



Universidade de Brasília (UnB)

Instituto de Geociências (IG)

Programa de Pós-Graduação em Geociências Aplicadas e Geodinâmica (PPGGAG)

Laboratório de Propriedades Físicas das Rochas (LPFR)

Área de Concentração: Geofísica

Dissertação de Mestrado N° 233

ANÁLISE INTEGRADA DE INCLUSÕES EM DIAMANTES COM MICROTOMOGRÁFIA COMPUTADORIZADA E TÉCNICAS COMPLEMENTARES

CATHARINA CAIXETA KAZMIRCZAK

Orientadora:

Adriana Chatack Carmelo (IG, UnB)

Coorientador:

Tiago Luis Reis Jalowitzki (IG, UnB)

Brasília, DF
2025

CATHARINA CAIXETA KAZMIRCZAK

ANÁLISE INTEGRADA DE INCLUSÕES EM DIAMANTES COM
MICROTOMOGRÁFIA COMPUTADORIZADA E TÉCNICAS
COMPLEMENTARES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geociências Aplicadas e Geodinâmica da Universidade de Brasília como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Geociências Aplicadas e Geodinâmica.

Área de concentração: Geofísica.

Banca examinadora:

Prof. Emérito Augusto C. Bittencourt Pires (IG/UnB)

Prof. Francisco Javier Rios (CDTN/CNEN)

Brasília, DF
2025

K23a

Kazmirczak, Catharina Caixeta

Análise integrada de inclusões em diamantes com Microtomografia Computadorizada e técnicas complementares / Catharina Caixeta Kazmirczak; orientador Adriana Chatack Carmelo; co-orientador Tiago Luis Reis Jalowitzki. -- Brasília, 2025.

69 p.

Dissertação (Mestrado em Geociências Aplicadas) -- Universidade de Brasília, 2025.

1. Microtomografia Computadorizada de Raios X (micro-CT) na caracterização de inclusões em diamantes. 2. Análise mineralógica de inclusões em diamantes por espectroscopia Raman, DRX, FRX e XANES. 3. Inclusões minerais em diamantes da Província Kimberlítica de Juína. I. Carmelo, Adriana Chatack, orient. II. Jalowitzki, Tiago Luis Reis, co-orient. III. Título.

“Uma vida não investigada não vale a pena ser vivida.”

– Sócrates.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela força e sabedoria concedidas ao longo desta jornada, e à minha família, pelo apoio incondicional e pela presença constante, que tornaram possível a conclusão deste trabalho.

À minha orientadora, professora Adriana Chatack Carmelo, pela orientação excepcional, marcada tanto pela excelência técnica quanto pela compreensão. Sou grata pelas discussões enriquecedoras, pelos comentários e pelas palavras de incentivo, que foram fundamentais para a continuidade e conclusão deste trabalho.

Ao meu coorientador, professor Tiago Luis Reis Jalowitzki, pela cessão das amostras, pela generosidade em compartilhar seu vasto conhecimento e pela disponibilidade em esclarecer todas as dúvidas. Sou grata pelo suporte nas análises laboratoriais, essencial para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao geólogo Renato Borges Bernardes, pela prestatividade constante e pelas discussões que enriqueceram este trabalho. À geóloga Fernanda Gervasoni, pela generosidade em ceder as amostras, pelas análises realizadas e por sua atenção e disponibilidade, que foram fundamentais para a interpretação dos resultados. À geóloga Carolina Michelin Camarda, pelo suporte na análise dos dados da amostra H07, pelo tratamento dos dados de microtomografia síncrotron e pelo auxílio na interpretação dos dados. Ao geólogo Daniel Grings Cedeño, pelo apoio fundamental nas análises de difratometria de raios X.

Ao Laboratório de Propriedades Físicas das Rochas (LPFR), do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília, pela realização das análises de microtomografia computadorizada de raios X. Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), pela realização das análises da amostra H07, fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho. Ao Laboratório de Espectroscopia Óptica (LEO), do Instituto de Física da Universidade de Brasília, pela realização das análises de espectroscopia Raman, e ao Prof. Sebastião William da Silva, pela orientação e suporte técnico durante as análises.

À Universidade de Brasília, ao Instituto de Geociências e ao Programa de Pós-Graduação em Geociências Aplicadas e Geodinâmica, pela oportunidade de desenvolver esta pesquisa em um ambiente que promove conhecimento e crescimento acadêmico.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Os diamantes desempenham um papel crucial na investigação das condições e processos do manto terrestre, pois preservam em seu interior inclusões minerais que fornecem informações sobre a composição química do manto e as condições de pressão e temperatura atuantes durante sua formação. Devido à raridade e à importância geológica dos diamantes, sempre que possível, é preferível utilizar técnicas não destrutivas que preservem sua integridade e garantam a reprodutibilidade das análises. Além disso, a escala micrométrica das inclusões apresenta desafios significativos para investigações detalhadas, tornando essencial a aplicação de métodos analíticos avançados para sua caracterização. Esta dissertação adota uma abordagem integrada para a caracterização mineralógica de inclusões em diamantes, combinando técnicas não destrutivas e de alta resolução, como microtomografia computadorizada de raios X (micro-CT), espectroscopia Raman, difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX) e espectroscopia XANES (*X-ray Absorption Near-edge Structure*). A micro-CT possibilitou um mapeamento tridimensional detalhado das inclusões, enquanto as análises por Raman, DRX, FRX e XANES forneceram informações complementares sobre sua composição química, mineralogia e distribuição de ferro. Além disso, este trabalho avaliou os parâmetros de aquisição na micro-CT de laboratório, investigando estratégias para minimizar artefatos e otimizar a qualidade das projeções. Adicionalmente, foi realizada uma comparação entre micro-CT de fonte laboratorial e de fonte síncrotron na análise de uma mesma amostra, visando identificar os parâmetros que melhor aproximam a qualidade dos resultados laboratoriais àqueles obtidos no síncrotron. Os detalhes dessa análise foram abordados separadamente em um artigo relacionado a este trabalho. A integração das técnicas analíticas empregadas confirmou a presença de magnetita (Fe_3O_4) e revelou indícios que sugerem a possível ocorrência de hematita (Fe_2O_3), magnesioferrita (MgFe_2O_4), maohokita (MgFe_2O_4) e ferropericlásio-wüstita [$(\text{Mg,Fe})\text{O}/\text{FeO}$]. Esses resultados fornecem informações sobre a composição mineralógica e as condições físico-químicas do manto, contribuindo para a caracterização das inclusões em diamantes da Província Kimberlítica de Juína. Os achados reforçam a importância da abordagem integrada para a caracterização mineralógica de inclusões, destacando o potencial dessas técnicas na análise de materiais geológicos.

Palavras-chave: Inclusões em Diamantes, Província Kimberlítica de Juína, Microtomografia Computadorizada de Raios X, Espectroscopia Raman, Difração de Raios X, Fluorescência de Raios X, XANES

ABSTRACT

Diamonds play a crucial role in investigating the conditions and processes of the Earth's mantle, as they preserve mineral inclusions that provide information about the mantle's chemical composition and the prevailing pressure and temperature conditions during their formation. Due to the rarity and geological significance of diamonds, whenever possible, it is preferable to use non-destructive techniques that preserve their integrity and ensure the reproducibility of analyses. Additionally, the micrometric scale of inclusions presents significant challenges for detailed investigations, making the application of advanced analytical methods essential for their characterization. This dissertation adopts an integrated approach to the mineralogical characterization of inclusions in diamonds, combining non-destructive and high-resolution techniques such as X-ray micro-computed tomography (micro-CT), Raman spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), and X-ray Absorption Near-Edge Structure (XANES) spectroscopy. Micro-CT enabled a detailed three-dimensional mapping of the inclusions, while Raman, XRD, XRF, and XANES analyses provided complementary information on their chemical composition, mineralogy, and iron distribution. Additionally, this study evaluated acquisition parameters in laboratory-based micro-CT, investigating strategies to minimize artifacts and optimize projection quality. Furthermore, a comparison was conducted between laboratory-based and synchrotron-based micro-CT in the analysis of the same sample, aiming to identify the parameters that best approximate the quality of laboratory results to those obtained at the synchrotron. The details of this analysis were discussed separately in an article related to this work. The integration of the analytical techniques confirmed the presence of magnetite (Fe_3O_4) and revealed indications suggesting the possible occurrence of hematite (Fe_2O_3), magnesioferrite (MgFe_2O_4), maohokite (MgFe_2O_4), and ferropericlase-wüstite [$(\text{Mg,Fe})\text{O}/\text{FeO}$]. These findings provide insights into the mineralogical composition and physicochemical conditions of the mantle, contributing to the characterization of inclusions in diamonds from the Juína Kimberlite Province. The results reinforce the importance of an integrated approach for the mineralogical characterization of inclusions, highlighting the potential of these techniques in geological material analysis.

