Caracterização de epidoto de alterações hidrotermais por meio de Espectroscopia micro-Raman

Palavras-Chave: EPIDOTO, RAMAN, ALTERAÇÃO HIDROTERMAL

Autores:

GABRIEL HENRIQUE FERNANDES DA SILVA, IG – UNICAMP

Dr(º). DAILTO DA SILVA (orientador), IG – UNICAMP

Prof(ª). Dr(ª). Maria José Maluf de Mesquita (coorientadora), IG – UNICAMP

Tatiana César (coorientadora), IG – UNICAMP

INTRODUÇÃO:

Os minerais do grupo do epidoto ocorrem em rochas metamórficas das fácies xisto-verde a anfibolito, bem como em ambientes ígneos e hidrotermais, sendo estáveis numa ampla faixa de pressão e temperatura (Franz e Liebscher, 2004; Nagashima e Mihailova, 2023). O grupo é composto por membros monoclínicos (epidoto, clinozoisita, piemontita, allanita) e ortorrômbicos (zoisita), com fórmula geral $A_2M_3Z_3(O,OH,F)_{12}$, em que A é usualmente Ca (podendo incluir terras raras), M é ocupado por Al, Fe^{3+} ou Mn^{3+}, e Z por Si (Deer et al., 2013). A estrutura inclui cadeias de octaedros ao longo do eixo y ligadas a tetraedros de SiO_4 e Si_2O_7, com cátions maiores alojados em cavidades anionicamente coordenadas.

A espectroscopia Raman, baseada no espalhamento inelástico da luz monocromática, permite a identificação de modos vibracionais internos e externos em minerais, possibilitando análises de variações composicionais e estruturais (Porto, 1967; Liu et al., 1990; Hofmeister & Chopelas, 1991; Silva, 2002). Makreski et al. (2007) identificaram 23 modos ativos em epidotos, com picos principais entre 150–1200 cm^{-1} (Varlamov et al., 2019) e 3200–3600 cm^{-1} (Nagashima et al., 2021), ainda que sobreposições espectrais limitem a resolução. Limonta et al. (2022) destacaram picos intensos entre 400–420, 570, 910, 1080 e 3350–3390 cm^{-1}, associados a vibrações específicas de Ca–O, Fe–O, Al–O, Si–O–Si e OH, sendo que a valência do OH pode se deslocar com a variação de Fe (Langer & Raith, 1974).

Este trabalho teve como objetivo investigar a resposta espectral de cristais de epidoto por meio de espectroscopia micro-Raman, com ênfase na relação entre os deslocamentos dos picos vibracionais e o teor de ferro nos minerais. As amostras analisadas provêm da porção leste da Província Mineral de Alta Floresta (PMAF), no norte do Mato Grosso, um segmento Arqueano–Paleoproterozoico do Cráton Amazônico (Tassinari e Macambira, 1999; Santos et al., 2000).

METODOLOGIA:

As lâminas delgadas polidas utilizadas foram previamente preparadas já possuem descrição petrográfica e dados de química mineral, permitindo o foco direto na aquisição e interpretação dos espectros Raman. As

análises foram realizadas nos Laboratórios de Espectroscopia micro-Raman e de Microtermometria e Microscopia de Pesquisa do IG-Unicamp, coordenados pelos orientadores deste projeto.

a. Aquisição de espectros

A aquisição foi feita no equipamento espectrômetro micro-Raman da Horiba (*Jobin-Yvon/Instruments S.A.*), modelo T64000, com 3 grades de difração e fonte de excitação linhas 488.0 nm (azul) e 514.5 nm (verde) fornecidas por laser de Ar+ da Coherent, do Laboratório de Espectroscopia micro-Raman do IG-Unicamp. As frequências são detectadas por uma CCD (dispositivo de carga acoplada) de Si (Li), bidimensional (1024 x 256 píxel), utilizada como detector multicanal para coletar o espalhamento Raman, utilizando-se de um microscópio ótico com objetiva de 100x, com um spot de 3 µm. Por se tratar de uma técnica não-destrutiva, as análises foram realizadas diretamente nas lâminas delgadas polidas.

