nas duas ocasiões mencionadas, o rutílio foi identificado por meio de difração de raios X. Nesse trabalho, discutiremos a composição química e o significado genético das inclusões de rutílio, e por extensão, a natureza química-mineralógica dos processos responsáveis pela formação do diamante na natureza.

## MATERIAL E TÉCNICAS ANALÍTICAS

Os diamantes contendo as inclusões de rutílio foram adquiridos em garimpos localizados nas imediações das cidades de Barra do Garças e Aragarças, situadas ambas às margens do Rio Araguaia, na fronteira entre os estados de Mato Grosso e Goiás (Figura 1). Os diamantes contendo as inclusões cristalinas foram

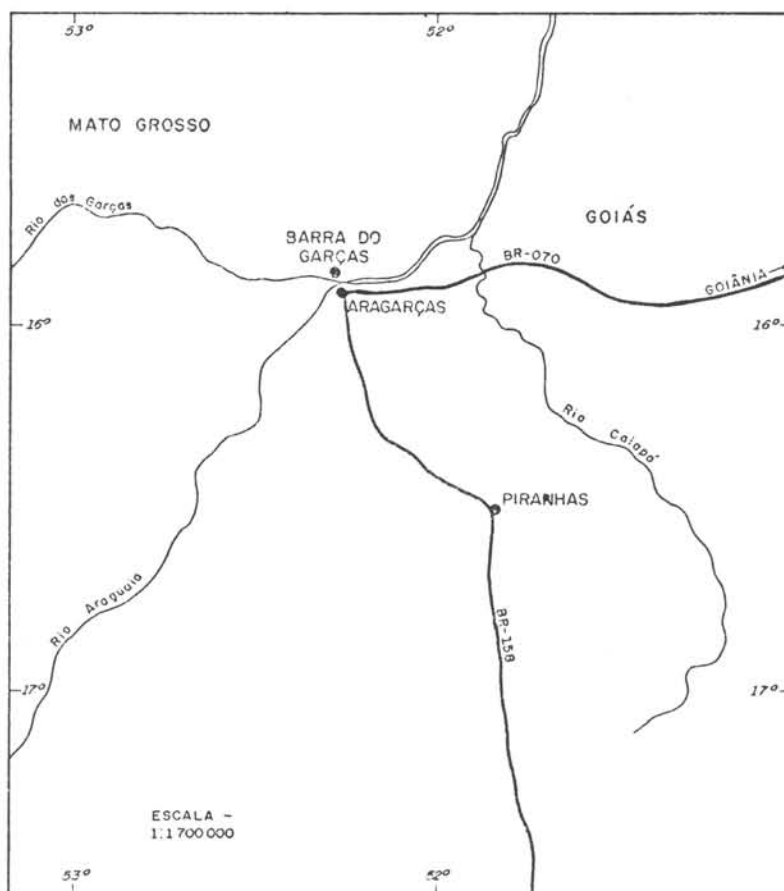
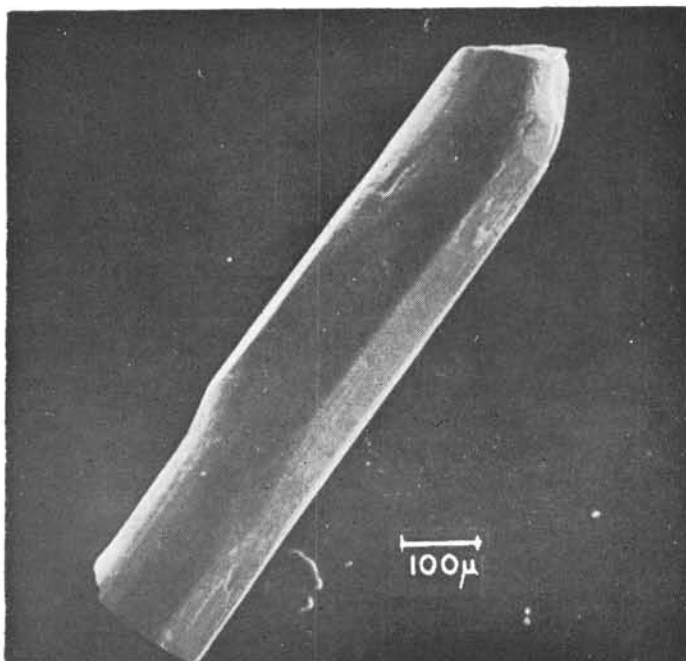
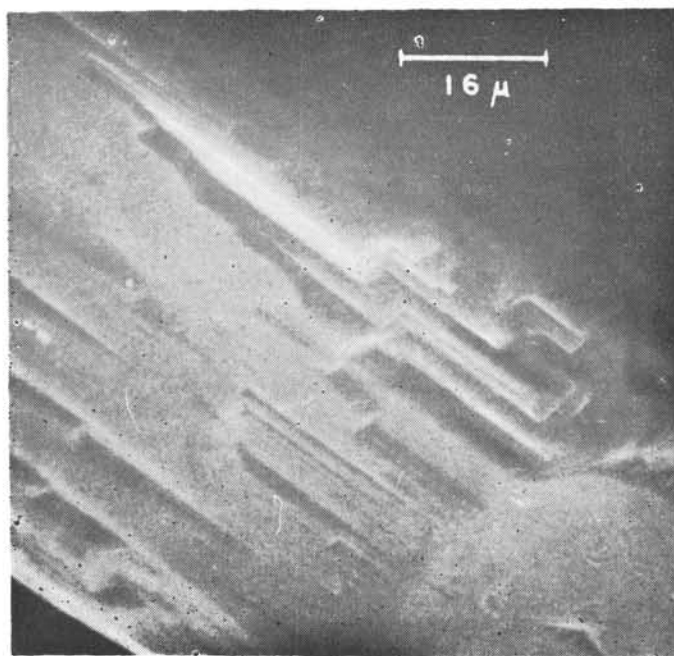