Keywords: Inclusions in Diamonds, Juína Kimberlite Province, X-ray Micro-Computed Tomography, Raman Spectroscopy, X-ray Diffraction, X-ray Fluorescence, XANES

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. a) Distribuição dos diamantes no mundo: “superprofundos” (muito raros), litosféricos e aluvionares. A seta preta indica a região aproximada da Província Kimberlítica de Juína. b) Esquema das camadas do interior da Terra, da superfície até 800 km de profundidade (Fonte: adaptado de Nestola e Smyth, 2016)..... 1
- Figura 2. Localização da Província Kimberlítica de Juína (área pontilhada), no noroeste do estado do Mato Grosso. Destaque para o mapa dos domínios tectono-estruturais da área, com a localização das ocorrências de diamantes e corpos kimberlíticos conhecidos (Fonte: modificado de Nanini *et al.*, 2017). 7
- Figura 3. O espectro eletromagnético. Destaque para a faixa dos raios X e para a faixa da radiação síncrotron (Fonte: modificado de Halliday *et al.*, 2016). 8
- Figura 4. Primeira radiografia da história, mostrando os ossos da mão da Sra. Anna Bertha, esposa de Röntgen. O contraste na imagem ocorre devido à absorção diferencial dos raios X, que é influenciada pelo número atômico e pela densidade dos materiais: ossos e o anel metálico, compostos por elementos de maior número atômico, absorvem mais radiação e aparecem mais escuros, enquanto os tecidos moles permitem maior passagem dos raios X, resultando em áreas mais claras (Fonte: Röntgen, 1896). 9
- Figura 5. Dispositivo utilizado para produzir raios X. Os elétrons sofrem emissão termoiônica a partir do cátodo aquecido e são acelerados em direção ao ânodo; ao colidirem com este, ocorre a emissão de raios X (Fonte: Young e Freedman, 2016). 10
- Figura 6. Espectro contínuo de raios X produzido quando um alvo de tungstênio é atingido por elétrons acelerados por uma voltagem V_{AC} . As curvas representam diferentes valores de V_{AC} ; os pontos a, b, c e d indicam o comprimento de onda mínimo para cada voltagem (Fonte: Young e Freedman, 2016)..... 11
- Figura 7. Gráfico da intensidade (I) por unidade de comprimento de onda em função do comprimento de onda (λ) para raios X produzidos por uma $V_{AC} = 35$ kV e um alvo de molibdênio. A curva é contínua, mas com dois fortes picos correspondentes (K_{α} e K_{β}) ao espectro característico do molibdênio (Fonte: Young e Freedman, 2016). 12
- Figura 8. Atenuação da radiação na matéria (Fonte: Augusto, 2016). 12
- Figura 9. Etapas de aquisição e geração de dados no microtomógrafo Skyscan 1172 (Bruker). A amostra é girada para a captura de projeções em diferentes ângulos, cujas imagens 2D são reconstruídas para gerar uma visualização 3D (Fonte: adaptado de Guntoro *et al.*, 2019)..... 14

Figura 10. Infográfico ilustrativo do Sirius, com destaque para os principais componentes utilizados para produzir luz síncrotron e suas funções (Fonte: modificado de Jornal Grande Bahia, 2025).....	16
Figura 11. Esquema da difração de Bragg: dois feixes idênticos, ao interagirem com um cristal, são espalhados por diferentes átomos dentro da estrutura. A interferência construtiva ocorre quando a diferença de percurso é um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação incidente (Fonte: Kemp e Alcock, 2017).....	18
Figura 12. Padrão de difração de raios X obtido a partir de um monocristal de NaCl, onde os pontos brilhantes correspondem às regiões de maior intensidade dos feixes difratados, resultado da interferência construtiva. Esses padrões surgem da interação dos raios X com os planos atômicos regularmente espaçados na estrutura cristalina, revelando sua organização simétrica (Fonte: Kemp e Alcock, 2017).....	19
Figura 13. Representação de diferentes planos cristalinos indexados pelos índices de Miller (hkl). Cada estrutura ilustra um conjunto específico de planos dentro de uma rede cristalina cúbica, evidenciando a orientação e o espaçamento entre eles. Esses planos desempenham um papel fundamental na difração de raios X, uma vez que os picos de difração observados em um difratograma estão diretamente relacionados às famílias de planos cristalinos presentes no material (Fonte: Cullity e Stock, 1978).....	19
Figura 14. Espectro Raman obtido por Agrosi <i>et al.</i> (2019), representando uma inclusão de ferropericlásio/magnésio-wustita em um diamante. O eixo das abscissas (número de onda, cm^{-1}) está relacionado às frequências vibracionais dos modos moleculares, enquanto o eixo das ordenadas (intensidade Raman) representa a intensidade do espalhamento Raman. O pico característico em 690 cm^{-1} é atribuído à presença de um espinélio pertencente ao grupo das ferritas, indicando a composição mineralógica da inclusão.	21
Figura 15. Espectro XAS ilustrando a borda K do cobre ($E = 8979 \text{ eV}$), destacando as regiões de pré-borda, XANES e EXAFS. A linha branca, principal pico de absorção no XANES, é evidenciada com uma seta. O ponto zero da energia é definido em relação à posição da borda K do elemento (Fonte: modificado de Alp <i>et al.</i> , 1990).	23
Figura 16. Espectros experimentais de XANES na borda K do Fe para diferentes amostras de referência de óxidos de ferro na fase <i>bulk</i> . No detalhe, é apresentada uma comparação ampliada dos espectros de XANES para as amostras de referência de magnetita (Fe_3O_4) e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), evidenciando as diferenças nas assinaturas espectrais dessas fases. Nota-se que a maghemita, composta exclusivamente por Fe^{3+} , exibe uma linha branca mais intensa do que a magnetita, que contém uma mistura de Fe^{2+} e Fe^{3+} (Fonte: adaptado de Piquer <i>et al.</i> , 2014).	25
Figura 17. Fluxograma resumindo as principais etapas do estudo, desde a seleção das amostras até a caracterização por técnicas complementares. Esse esquema permite visualizar a interconexão entre os diferentes métodos utilizados para a obtenção de dados estruturais e composicionais.....	26

Figura 18. Amostras de diamante analisadas neste estudo. a) Amostra RV29; b) Amostra SL03; c) Amostra H07. 27

Figura 19. a) Espectrômetro Raman Horiba LabRAM HR Evolution utilizado nas análises deste trabalho, pertencente ao Laboratório de Espectroscopia Ótica (LEO/IF/UnB). b) Amostra H07 posicionada sob a objetiva de 10x, sobre uma lâmina de vidro revestida com papel alumínio. 28

Figura 20. Fluxograma do procedimento experimental realizado na espectroscopia Raman para a amostra H07. O diagrama detalha as etapas principais do processo, incluindo o posicionamento da amostra, ajuste de foco, aquisição preliminar e refinada dos espectros, além do armazenamento e documentação dos dados. O laser de 633 nm foi utilizado com faixa espectral de 90 a 1300 cm^{-1} , garantindo a identificação das fases minerais de interesse. 29