Foram adquiridos espectros Raman de onze cristais em três lâminas delgadas, previamente caracterizados por MEV-EDS na pesquisa de mestrado de Tatiana Cezar, permitindo a aquisição espectral exatamente nos mesmos grãos com composição química conhecida. A calibração do espectrômetro foi realizada com padrões de poliestireno (1001,4 cm^{-1}) e silício (520,5 cm^{-1}).

b. Processamento e tratamento espectral

Os dados espectrais obtidos por meio do *software LabSpec 6* foram processados no *software Origin®*, versão 8.1, utilizando a ferramenta *Multi-peak Fit* com função de ajuste Gaussiana/Lorentziana, que permitiu a determinação precisa dos valores centrais dos picos. Os valores obtidos, dos cristais da lâmina delgada, após o ajuste foram organizados e sistematizados na Tabela 1, a fim de permitir a análise comparativa entre os diferentes espectros.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

As análises espectroscópicas micro-Raman realizadas nos cristais de epidoto tiveram como objetivo primário verificar a relação entre a composição química, previamente determinada por MEV-EDS, e a resposta vibracional do mineral (Figura 1). O foco foi testar a correlação linear descrita por estudos recentes (LIMONTA et al., 2022; NAGASHIMA; MIHAILOVA, 2023), nos quais o aumento do teor de Fe^{3+} promove um deslocamento sistemático de picos específicos para menores números de onda. Buscou-se, inclusive, aplicar o modelo de quantificação proposto por Nagashima e Mihailova (2023), que utiliza o pico próximo a 570 cm^{-1} como o mais confiável para a estimativa do ferro por meio da equação $\omega_{570} = 577.1 - 12.7x$, sendo o pico em ~600 cm^{-1} ($\omega_{600} = 611.6 - 13.8x$) também utilizado de forma auxiliar. Nestas equações, ω representa o número de onda (em cm^{-1}) e x é o teor de Fe^{3+} expresso em átomos por fórmula unitária (apfu).

Ao ordenar os espectros obtidos em função do teor de ferro crescente, não foi observada a tendência de regressão clara descrita na literatura. Consequentemente, a aplicação das equações de Nagashima e Mihailova (2023) resultou em valores de Fe^{3+} (apfu) inconsistentes e sem correlação direta com os dados químicos de referência (Tabela 1), indicando que o modelo, em sua forma ideal, não se ajusta perfeitamente aos epidotos da Província Mineral de Alta Floresta (PMAF). Esta divergência, contudo, é em si um resultado relevante e aponta para a complexidade geológica e química das amostras analisadas.

A explicação para tal comportamento pode ser atribuída a uma combinação de fatores. Primeiramente, o próprio método de quantificação possui limitações documentadas. Nagashima e Mihailova (2023) demonstram que a presença de outros cátions trivalentes, como o cromo (Cr^{3+}), em teores acima de 0,16 apfu, interfere na análise, levando a uma superestimação do ferro. Os autores também apontam que o efeito do manganês (Mn^{3+}), um substituinte comum, ainda não foi sistematicamente estudado e representa uma fonte de incerteza. A

ausência de detecção desses elementos pelo MEV-EDS não exclui suas presenças em concentrações suficientes para causar interferência espectral. Além dessas interferências químicas, fatores analíticos como a orientação cristalográfica do grão em relação ao feixe de laser devem ser considerados, pois, embora o pico em ~570 cm^{-1} seja robusto, Nagashima e Mihailova (2023) alertam que as intensidades relativas dos picos Raman são fortemente dependentes da orientação, o que pode complexificar a interpretação espectral geral.

Outro ponto importante a ser considerado é a heterogeneidade química em escala micrométrica dos cristais de epidoto, um fenômeno conhecido como zonamento. Conforme descrito por Belkin e De Vivo (2023) para epidotos hidrotermais, é comum a formação de padrões de zonamento complexos, com gradientes composicionais abruptos entre zonas ricas em ferro (epidoto) e zonas ricas em alumínio (clinozoisita). Essas feições são o resultado de rápidas flutuações na composição do fluido hidrotermal e nas condições físico-químicas. Considerando que o feixe de laser do espectrômetro Raman possui um diâmetro micrométrico, é possível que as análises tenham atingido áreas de transição entre zonas ou com microinclusões, registrando assinaturas espectrais mistas. Essa sobreposição de sinais de domínios com diferentes teores de ferro diluiria ou mascararia a tendência de deslocamento esperada para um cristal quimicamente homogêneo.

Pontos	MEV-EDS Fe apfu	Picos medidos	Fe apfu ω_{570}	Picos medidos	Fe apfu ω_{600}
LAM3-EP01.3	0,85	567,33	0,76	601,64	0,72
LAM2-EP03.4.	0,78	565,55	0,90	599,24	0,89
LAM3-EP08.5	0,76	567,33	0,76	601,64	0,72
LAM4-EP04.2	0,75	567,33	0,76	601,02	0,76
LAM3-EP03.1	0,75	567,95	0,72	601,02	0,76
LAM3-EP02.1	0,68	566,7	0,81	600,39	0,81
LAM3-EP03.3	0,67	567,33	0,76	601,02	0,767
LAM4-EP06.2	0,63	567,95	0,72	601,64	0,72
LAM4-EP07.1	0,55	566,7	0,81	601,64	0,72
LAM2-EP05.3	0,54	565,55	0,90	599,24	0,89
LAM2-EP04.2	0,51	566,18	0,85	600,43	0,80

Tabela 1: Posição dos picos Raman diagnósticos (ω_{570} e ω_{600}) e teor de Fe^{3+} (apfu) estimado para os pontos analisados nos epidotos, com base nas equações de quantificação de Nagashima e Mihailova (2023).