Fig. 1 - Local da amostragem dos diamantes portadores das inclusões de rutílio.

ESTUDO CRISTALOQUÍMICO DE RUTÍLIOS INCLUSOS EM DIAMANTES NATURAIS



Micrografia eletrônica 1 - Rutílio incluído em diamantes do Brasil exibindo hábito prismático com acentuado alongamento segundo o eixo cristalográfico c. Aumento 100 x.



Micrografia eletrônica 2 - Microestruturas presentes nas faces prismáticas da inclusão de rutílio destacando-se planos de crescimento e algumas depressões triangulares produzidas por dissolução. Aumento 1.200 x.

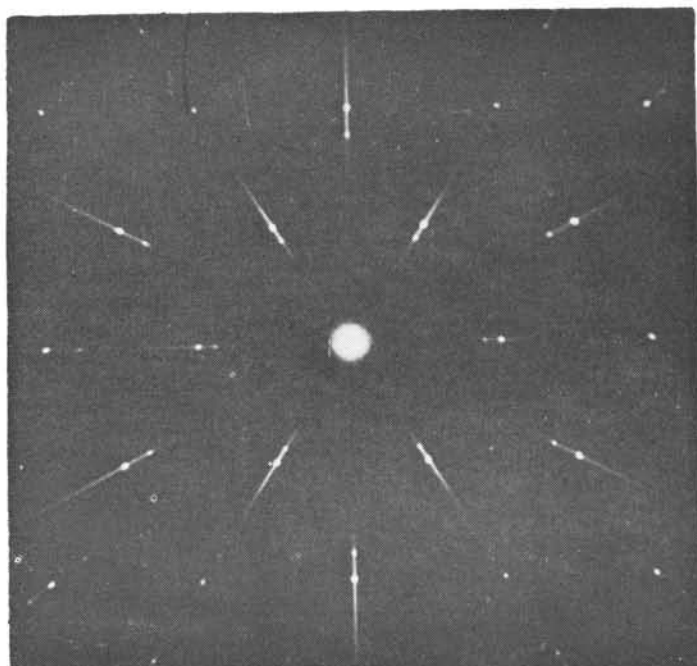


Fig. 2 - Diagrama de precessão de uma das inclusões de rutilo obtido com o feixe de raios X incidindo perpendicularmente à face (100) da inclusão. Radição branca de molibdênio, 1/2 hora de exposição.