Figura 21. Cabana experimental de microfoco da linha EMA. Para a realização de análises por XAS (Espectroscopia de Absorção de Raios X), DRX (Difração de Raios X), XRS (Espalhamento Raman de Raios X) e CDI (Imagem Coerente de Difração), três estações experimentais são posicionadas ao longo do caminho do feixe: configuração multipropósito, ímã supercondutor (SC) e Huber 6C (Fonte: modificado de LNLS, 2024). b) Imagem da configuração experimental utilizada por Camarda (2023) na linha de luz EMA. A mesma configuração foi adotada neste estudo (Fonte: Camarda, 2023). 30

Figura 22. Análise por DRX na inclusão I, destacando a presença de magnetita (Fe_3O_4). a) Imagem de DRX de um dos oito arquivos adquiridos. b) Difratoograma processado no *software* Dioptas, com sobreposição dos picos teóricos da magnetita e seus respectivos índices de Miller (h k l), conforme arquivos no formato .CIF. A correspondência entre os picos experimentais e teóricos valida a identificação desse mineral na inclusão. Pequenas variações podem ser atribuídas à influência da matriz do diamante e a possíveis efeitos de textura preferencial. 31

Figura 23. Análise por DRX na inclusão I, destacando a presença de hematita (Fe_2O_3). a) Imagem de DRX de um dos oito arquivos adquiridos. b) Difratoograma processado no *software* Dioptas, com sobreposição dos picos teóricos da hematita e seus respectivos índices de Miller (h k l), conforme arquivos no formato .CIF. A correspondência entre os picos experimentais e teóricos reforça a identificação desse mineral na inclusão. Pequenas variações podem estar relacionadas à influência da matriz do diamante e a possíveis efeitos de textura preferencial. 32

Figura 24. Análise por DRX na inclusão I, destacando a presença de magnesioferrita (MgFe_2O_4). a) Imagem de DRX ilustrativa de um dos oito arquivos adquiridos. b) Difratoograma processado no *software* Dioptas, com sobreposição dos picos teóricos da magnesioferrita e seus respectivos índices de Miller (h k l), conforme arquivos no formato .CIF. A correspondência entre os picos experimentais e teóricos sustenta a identificação desse mineral na inclusão. Pequenas variações podem ser atribuídas à influência da matriz do diamante e a possíveis efeitos de textura preferencial. 32

Figura 25. a) Esquema ilustrativo da interação do feixe de raios X com a amostra na estação Tarumã da linha de luz Carnáuba (Sirius/LNLS), destacando as técnicas analíticas utilizadas, como fluorescência de raios X (FRX) e estrutura

de absorção de raios X próxima à borda (XANES) (Fonte: modificado de LNLS, 2024). b) Configuração experimental detalhada da estação, evidenciando componentes como o porta-amostra, os detectores de fluorescência (Vortex) e o sistema Cryojet (Fonte: Camarda, 2023). 33

Figura 26. Integração das técnicas de micro-CT e espectroscopia Raman na caracterização das inclusões da amostra H07. a) Imagens obtidas pelo microscópio óptico acoplado ao espectrômetro Raman, registradas sob aumentos de 10x e 50x. O círculo vermelho destaca a posição das inclusões. b) Visualização tridimensional da amostra em vista frontal. c) Visualização tridimensional sob um ângulo diferente, destacando a profundidade das inclusões em relação à superfície do diamante. As regiões circuladas em azul indicam as principais inclusões identificadas, denominadas como I, II e III ... 36

Figura 27. Espectros Raman das inclusões I, II e III da amostra H07. a) **Inclusão I**: o pico em 668 cm^{-1} é característico da magnetita (Fe_3O_4). O espectro de referência de D'Ippolito *et al.* (2015) está destacado no retângulo azul, onde a magnetita apresenta um pico em 677 cm^{-1} . b) **Inclusão II**: um pico intenso em 600 cm^{-1} sugere a presença de maohokita (CaFe_2O_4). A presença de um pico em 972 cm^{-1} pode indicar a existência de uma fase acessória, possivelmente um silicato de alta pressão. O espectro de referência de Agrosi *et al.* (2019) está destacado no retângulo azul, onde o pico em 600 cm^{-1} foi atribuído à transição pós-espinélio da magnesioferrita sob condições extremas de pressão no manto terrestre. c) **Inclusão III**: o pico observado em 687 cm^{-1} é compatível com a solução sólida ferropériclásio-wüstita $[(\text{Mg},\text{Fe})\text{O} / \text{FeO}]$. O espectro de referência de Agrosi *et al.* (2019) está destacado no retângulo azul, onde o pico em 690 cm^{-1} foi identificado como característico do ferropériclásio/magnesio-wüstita. Todos os espectros foram suavizados utilizando o filtro de Savitzky-Golay para redução do ruído, com janela de 40 pontos para as inclusões I e III, e de 9 pontos para inclusão III, mantendo uma ordem polinomial de 3..... 38

Figura 28. Análise qualitativa elementar da inclusão I utilizando espectroscopia de fluorescência de raios X. As cores representam a distribuição espacial de diferentes elementos: Fe (vermelho), Mn (roxo), Ni (verde), Cu (azul), Zn (laranja), Ti (azul claro), Ca (verde claro) e Ar (rosa). A imagem em preto e branco (*Absorption*) corresponde à absorção de raios X, servindo como referência estrutural. Esta análise se limita à distribuição qualitativa dos elementos, sem determinação de concentrações absolutas. 41

Figura 29. Análise preliminar por espectroscopia XANES na borda K do ferro para a inclusão I. a) Região da inclusão associada à coleta dos espectros. b) Espectros XANES médios obtidos a partir das análises dentro da inclusão. c) Região dentro da inclusão I associada à primeira componente principal (Componente I). d) Espectro característico da Componente I. e) Segunda componente principal (Componente II). f) Espectro da Componente II, distinto da Componente I, sugerindo a presença de um óxido de ferro com um estado de oxidação predominante diferente. 42

Figura 30. Resumo da caracterização da inclusão I no diamante H07. a) Fotografia do diamante H07 com destaque para a localização da inclusão I (círculo amarelo). b-c) Imagens de micro-CT mostrando a posição (b) e morfologia bidimensional (c) da inclusão I. d) Perfis de variação dos níveis de cinza na inclusão I, sugerindo diferenças internas na atenuação. e) Visualização tridimensional da inclusão obtida por micro-CT. f) Imagem de microscopia óptica da inclusão I com zoom. g) Padrão de difração integrado das fases magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3) e magnesioferrita (MgFe_2O_4)

dentro da inclusão, obtido no software Dioptas (Prescher e Prakapenka, 2015). h) Imagem de FRX evidenciando a distribuição espacial de ferro. i) Espectros XANES apresentando características que podem estar associadas a variações no estado de oxidação do ferro dentro da inclusão I..... 44

Figura 31. a) Diagrama ternário MgO-FeO-SiO₂ representando as relações de subsolidus do sistema periclásio (Per) – wüstita (Wus) a 24 GPa. Destaca-se a transição do ferropericlásio (FPer) para a wüstita (Wus) sob condições redutoras, impedindo a oxidação do ferro para estados de maior valência (Fonte: Litvin *et al.*, 2017). b) Diagrama ternário FeO-TiO₂-Fe₂O₃ representando as fases de óxidos de ferro. As linhas tracejadas indicam a direção da oxidação (Fonte: adaptado de Carmichael, 1989)..... 46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Identificação mineralógica das inclusões na amostra H07 por espectroscopia Raman. Os valores de deslocamento Raman (cm^{-1}) foram comparados com dados da literatura para atribuição das fases minerais presentes.. 36

Tabela 2. Dados de DRX obtidos para a inclusão I. Os valores de 2θ e os índices de Miller (hkl) foram extraídos da análise realizada no *software* Dioptas, enquanto os espaçamentos interplanares d (Å) foram calculados a partir da Equação III.
..... 39