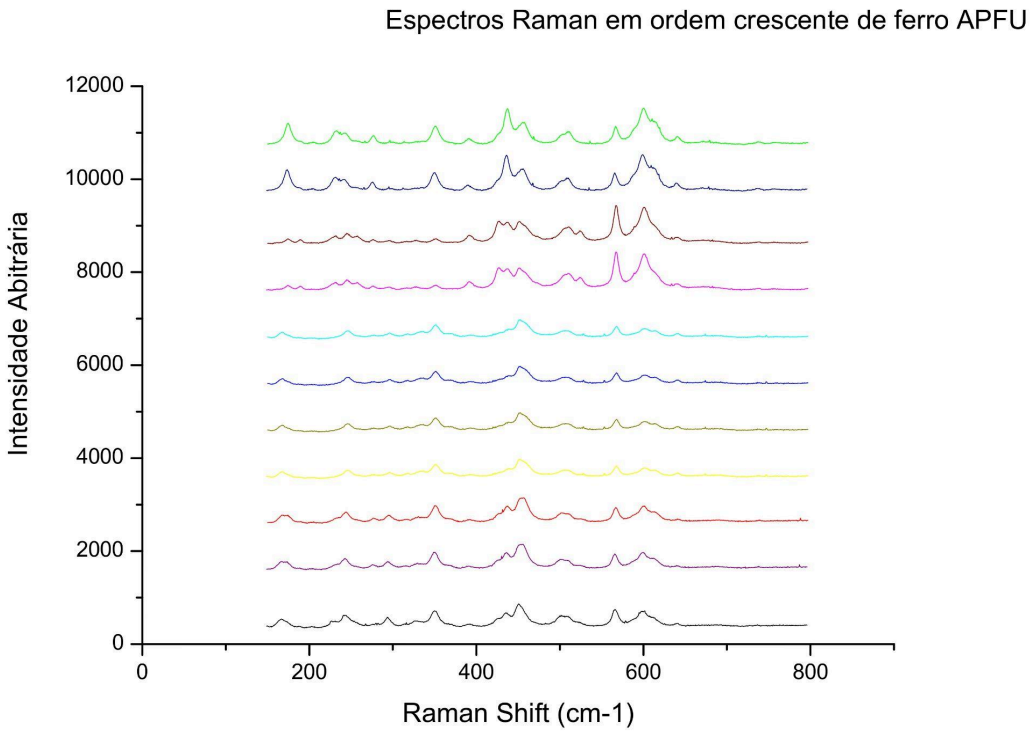

Figura 1: Espectros dos cristais analisados. Está na mesma ordem da **Tabela 1**.

CONCLUSÕES:

A aplicação da espectroscopia micro-Raman aos epidotos das alterações propilíticas da Província Mineral de Alta Floresta (PMAF) permitiu avaliar o potencial dessa técnica na caracterização mineralógica e composicional de forma não destrutiva e rápida. Os espectros obtidos nos pontos previamente analisados por MEV-EDS foram organizados em ordem crescente de teor de ferro e analisados quanto ao deslocamento dos picos próximos a 570 e 600 cm^{-1}, conforme o modelo proposto por Nagashima e Mihailova (2023). Entretanto, não foi observada a tendência de regressão linear para menores números de onda com o aumento do teor de Fe^{3+}, como relatado também por Limonta et al. (2022), o que resultou em estimativas de ferro em apfu inconsistentes quando comparadas aos dados químicos obtidos por MEV-EDS.

A causa mais provável para essa ausência de correlação está na presença de elementos-traço, como Cr^{3+} e possivelmente Mn^{3+}, em concentrações abaixo do limite de detecção do EDS, mas suficientemente altas para influenciar o comportamento vibracional da estrutura cristalina, deslocando ou modificando os modos Raman de interesse. Esse efeito é reconhecido por Nagashima e Mihailova (2023) como fator de interferência, particularmente quando o Cr^{3+} excede 0,16 apfu, podendo levar à superestimação do ferro. Embora o zonamento químico em escala micrométrica, descrito por Belkin e De Vivo (2023) para epidotos hidrotermais, não tenha sido comprovado nas amostras estudadas, ele permanece como hipótese adicional, visto que gradientes abruptos entre zonas Fe-ricas e Al-ricas poderiam gerar assinaturas espectrais mistas em análises pontuais.