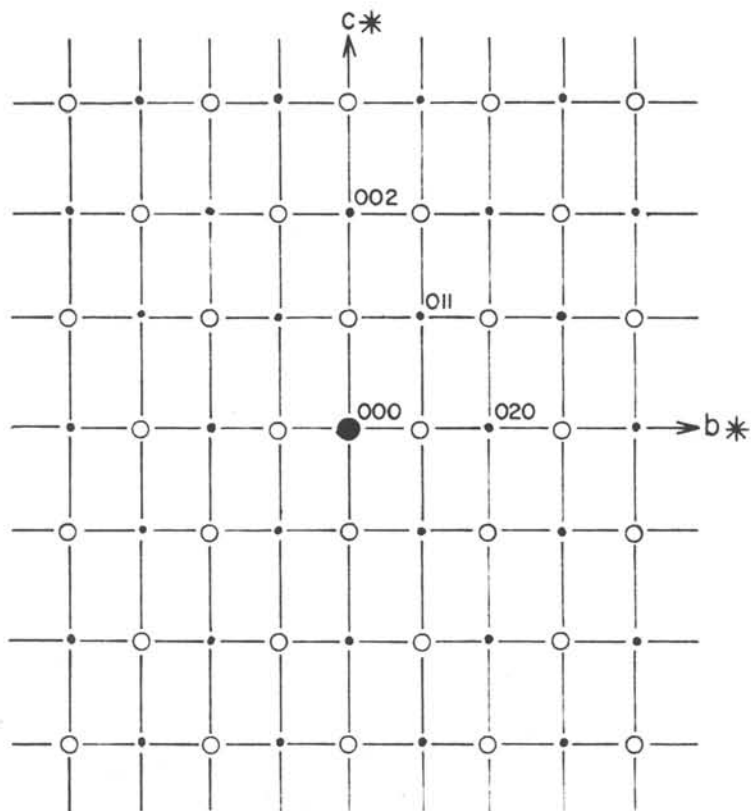


Fig. 3 - Retículo recíproco, conforme diagrama de precessão da figura 2, a partir do qual foram calculados os valores de  $a_0 = 4,58 \text{ \AA}$  e  $c_0 = 2,95 \text{ \AA}$ .

previamente selecionados mediante exame à lupa binocular utilizando-se aumentos de 10 a 20 vezes, e, posteriormente, submetidos a tratamentos de limpeza com ácidos fortes.

Esses cuidados permitiram eliminar todo tipo de material secundário já que as inclusões realmente singenéticas permanecem protegidas pelo diamante hospedeiro. Um dispositivo especial capaz de fragmentar os diamantes permitiu isolar todas as inclusões sem causar nenhum dano nas suas respectivas composições químicas. A seguir, as inclusões foram identificadas simultaneamente por meio de análises químicas qualitativas por raios X dispersivos, executadas em microscópio eletrônico de varredura marca Jeol, e por diagramas de precessão. A composição química quantitativa foi obtida em uma microsonda eletrônica semi-automática MAC-500 no Departamento de Geociências da Universidade Purdue, Estados Unidos da América. As correções analíticas referentes à absorção, fluorescência e número atômico foram efetuadas utilizando-se os programas de Boyd et al. (1969) e Hadidiacos et al. (1971).

## CRISTALOGRAFIA

As duas inclusões de rutílios são muito semelhantes, exibindo ambas, cor castanha avermelhada intensa, transparência moderada, idiomorfismo perfeito e dimensões avantajadas em relação às demais inclusões do diamante (Svisero, 1978). Uma das inclusões está ilustrada na micrografia eletrônica 1, sendo evidente o hábito prismático típico e o acentuado alongamento segundo o eixo cristalográfico *c*. Observa-se que o cristal é constituído por dois prismas tetragonais bem desenvolvidos, terminados em uma das extremidades por faces de bipirâmide tetragonal. Algumas microestruturas observadas sobre as faces prismáticas (Micrografia eletrônica 2), mostram padrão regular concordante com a simetria pontual do rutílio 4/*mmm*.