Tabela 3. Minerais identificados nas inclusões do diamante H07 e sua correlação com minerais descritos em estudos anteriores sobre inclusões em diamantes da PKJ. O símbolo (✓) indica a presença do mineral nos respectivos estudos.45

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Contextualização do Tema e Justificativa	1
1.1.1. <i>Técnicas Analíticas na Análise de Inclusões em Diamantes</i>	2
1.1.2. <i>Relevância dos Parâmetros de Aquisição na Micro-CT e dos Tipos de Fonte de Raios X</i>	3
1.2. Hipótese	4
1.3. Objetivos	4
1.3.1. <i>Objetivo Geral</i>	4
1.3.2. <i>Objetivos Específicos</i>	4
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	6
2.1. Contexto Geológico	6
2.4. Difração de Raios X	17
2.5. Espectroscopia Raman	20
2.6. Fluorescência de Raios X	22
2.7. Espectroscopia XANES (<i>X-ray Absorption Near-edge Structure</i>).....	22
3. MATERIAIS E MÉTODOS	26
3.1. Amostras e Análise por Microtomografia Computadorizada de Raios X (Micro-CT)	27
3.2. Espectroscopia Raman	28
3.3. Difração de Raios X	30
3.4. Fluorescência de Raios X e Espectroscopia XANES	33
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1 Análise por Microtomografia (Micro-CT)	35
4.2 Análise por Espectroscopia Raman	35
4.3 Análise por Difração de Raios X	39
4.4 Análise por Fluorescência de Raios X e Espectroscopia XANES	40
4.5 Integração dos Resultados	43
5. CONCLUSÃO	48
REFERÊNCIAS	50

1. INTRODUÇÃO

1.1. Contextualização do Tema e Justificativa

Diamantes são materiais únicos que, por meio de suas inclusões minerais, transportam fragmentos do manto terrestre para a superfície da Terra. Essas inclusões preservam registros das condições de pressão, temperatura e composição química características do manto no momento de sua formação (Nestola e Smyth, 2016). Esses cristais, formados em profundidades que variam de 150 a mais de 660 km (Figura 1), desempenham um papel fundamental nas Geociências, permitindo investigações diretas das regiões mais profundas do planeta (Nestola, 2015).

A Figura 1a mostra a distribuição das principais ocorrências diamantíferas no mundo, classificando-as como: (i) diamantes litosféricos, formados no manto superior, entre 150 e 300 km; (ii) diamantes “superprofundos”, formados na zona de transição (410 a 660 km) ou no manto inferior (acima de 660 km) (Figura 1b); e (iii) diamantes aluvionares, transportados de suas fontes primárias e depositados em ambientes sedimentares. Dentre esses, os diamantes "superprofundos" representam apenas 6% das ocorrências conhecidas mundialmente (Nestola e Smyth, 2016).

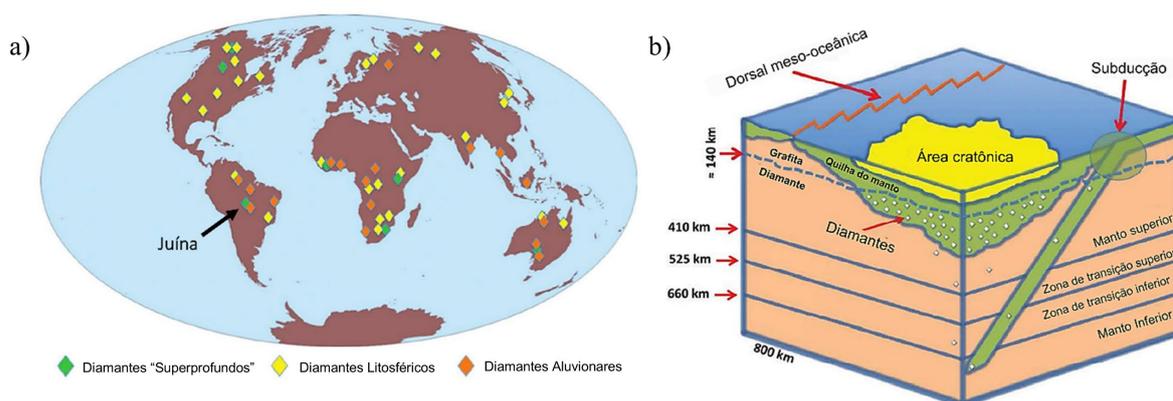


Figura 1. a) Distribuição dos diamantes no mundo: “superprofundos” (muito raros), litosféricos e aluvionares. A seta preta indica a região aproximada da Província Kimberlítica de Juína. b) Esquema das camadas do interior da Terra, da superfície até 800 km de profundidade (Fonte: adaptado de Nestola e Smyth, 2016).

Nesse contexto, a Província Kimberlítica de Juína (PKJ), localizada no estado de Mato Grosso, Brasil, ganha relevância especial (Figura 1a). Diversos estudos realizados na PKJ

evidenciam que muitos desses diamantes apresentam inclusões formadas no manto inferior, revelando uma complexa composição mineralógica. Entre os minerais identificados estão o ferropericlásio, a wüstita, a majorita, a breíta e a walstromita (Hirose *et al.*, 2001; Kaminsky *et al.*, 2001; Hayman *et al.*, 2005; Kaminsky *et al.*, 2009; Kaminsky *et al.*, 2015; Agrosi *et al.*, 2019; Anzolini *et al.*, 2019). Além disso, outros minerais, como perovskitas de silicato, maohokita, hematita, granada, magnetita, magnesioferrita, olivina, quartzo e fases carbonáticas, têm sido relatados em diamantes dessa região (Hayman, 2005; Pearson *et al.*, 2014; Kaminsky *et al.*, 2015; Kunz *et al.*, 2002).

1.1.1. *Técnicas Analíticas na Análise de Inclusões em Diamantes*

Dada a raridade e a importância geológica das amostras de diamante, é imprescindível utilizar técnicas não destrutivas que preservem sua integridade e garantam a reprodutibilidade das análises (Agrosi *et al.*, 2019). Além disso, esse tipo de estudo enfrenta desafios significativos devido à escala micrométrica da maioria dessas inclusões (Wenz *et al.*, 2019). Para superar essas dificuldades, destacam-se técnicas avançadas como a microtomografia computadorizada de raios X (micro-CT), a espectroscopia Raman e a espectroscopia XANES (*X-ray absorption near-edge structure*), que são intrinsecamente não destrutivas. Além disso, quando realizadas em fontes de radiação síncrotron, a difração de raios X (DRX) e a fluorescência de raios X (FRX) também podem ser aplicadas sem comprometer a integridade da amostra (Agrosi *et al.*, 2019; Wenz *et al.*, 2019; Sitepu *et al.*, 2005; LNLS, 2024).

A micro-CT é uma técnica de alta resolução amplamente utilizada em estudos preliminares de diamantes, pois fornece um mapeamento tridimensional detalhado das inclusões, permitindo a obtenção de informações fundamentais sobre sua distribuição, tamanho e contraste de densidade no interior do diamante. Essas informações são essenciais para orientar análises subsequentes de maneira mais direcionada e eficaz. Por exemplo, a espectroscopia Raman é empregada para a identificação mineralógica das inclusões, baseada em suas assinaturas vibracionais (Agrosi *et al.*, 2019; Barron *et al.*, 2008), a DRX determina a estrutura cristalina das fases minerais (Wenz *et al.*, 2019), a FRX fornece informações qualitativas e quantitativas sobre a composição elementar das inclusões (Sitepu *et al.*, 2005) e a espectroscopia XANES é amplamente utilizada para investigar a distribuição e os estados de oxidação de elementos, como o ferro, dentro das inclusões (Henderson *et al.*, 2014; Wilhelm *et al.*, 2016; Nattino *et al.*, 2020).