Diante desses resultados, conclui-se que a ferramenta de quantificação proposta por Nagashima e Mihailova pode ser útil para estimar teores de Fe^{3+} em apfu, mas apenas quando aplicada de forma integrada a outras técnicas de análise química de maior resolução e precisão, como MEV-EDS de alta resolução, microssonda eletrônica (WDS) e ICP, garantindo controle da composição e identificação de possíveis elementos interferentes.

Assim, a espectroscopia micro-Raman demonstrou grande valor como ferramenta qualitativa para caracterização mineral e identificação de variações composicionais nos epidotos da PMAF, confirmando seu potencial como vetor prospectivo. Contudo, sua aplicação quantitativa requer protocolos analíticos mais abrangentes e estudos adicionais que permitam isolar e compreender o impacto dos elementos-traço e de possíveis variações texturais sobre a resposta espectral.

BIBLIOGRAFIA:

Ballantyne, G.H., 1981, **Chemical and mineralogical variations in propylitic zones surrounding porphyry copper deposits**: Ph.D. thesis, Salt Lake City, Utah, University of Utah, 208 p.

Deer, W. A., Howie, R. A., and Zussman, J. (2013). **Rock-forming minerals**. IB (Second edition), Disilicates and ring silicates, Geol. Soc. Pub. House. UK.

Franz, G. and Liebscher, A. (2004). **Physical and chemical properties of the epidote minerals – An Introduction** –, in: Epidotes, edited by: Liebscher, A. and Franz, G., Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Washington DC, Miner. Soc. Amer., 56, 1–82, https://doi.org/10.2138/gsrmg.56.1.1.

Hofmeister AM, Chopelas A (1991). **Vibrational spectroscopy of end-member silicate garnets.** Phys Chem Minerals 17: 503-526.

Langer K, Raith M (1974) **Infrared spectra of Al-Fe** (III)-epidotes and zoisites, Ca2(Al1-pFe3+p)Al2O(OH)[Si2O7][SiO4]. Am Miner 59:1249–1258.

LIMONTA, M.; ANDÒ, S.; BERSANI, D.; GARZANTI, E. **Discrimination of clinozoisite-epidote series by Raman spectroscopy: An application to Bengal Fan Turbidites** (IODP Expedition 354), Geoscience, 12, 442, https://doi.org/10.3390/geosciences12120442, 2022.

Makreski, P.; Jovanovski, G.; Kaitner, B.; Gajovi´c, A.; Biljan, T. **Minerals from Macedonia**. Vib. Spectrosc. 2007, 1, 162–170.

Mesquita, M. J., Gomes, M. E. B., Moreira, I. C., Paes, R. A. S., Martins, H. E. S., Matos, J. H., Ruggiero, A., Primo, G., Ducart, D. F., Poggi, L., Pimenta, V., Laurentis, L. Z., Kunifoshita, A. M. U. 2022. **Paleoproterozoic gold deposits at Alta Floresta Mineral Province, Brazil: two overprinted mineralizing events?** *Geological Society, London, Special Publications*, 516.

Momma, K. and Izumi, F.: **VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data**, J. Appl. Cryst., 44, 1257–1276, https://doi.org/10.1107/S0021889811038970, 2011.

Nagashima, M.; Armbruster, T.; Nishio-Hamane, D.; Mihailova, B. **The structural state of Finnish Cr-and V-bearing clinozoisite: Insights from Raman spectroscopy**. Phys. Chem. Miner. 2021, 48, 1–14.

NAGASHIMA, M.; MIHAILOVA, B. **Optimal Raman-scattering signal for estimating the Fe^{3+} content on the clinozoisite– epidote join**, Eur. J. Mineral., 35, 267–283, https://doi.org/10.5194/ejm-35-267-2023, 2023.

PORTO, S. P. S.; SCOTT, J. F. **Raman spectra of CaWO4, SrWO4, CaMoO4 and SrMoO4**, Phys. Rev., 157, 716–717, https://doi.org/10.1103/PhysRev.157.716, 1967.

SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia raman e no infravermelho.** São Paulo: Editora UNESP, 1996. ISBN 85-7139-111-4

Santos, J.O.S., Hartmann, L.A., Gaudette, H.E., Groves, D.I., McNaugthon, N.J.,Fletcher, L.R.A., (2000). **New understanting of the Provinces of Amazon Craton based on Integration of Field Mapping and U–Pb and Sm–Nd geochronology**. Gondwana Research 3 (4), 453–488.

Sillitoe, R.H., 2010, **Porphyry copper systems**: Economic Geology, v. 105, p. 3–41.

Tassinari, C. C. G., & Macambira, J. B. (1999). **Geochronological provinces of the Amazonian Craton.** *Episodes*, *22*(3), 174-182. doi:10.18814/epiiugs/1999/v22i3/004.