É fato bem conhecido que o  $TiO_2$  se apresenta na natureza sob a forma de três polimorfos distintos, respectivamente rutílio, anatásio e brookita (Deer et al., 1967). Nessas condições, a análise química não é suficiente para caracterizar qualquer uma das três fases tornando-se necessário o recurso de outra técnica física para completar a identificação. Tendo em conta as dimensões exíguas das inclusões, recorreremos à difração de raios X, e por meio de diagramas de precessão, foi possível determinar com segurança que o polimorfo associado ao diamante é o rutílio.

A figura 2 é o diagrama de precessão de uma das inclusões estudadas (DPS-16a). O retículo recíproco, construído a partir da referida fotografia está esquematizado na figura 3. De posse desses elementos, foi possível determinar os parâmetros da cela unitária  $a_0 = 4,59 \text{ \AA}$  e  $c_0 = 2,95 \text{ \AA}$ , confirmando que as inclusões analisadas são de fato rutílio.

Tendo em vista as constantes das celas unitárias do diamante ( $a_0 = 3,57 \text{ \AA}$ ) e do rutílio ( $a_0 = 4,59 \text{ \AA}$  e  $c_0 = 2,95 \text{ \AA}$ ), Camargo e Svisero (1979) verificaram que as inclusões de rutílio podem constituir intercrescimentos orientados em relação aos diamantes hospedeiros. Esse fato está bem evidenciado pela figura 4 que reúne a projeção dos retículos cristalinos do diamante e do rutílio, observando-se um ajuste geométrico quase perfeito entre o plano (111) do diamante e o plano (100) do rutílio. A tabela 1 mostra que o desvio resultante das translações ao longo das direções  $[11\bar{2}]$  do diamante e  $[001]$  do rutílio é de apenas 1%; entre as direções  $[1\bar{1}0]$  do diamante e  $[010]$  do rutílio o desvio é da ordem de 10% situando-se dentro dos limites tolerados para epitaxia.

Na realidade, casos de epitaxia entre o diamante e suas inclusões singenéticas são relativamente comuns. Mitchell e Giardini (1953), Futergendler e Frank-Kamentsky (1961), Harris (1966) e Harris (1972) discutiram diversos casos de crescimentos epitáxicos de olivina, granada, cromioespinélio e sulfetos com diamantes. Em todos esses exemplos, o plano de epitaxia (interface) do diamante é sempre (111), tal como no caso do rutílio.