1.1.2. Relevância dos Parâmetros de Aquisição na Micro-CT e dos Tipos de Fonte de Raios X

A eficácia da micro-CT depende diretamente da configuração adequada dos parâmetros de aquisição, como ajustes na fonte (voltagem e corrente), tempo de exposição e seleção de filtros físicos (Ketcham e Carlson, 2001; Kim *et al.*, 2019). Esses parâmetros são fundamentais para garantir imagens de alta resolução, com contraste adequado e redução de artefatos, que são distorções visuais causadas pela atenuação desigual do feixe de raios X e pela dispersão de fótons (du Plessis *et al.*, 2020; Lin *et al.*, 2018). Contudo, a otimização desses parâmetros continua sendo um desafio, sobretudo devido à natureza policromática dos feixes de raios X (Krebbbers *et al.*, 2024).

Os filtros desempenham um papel crucial na redução de artefatos e na melhoria da qualidade das imagens, por meio da atenuação de fótons de baixa energia, o que aumenta a uniformidade do feixe e o contraste das projeções. Materiais amplamente utilizados para esse fim incluem alumínio, alumínio-cobre, estanho, tungstênio e molibdênio (Ketcham e Carlson, 2001; Sena *et al.*, 2014; Assias *et al.*, 2024). Entretanto, o uso de filtros frequentemente demanda ajustes adicionais nos parâmetros da fonte e no tempo de exposição para compensar os efeitos da atenuação, garantindo uma relação sinal-ruído ideal. Essas configurações são particularmente importantes em materiais com densidade heterogênea, como diamantes com inclusões, onde variações locais de densidade e composição podem introduzir desafios extras na obtenção de imagens de alta qualidade (Agrosi *et al.*, 2019).

A micro-CT pode ser realizada com dois tipos distintos de fonte de raios X: aquela baseada em laboratório e a baseada em síncrotron, cada uma apresentando vantagens e limitações específicas. Sistemas síncrotron, caracterizados por radiação quase-monocromática e feixes paralelos, oferecem resolução superior e menor produção de artefatos, pois minimizam os efeitos indesejados relacionados à policromaticidade do feixe. Contudo, esses sistemas apresentam limitações, como a necessidade de agendamento prévio, alta demanda por utilização e dependência de infraestrutura computacional avançada, o que restringe seu uso para estudos envolvendo grandes volumes de amostras ou análises rápidas (Nogueira *et al.*, 2011; Sena *et al.*, 2014).

Por outro lado, os sistemas laboratoriais são mais acessíveis e econômicos, especialmente para análises preliminares. Embora operem com feixes policromáticos, esses sistemas podem oferecer resultados robustos quando os parâmetros de aquisição são selecionados e otimizados de forma criteriosa. Estratégias como o ajuste preciso das

configurações da fonte, do tempo de exposição e a aplicação de filtros físicos têm demonstrado eficácia na melhoria da qualidade das imagens, reduzindo a lacuna de desempenho entre os sistemas laboratoriais e os feixes quase-monocromáticos dos síncrotrons (Silva *et al.*, 2015; Alves *et al.*, 2015).

1.2. Hipótese

Na técnica de microtomografia, a seleção adequada dos parâmetros de aquisição, como o ajuste da fonte, do tempo de exposição e a escolha dos filtros, melhora a qualidade das projeções, ao minimizar artefatos e melhorar o contraste. Em estudos de diamantes com inclusões, esse ajuste gera produtos de alta qualidade que possibilitam uma integração eficaz, facilitando análises posteriores por espectroscopia Raman, DRX, FRX e XANES, resultando em uma caracterização mineralógica e estrutural mais robusta das inclusões.

1.3. Objetivos

1.3.1. *Objetivo Geral*

Avaliar como os parâmetros de aquisição interferem na melhoria da qualidade das projeções obtidas por microtomografia em aquisições de dados de diamantes com inclusões. Além disso, integrar os produtos obtidos com técnicas complementares, como espectroscopia Raman, DRX, FRX e XANES, a fim de proporcionar uma caracterização robusta das inclusões e ampliar o conhecimento sobre os processos geológicos do manto terrestre.

1.3.2. *Objetivos Específicos*

i. Avaliar os parâmetros de aquisição nas projeções microtomográficas: Investigar o impacto de variáveis como o uso de filtros (ex.: filtro de alumínio de 0,5 mm), ajustes na fonte (voltagem e corrente) e tempo de exposição na qualidade das projeções. O objetivo é compreender como esses fatores influenciam a atenuação de artefatos, como *beam hardening* e sobreposição de escala de cinza, especialmente em amostras heterogêneas, como diamantes com inclusões.

ii. Comparar a capacidade de mapeamento de inclusões em sistemas laboratoriais e síncrotron:

Avaliar os resultados obtidos por sistemas de micro-CT baseados em laboratório e por aqueles baseados em síncrotron na análise da mesma amostra, com foco na identificação da distribuição espacial das inclusões, no contraste de densidade e na capacidade de detalhamento estrutural. A comparação levará em consideração a qualidade dos resultados e a acessibilidade prática dos métodos em termos de custo, tempo e infraestrutura necessárias.

iii. Validar os dados de micro-CT por meio de técnicas complementares:

Utilizar espectroscopia Raman, DRX, FRX e espectroscopia XANES para identificar e caracterizar a composição mineralógica e os estados de oxidação das inclusões, integrando informações químicas e estruturais para obter uma análise mais abrangente.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo aborda os fundamentos teóricos que sustentam este estudo, explorando as técnicas empregadas. Primeiramente, apresenta-se o contexto geológico da área de estudo. Em seguida, são discutidos os fundamentos dos raios X, seguidos pelos princípios da microtomografia computadorizada de raios X (micro-CT), da difração de raios X (DRX), da espectroscopia Raman, da fluorescência de raios X (FRX) e da espectroscopia XANES (*X-ray absorption near-edge structure*).

2.1. Contexto Geológico

A Província Kimberlítica de Juína (PKJ) (Schobbenhaus e Coelho, 1985) está situada no noroeste do estado do Mato Grosso, a sudeste da cidade de Juína. No contexto geológico, encontra-se na borda norte da Bacia do Parecis e na borda sudoeste do Cráton Amazônico (Figura 2), sendo reconhecida como uma das mais importantes regiões diamantíferas do Brasil (Nanini *et al.*, 2017). A área apresenta expressivas ocorrências de magmatismo alcalino, com uma elevada concentração de corpos kimberlíticos (Thomson *et al.*, 2014). Além disso, destaca-se por abrigar uma das raras ocorrências de diamantes de origem superprofunda no mundo (Figura 1a), constituindo-se como uma importante fonte de dados geoquímicos do manto inferior (Kaminsky, 2012).

Dentro da PKJ, destaca-se o Campo Kimberlítico de Juína (CKJ) (Figura 2), onde já foram identificados 52 corpos kimberlíticos, com idades variando entre 80,1 e 94,6 Ma (Kaminsky *et al.*, 2009; Nanini *et al.*, 2017). Essas intrusões ocorrem em diferentes unidades geológicas, sendo predominantemente encaixadas em rochas sedimentares permo-carboníferas da Formação Fazenda da Casa Branca, na Bacia dos Parecis, onde os depósitos piroclásticos extrusivos dos kimberlitos são bem desenvolvidos. Além disso, as intrusões também ocorrem em granitos e gnaisses paleoproterozoicos do embasamento da Província Geocronológica Rio Negro-Juruena, onde não apresentam depósitos piroclásticos significativos (Nanini *et al.*, 2017).