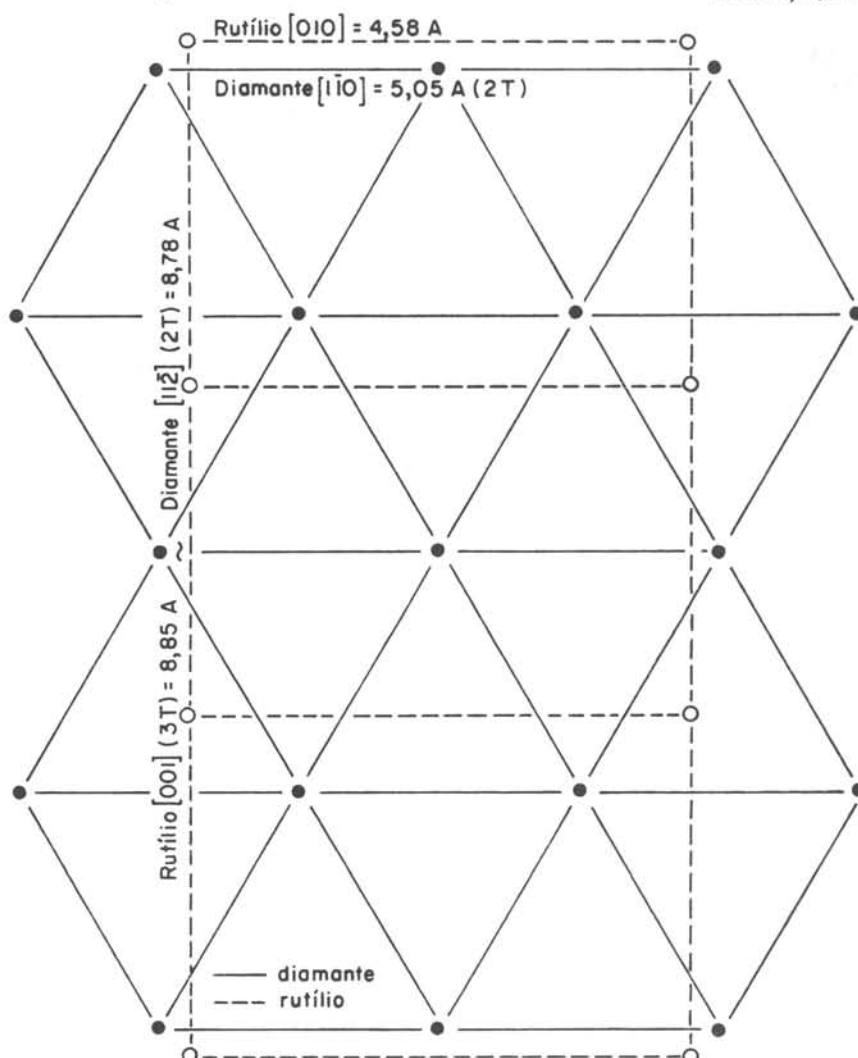


Fig. 4 - Plano reticular (100) do rutílio superposto ao plano reticular (111) do diamante.

TABELA 1 – RELAÇÕES EPITÁXICAS DIAMANTE–RUTÍLIO

	Diamante	Rutílio
Interface	(111)	(100)
Direção 1	$  \bar{1}0 $	$ 010 $
Períodos de identidade	5,05 Å = 2T $  \bar{1}0 $	4,58 Å = 1T $ 010 $
Direção 2	$  1\bar{2} $	[001]
Períodos de identidade	8,78 Å = 2T $  1\bar{2} $	8,85 Å = 3T $ 001 $
Desvio 1	0,47 Å ~ 10%	—
Desvio 2	0,07 Å ~ 1%	—
Ângulo 1 $\wedge$ 2	90°	90°

## COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ORIGEM

A tabela 2 apresenta dados químicos de dois cristais de rutílios incluídos em diamantes do Brasil. Observa-se que, as duas amostras são próximas da estequiometria química sendo constituídas essencialmente por  $TiO_2$  cujos teores variam entre 99,6% a 99,8%. Os elementos subordinados perfazem menos de 0,8% em peso e incluem Si, Al, Cr, Fe, Mg, Ca e Mn.

A natureza eclogítica das inclusões de rutílio foi estabelecida pela primeira vez por Gurney et al. (1969) ao identificarem esse mineral em diamantes associados a xenólitos de eclogitos provenientes do kimberlito Finsch.

TABELA 2  
COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE RUTÍLIOS  
INCLUSÕES EM DIAMANTES (\*)

	DPS-16a	DPS-18a
SiO <sub>2</sub>	0,09	0,06
TiO <sub>2</sub>	99,64	99,80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,27	0,30
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,11	0,16
FeO	0,24	0,26
MgO	0,06	0,02
CaO	< 0,01	< 0,01
MnO	< 0,01	< 0,01
Total	100,41	100,60

Número de cátions (x1.000) baseado em 2 átomos de oxigênio

Si	1	} 1003	1	} 1005
Ti	993		993	
Al	4		5	
Cr	1		2	
Fe	3		4	
Mg	1		0	
Ca	0		0	
Mn	0		0	

\* Reproduzido de Meyer e Svisero (1975) e Svisero (1978).

África do Sul. Esse kimberlito adquiriu notoriedade nos últimos anos em virtude dos

seus diamantes conterem clinopiroxênios em quantidade maior do que todos os demais locais de ocorrência de diamantes conhecidos.