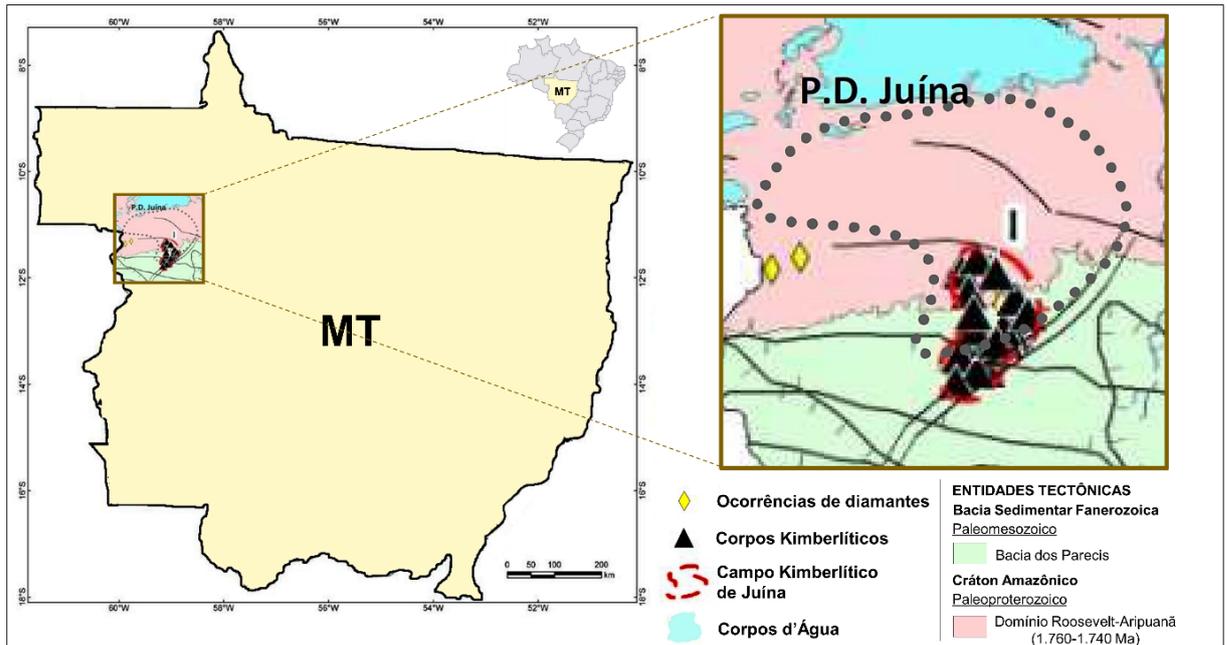


Figura 2. Localização da Província Kimberlítica de Juína (área pontilhada), no noroeste do estado do Mato Grosso. Destaque para o mapa dos domínios tectono-estruturais da área, com a localização das ocorrências de diamantes e corpos kimberlíticos conhecidos (Fonte: modificado de Nanini *et al.*, 2017).

2.2. Raios X

2.2.1. Conceitos Físicos dos Raios X e Breve Histórico

Os raios X são ondas eletromagnéticas de alta frequência e pequeno comprimento de onda, localizando-se no espectro eletromagnético entre as regiões da radiação ultravioleta e dos raios gama (Figura 3). Seu comprimento de onda varia entre 1 nanômetro (10^{-9} m) e 1 picômetro (10^{-12} m), enquanto sua energia situa-se aproximadamente na faixa de 100 eV a 200 keV (Okuno e Yoshimura, 2010; Young e Freedman, 2016). Devido à sua alta energia, possuem grande capacidade de penetração e interação com a matéria, sendo amplamente utilizados em diversas áreas, incluindo microtomografia e difração de raios X.

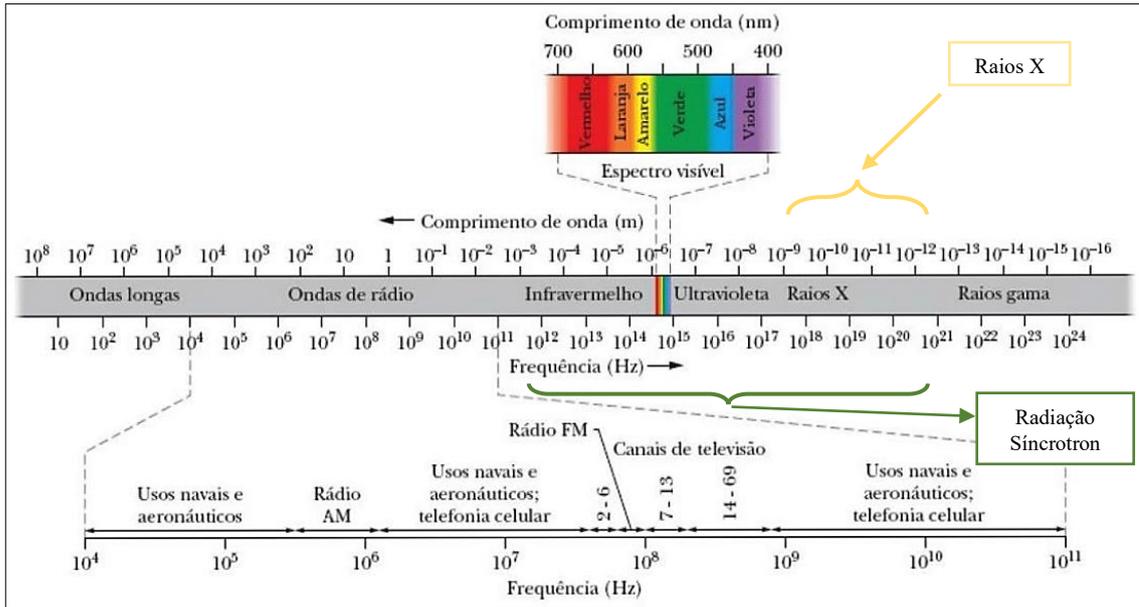


Figura 3. O espectro eletromagnético. Destaque para a faixa dos raios X e para a faixa da radiação síncrotron (Fonte: modificado de Halliday *et al.*, 2016).

A descoberta dos raios X ocorreu em 1895, pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen, durante uma pesquisa que utilizou um tubo de Crookes modificado (tubo de raios catódicos). Nessa pesquisa, observou-se a emissão de uma radiação altamente penetrante, invisível e não desviada por campos magnéticos. Röntgen nomeou essa nova radiação de "raios X" e, em seu artigo *On a New Kind of Rays* (Röntgen, 1896), apresentou suas propriedades ao produzir a primeira radiografia da história, registrando a imagem da mão de sua esposa, Anna Bertha. A radiografia revelou o contraste gerado pela absorção diferencial dos raios X, que depende da composição e densidade dos materiais, permitindo distinguir tecidos moles, ossos e um anel metálico (Figura 4).



Figura 4. Primeira radiografia da história, mostrando os ossos da mão da Sra. Anna Bertha, esposa de Röntgen. O contraste na imagem ocorre devido à absorção diferencial dos raios X, que é influenciada pelo número atômico e pela densidade dos materiais: ossos e o anel metálico, compostos por elementos de maior número atômico, absorvem mais radiação e aparecem mais escuros, enquanto os tecidos moles permitem maior passagem dos raios X, resultando em áreas mais claras (Fonte: Röntgen, 1896).

O caráter ondulatório dos raios X foi estabelecido em 1912 por Max von Laue, ao demonstrar que esses feixes sofriam difração ao atravessar cristais, evidenciando que possuíam um comprimento de onda muito inferior que o da luz visível. Posteriormente, a teoria da dualidade onda-partícula, consolidada na década de 1920, confirmou que os raios X, assim como a luz, apresentam simultaneamente propriedades corpusculares e ondulatórias, sendo descritos como feixes de fótons altamente energéticos. A energia de um fóton de raios X é dada pela equação de Planck (Okuno e Yoshimura, 2010):

$$E = h \cdot \nu \quad (\text{Equação 1})$$

Onde E representa a energia do fóton, h é a constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J.s) e ν é a frequência da radiação. Essa equação mostra que a energia dos raios X é diretamente proporcional à frequência da radiação, sendo significativamente maior que a da luz visível. Esse fator é essencial para sua capacidade de penetração e interação com a matéria (Okuno e Yoshimura, 2010).