A figura 5 compara os conteúdos de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e FeO (ferro total) dos rutílios identificados nos diamantes brasileiros com rutílios de origem diversas. A referida figura inclui intercrescimentos cristalinos entre o diamante e o rutílio (Sobolev et al. 1972; Sobolev, 1974), e rutílios constituintes de materiais kimberlíticos diversos incluindo xenólitos de peridotitos (Cox et al. 1973; Harte e Gurney, 1975; Elthon e Ridley, 1977) e xenólitos de eclogitos associados a kimberlitos (Smith e Dawson, 1975). Tanto os rutílios associados a diamante quanto os rutílios de xenólitos de eclogito, caracterizam-se por conterem teores variáveis de ferro ao lado de valores quase desprezíveis de crômio. Dessa forma, eles se diferenciam facilmente dos rutílios de xenólitos ultramáficos cujos teores de crômio, além de variáveis, podem alcançar quase 8,0% de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Com base nas características químicas acima discutidas, conclui-se, portanto, que os rutílios identificados nos diamantes brasileiros, a exemplo das demais ocorrências citadas na literatura referentes a diamantes da África e Sibéria, são de natureza eclogítica. A presença de diamantes em xenólitos de eclogitos constitui um evento raro mas de grande importância genética, e mostra que as condições físico-químicas de formação do diamante não são restritas à matriz kimberlítica propriamente dita; tais condições existem também nos xenólitos de eclogito associados a kimberlitos, e talvez em outras associações desconhecidas no momento.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o Prof. Dr. Henry O.A. Meyer da Universidade Purdue, Estados Unidos da América pelo auxílio prestado durante as análises químicas; à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro, e o Prof. Nabor Ricardo Rüegg do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo que gentilmente leu o manuscrito.