2.2.2. Produção e Interação dos Raios X com a Matéria

Os raios X são produzidos artificialmente pela aceleração de elétrons contra um alvo metálico com alto número atômico e elevado ponto de fusão (Okuno e Yoshimura, 2010; Reis-Neto *et al.*, 2011). Conforme ilustrado na Figura 5, o aquecimento do cátodo transfere energia térmica para os elétrons, que são então emitidos por um processo conhecido como emissão termoiônica. Esses elétrons são acelerados em direção ao ânodo devido à aplicação de uma diferença de potencial (V_{AC}). Quando a V_{AC} ultrapassa alguns milhares de volts, os raios X são gerados a partir da interação dos elétrons com a superfície do ânodo.

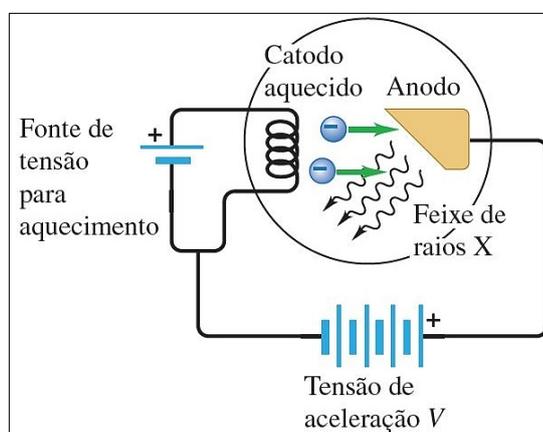


Figura 5. Dispositivo utilizado para produzir raios X. Os elétrons sofrem emissão termoiônica a partir do cátodo aquecido e são acelerados em direção ao ânodo; ao colidirem com este, ocorre a emissão de raios X (Fonte: Young e Freedman, 2016).

Dois tipos de raios X são gerados: os de freamento (*bremstrahlung*), que possuem um espectro contínuo de energia, e os característicos (ou de fluorescência), que apresentam um espectro discreto ou de linha. Na microtomografia, predominam os raios X de freamento, cuja produção é independente do material do ânodo (Young e Freedman, 2016). Esses raios são gerados pela desaceleração abrupta dos elétrons próximos ao núcleo dos átomos do ânodo, resultando em um espectro contínuo de energia. Nesse espectro, o comprimento de onda mínimo (λ_{\min}) e a frequência máxima (ν_{\max}) estão diretamente relacionados à voltagem aplicada (Figura 6).

Quanto maior a tensão de aceleração (V_{AC}) aplicada aos elétrons, maior será a energia dos fótons gerados, o que se reflete em um aumento da frequência máxima e na redução do comprimento de onda mínimo (Young e Freedman, 2016). A variação na tensão de aceleração

(V_{AC}) é essencial para a microtomografia, pois permite que os fótons penetrem eficientemente em materiais densos ou heterogêneos, assegurando imagens de alta qualidade.

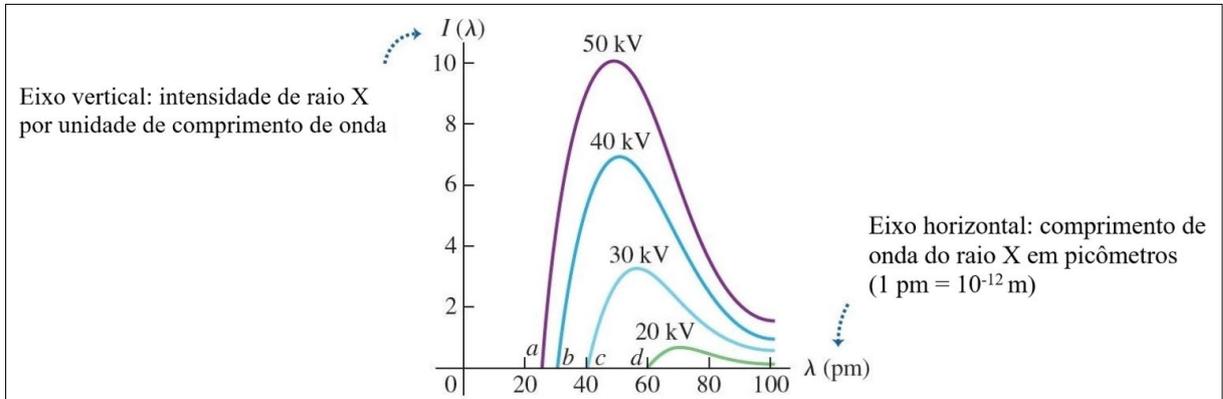


Figura 6. Espectro contínuo de raios X produzido quando um alvo de tungstênio é atingido por elétrons acelerados por uma voltagem V_{AC} . As curvas representam diferentes valores de V_{AC} ; os pontos a, b, c e d indicam o comprimento de onda mínimo para cada voltagem (Fonte: Young e Freedman, 2016).

Os raios X característicos (ou de fluorescência) são produzidos quando os elétrons incidentes de alta energia colidem com os átomos do material-alvo, removendo elétrons das camadas internas (principalmente K e L). Essa remoção gera uma vacância que é preenchida por um elétron de uma camada mais externa, resultando na liberação de energia na forma de um fóton de raios X com uma energia específica para cada elemento químico. Alternativamente, essa energia pode ser transferida para outro elétron da camada mais externa, que é então ejetado, um processo conhecido como efeito Auger (Augusto, 2016).

Diferentemente dos raios X de freamento, que apresentam um espectro contínuo, os raios X característicos exibem um espectro discreto, com picos de intensidade bem definidos (Figura 7). Esses picos correspondem às energias específicas das transições eletrônicas dentro do átomo e variam de acordo com o número atômico do material-alvo (Young e Freedman, 2016). A posição e intensidade dos picos são amplamente utilizadas para a identificação elementar de materiais, sendo a base da técnica de espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX), amplamente empregada em estudos geológicos e na caracterização química de amostras.

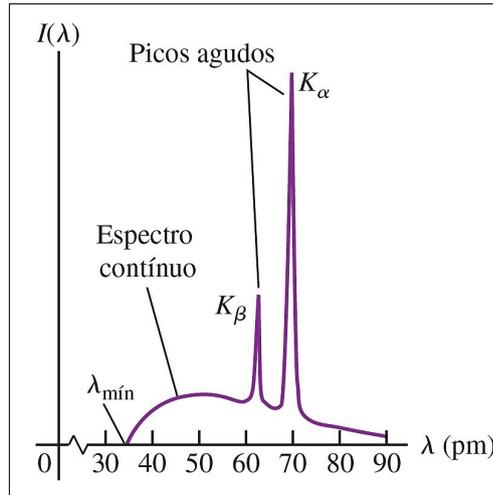


Figura 7. Gráfico da intensidade (I) por unidade de comprimento de onda em função do comprimento de onda (λ) para raios X produzidos por uma $V_{AC} = 35$ kV e um alvo de molibdênio. A curva é contínua, mas com dois fortes picos correspondentes (K_{α} e K_{β}) ao espectro característico do molibdênio (Fonte: Young e Freedman, 2016).

Após sua geração, os raios X interagem com a matéria de diferentes formas. Os principais fenômenos responsáveis pela atenuação das radiações eletromagnéticas, especialmente de pequeno comprimento de onda e alta energia, são o efeito fotoelétrico, o efeito Compton e a produção de pares (Okuno e Yoshimura, 2010). A probabilidade de ocorrência dessas interações depende da energia do fóton ($E = h\nu$) e do número atômico dos elementos presentes no material (Bailey *et al.*, 2014). Esses fenômenos podem ocorrer simultaneamente, resultando na redução da intensidade do feixe incidente, conforme ilustrado na Figura 8 (Augusto, 2016).