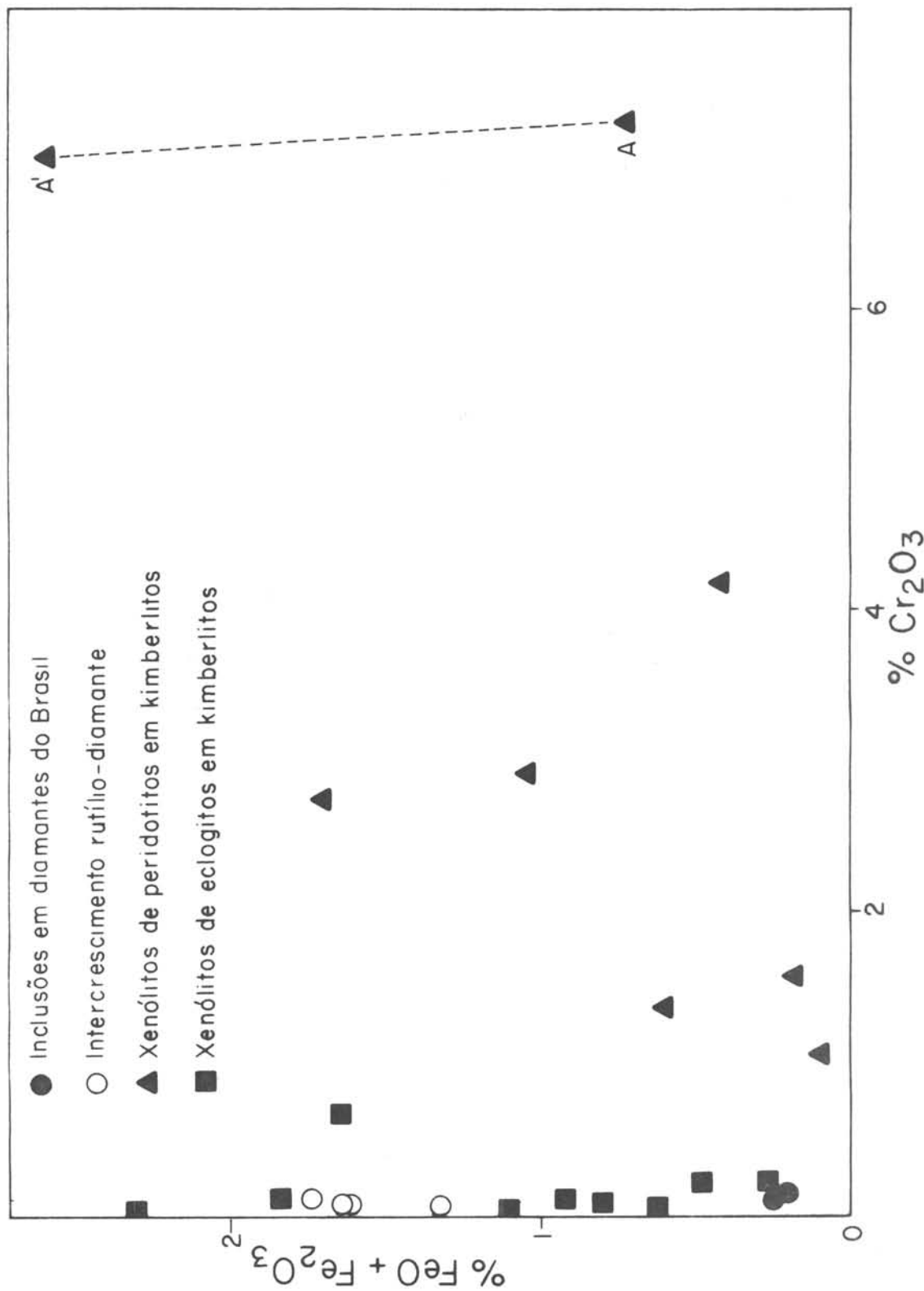


Fig. 5 - Variação dos teores de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e FeO (ferro total) de rutilios incluídos em diamantes do Brasil comparados com intercrescimentos cristalinios rutilio-diamante, e com rutilios constituintes de xenólitos de peridotitos e eclogitos de natureza kimberlítica. Os pontos A e A' indicam, respectivamente, a composição química no núcleo e na borda de um rutilio constituinte de herzolito proveniente do kimberlito Bulfontein, África do Sul. As duas inclusões associadas a diamantes brasileiros são desprovidas de crômio, projetam-se dentro do campo definido pelos rutilios de natureza eclogítica, e dessa forma, diferenciam-se dos demais rutilios de natureza peridotítica cujos teores de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> podem alcançar até 8,0% em peso. Dados comparativos extraídos de Sobolev et al. (1971), Cox et al. (1973) Sabolev (1974), Harte e Gurney (1975), Smith e Dawson (1975), Elthon e Ridley (1977).



## ESTUDO CRISTALOQUÍMICO DE RUTÍLIOS INCLUSOS EM DIAMANTES NATURAIS

### BIBLIOGRAFIA

- BOYD, F.R.; L.W. e CHAYES F. - 1969 - Computer reduction of electron probe data. Annual Rep. Dir. Geophys. Labor., Carnegie Institution Wash., Yearbook 68, pp. 210-215.
- CAMARGO, W.G.R e SVISERO, D.P. - 1979 - Epitaxia de rutílio em cristais de diamantes do Brasil, Bol. Res. 31a. Reunião da SPBC, pp. 466, Fortaleza, Ceará. Rutile epitaxy in Brazilian diamonds 12a. Reunião da IMA, Paris, França, (1980).
- COX, K.G.; GURNEY, J.J e HARTE, B. - 1973 - Xenoliths from the Matsoku Pipe. In: Lesotho Kimberlites pp. 76-100, Editado por P.H. Nixon, Lesotho Nat. Dev. Corp., Maseru.
- DEER, W.A.; HOWIE, R.A. e ZUSSMAN, J. - 1967 - Rock-Forming Minerals, vol. 5, 371 pp. Wiley & Sons, New York.
- ELTHON, D. e RIDLEY, W.I. - 1977 - Mineral Chemistry of the Premier Kimberlite. Abstracts 2nd. International Conference on Kimberlites, pp. 101-103, Santa Fé, U.S.A.
- FUTERGENDLER, S.I. e FRANK-KAMENSKY, V.A. - 1961 - Inclusões orientadas de olivina, granada e cromioespinélio em diamante. Zap. Vses. Min. Obshch. 90, 230-236 (Em russo).
- GURNEY, J.J.; SIEBERT, J.C. e WITFIELD, G.G. - 1969 - A diamondiferous eclogite from the Roberts Victor Mine. Geol. Soc. South Africa, Special Publication n. 2, pp. 351-357.
- GURNEY, J.J.; HARRIS, J.W. e RICKARD, R.S. - 1979 - Silicate and oxide inclusions in diamonds from the Finsch Kimberlite Pipe, Proc. Second Int. Kimberlite Conference, vol. 1, pp. 1-15. Editado por F.R. Boyd e H.O.A. Meyer, Amer. Geoph. Union, Washington.
- HADIDIACOS, C.G.; FINGER, L.W. e BOYD, F.R. - 1971 - Computer reduction of electron probe data. Annual Rep. Dir. Geophys. Lab., Carnegie Inst. Wash., Yearbook 70, pp. 294.
- HARRIS, J.W. - 1966 - The relative orientation of solid mineral inclusions in diamond. Proc. 5th General Meeting International Mineralogical Association, pp. 163-168, Sidney, Australia.
- HARRIS, J.W. - 1968 - The recognition of diamond inclusions. Pt. 1: Syngenetic mineral inclusions. Pt. 2: Epigenetic mineral inclusions. Ind. Diam. Rev. pp. 402-410 e 458-461.
- HARRIS, J.W. - 1972 - Black material on mineral inclusions and in internal fracture planes in diamond. Contrib. Miner. Petrol. 35, 22-33.
- HARTE, B e GURNEY, J.J. - 1975 - Ore mineral and phlogopite mineralization within ultramafic nodules from the Matsoku Kimberlite Pipe, Lesotho. Carnegie Inst. Wash., Annual Rep. Dir. Geophys. Lab., Yearbook 74, pp. 528-536.
- MEYER, H.O.A. e BOYD, F.R. - 1968 - Mineral inclusions in diamond. Annual Report. Dir. Geophys. Lab., Carnegie Inst. Wash., Yearbook 67, pp. 130-135.
- MEYER, H.O.A. e SVISERO, D.P. - 1975 - Mineral inclusions in Brazilian diamonds. Physics and Chemistry of Earth, vol. 9, pp. 785-795, Pergamon Press, New York. Editado por L. Ahrens, J.B. Dawson, A.R. Duncan e A.J. Erlank.
- MEYER, H.O.A. e TASAI, H.M. - 1976 - The nature and significance of mineral inclusions in natural diamond: A Review. Miner. Sci. Eng., vol. 8, pp. 242-261.
- MITCHELL, R.H. e GIARDINI, A.A. - 1953 - Oriented olivine inclusions in diamond. Amer. Mineral. 38, 136-138.
- PRINZ, M.; MANSON, D.V.; HLARA, P.E. e KEIL, K. - 1975 - Inclusions in diamond: garnet lherzolite and eclogite assemblages. Physics and Chemistry of Earth, vol. 9, pp. 797-815, Pergamon Press, New York. Editado por L. Ahrens, J.B. Dawson, A.R. Duncan e A. J. Erlank.

- SMITH, J.V., DAWSON, J.B. - 1975 - Chemistry of Ti-poor Spinels, Ilmenites and Rutilites from Peridotite and Eclogite Xenoliths. *Physics and Chemistry of Earth*, vol. 9, pp. 309-322, Pergamon Press, New York. Editado por L. Ahrens, J.B. Dawson, A.R. Duncam e A.J. Erlank.
- SOBOLEV, N.V. - 1974 - As inclusões profundas dos kimberlitos e o problema da composição do manto superior. Editora Nauka, Divisão Siberiana, Novosibirsk, 264 pp. (em russo).
- SOBOLEV, V.S.; SOBOLEV, N.V. e LAVRENT'YEV, YU.G. - 1972 - Inclusões em diamantes de eclogitos diamantíferos, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, vol. 207, pp. 164-167 (em russo).
- SVISERO, D.P. - 1977 - Inclusões de rutilo em diamantes: Cristaloquímica e origem. 7a. Reunião da Soc. Bras. Cristalografia. *Bol. Res. pp. 27*, São Carlos, SP.
- SVISERO, D.P. - 1978 - Composição química, origem e significado geológico de inclusões minerais de diamantes do Brasil. Tese de Livre Docência apresentada ao Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, 165 pp.