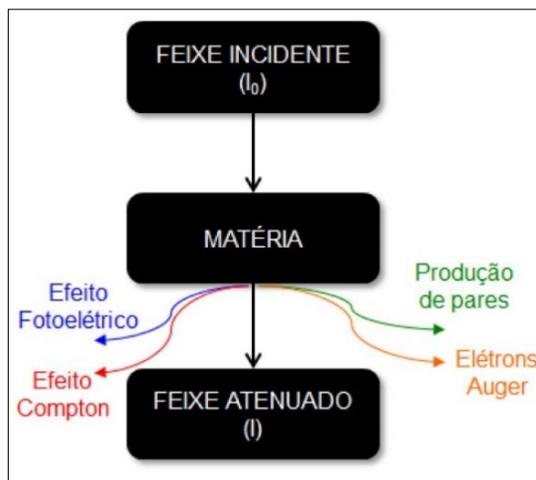


Figura 8. Atenuação da radiação na matéria (Fonte: Augusto, 2016).

A atenuação dos feixes de raios X refere-se à diminuição de sua intensidade ao atravessar um meio, sendo consequência de fenômenos de espalhamento e absorção durante a interação dos fótons com os átomos. O contraste observado nas imagens obtidas por raios X depende diretamente do número de fótons em feixes monoenergéticos, que decrescem exponencialmente com a espessura do material atravessado, conforme descrito pela Equação II, derivada da Lei de Beer-Lambert (Okuno e Yoshimura, 2010; Ketcham e Hanna, 2014):

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad \text{(Equação II)}$$

Onde “ I_0 ” e “ I ” são, respectivamente, a intensidade do feixe antes e depois de atravessar um material com espessura “ x ”, “ e ” é a base dos logaritmos neperianos e “ μ ” é o coeficiente de atenuação linear total ($\mu = \sigma + \kappa + \tau$), constituindo a soma dos coeficientes de atenuação linear devido aos efeitos fotoelétrico (σ), Compton (κ) e à produção de pares (τ) (Okuno e Yoshimura, 2010). Como os microtomógrafos trabalham com energias máximas de até 200 keV, não ocorre o fenômeno de Produção de Pares, restringindo-se a interação aos fenômenos Fotoelétrico e Compton (Augusto, 2016).

Os raios X, devido à sua alta penetração e interação diferenciada com materiais de densidades distintas, constituem a base de técnicas avançadas de imageamento, como a micro-CT. Dessa forma, o fenômeno de atenuação é essencial para interpretar imagens microtomográficas, permitindo a identificação de características internas das amostras, como porosidade e distribuição de fases (Romano *et al.*, 2019). Essa atenuação é influenciada pelo número atômico e pela densidade eletrônica dos materiais: elementos com maior número atômico absorvem mais radiação X do que aqueles com números atômicos menores, resultando em contrastes distintos nas imagens (Young e Freedman, 2016).

2.3. Microtomografia Computadorizada de Raios X

A microtomografia computadorizada por raios X (micro-CT) é uma técnica não destrutiva que utiliza radiação eletromagnética na faixa dos raios X para investigar o contraste de densidade nas amostras. A técnica baseia-se na atenuação do feixe de raios X à medida que atravessa o material, conforme descrito pela Equação II (Ketcham e Hanna, 2014), e permite a caracterização da estrutura interna de materiais com alta resolução, na escala micrométrica.

Durante a aquisição de dados, a amostra é montada em uma plataforma, posicionada entre a fonte de raios X e o detector (Figura 9). O sistema gira automaticamente a amostra ao

redor de um eixo central, capturando projeções bidimensionais (2D) em diferentes ângulos. Essas projeções são processadas e reconstruídas matematicamente para formar uma imagem tridimensional (3D), proporcionando uma visão detalhada da estrutura interna do objeto.

A micro-CT é amplamente utilizada em estudos de materiais complexos, como geomateriais e compósitos, devido à sua capacidade de realizar análises detalhadas e não destrutivas. A técnica possibilita a distinção entre diferentes fases internas e a avaliação de parâmetros essenciais, como a distribuição, a forma e a conectividade de microestruturas, tanto em 2D quanto em 3D (Salvo *et al.*, 2003). Sua alta resolução espacial permite a visualização e quantificação detalhadas de propriedades críticas, como porosidade (Goldfarb *et al.*, 2022) e contrastes de densidade, aspectos fundamentais para o entendimento de processos geológicos (Ketcham e Carlson, 2001; Zandomenighi *et al.*, 2010; Guntoro *et al.*, 2019).



Figura 9. Etapas de aquisição e geração de dados no microtomógrafo Skyscan 1172 (Bruker). A amostra é girada para a captura de projeções em diferentes ângulos, cujas imagens 2D são reconstruídas para gerar uma visualização 3D (Fonte: adaptado de Guntoro *et al.*, 2019).

Embora a micro-CT não forneça dados sobre a composição química das amostras, ela oferece informações valiosas derivadas das interações dos materiais com os raios X. Os

coeficientes de atenuação linear, representados como níveis de cinza (GL) nas imagens, permitem inferir assinaturas de densidade dos materiais (Jovanović *et al.*, 2013). Além disso, as informações quantitativas, como volume e conectividade de estruturas internas, e qualitativas, como visualizações tridimensionais de alta resolução, são fundamentais para a interpretação detalhada das amostras (Appoloni *et al.*, 2007; Palombo *et al.*, 2015).

A técnica também agrega valor ao complementar outras análises, preservando a integridade das amostras. Por exemplo, Agrosi *et al.* (2019) demonstraram que a micro-CT pode ser utilizada para estudar inclusões multifásicas aprisionadas em diamantes, fornecendo informações detalhadas sem comprometer o material e permitindo análises subsequentes por técnicas adicionais.

2.3.1. *Micro-CT Baseada em Laboratório e Micro-CT Baseada em Síncrotron*

A micro-CT pode ser realizada com dois tipos principais de fontes de raios X: laboratoriais e síncrotron, cada uma com características específicas. Os sistemas laboratoriais, como o Skyscan 1172 (Bruker), utilizam feixes cônicos (Figura 9) e policromáticos, caracterizados por uma ampla faixa de energia e dispersão energética. A geração desses raios X baseia-se no mecanismo ilustrado na Figura 5, discutido anteriormente, onde elétrons são acelerados contra um alvo metálico, produzindo radiação X. Embora esses sistemas possam introduzir artefatos devido à dispersão energética, eles são amplamente utilizados por sua maior disponibilidade em instituições de pesquisa e laboratórios industriais, além de serem uma opção mais custo-efetiva e eficiente para análises preliminares e em estudos rotineiros.

Em contrapartida, os sistemas síncrotron empregam a radiação síncrotron, um tipo especial de radiação gerada por elétrons acelerados a velocidades próximas à da luz. Essa radiação abrange uma ampla faixa de comprimentos de onda, desde o infravermelho até os raios X (Figura 3), e possui características únicas, como alta coerência, baixa divergência angular e alto brilho, o que significa que seus feixes se propagam quase paralelamente, além de permitir o controle da polarização. Essas propriedades possibilitam a obtenção de imagens microtomográficas com alta resolução e significativa redução de artefatos, bem como experimentos rápidos e análises em escalas nanométricas (Silva *et al.*, 2015; Alves *et al.*, 2016; LNLS, 2024).

A radiação emitida por elétrons acelerados em trajetórias circulares, como ocorre em aceleradores do tipo síncrotron, foi descrita teoricamente por Schwinger (1949), que analisou a

distribuição angular e espectral da energia radiada. No Sirius (Figura 10), essa radiação é gerada quando elétrons, produzidos em um canhão operando a 80 mil volts, são direcionados ao acelerador linear (LINAC), onde ganham energia e seguem para os anéis de armazenamento, onde interagem com campos magnéticos para produzir luz síncrotron.

Após essa primeira aceleração, os elétrons são conduzidos ao *booster*, um anel acelerador que os impulsiona a energias mais altas antes de transferi-los para o anel de armazenamento. No anel de armazenamento, os elétrons circulam continuamente a velocidades próximas à da luz, guiados por ímãs dipolos que curvam sua trajetória. Esse desvio faz com que eles emitam luz síncrotron, que é altamente colimada e brilhante. A radiação gerada é então direcionada para as linhas de luz (ou estações experimentais), onde diferentes técnicas científicas são aplicadas, como espectroscopia, difração e microtomografia (LNLS, 2024).

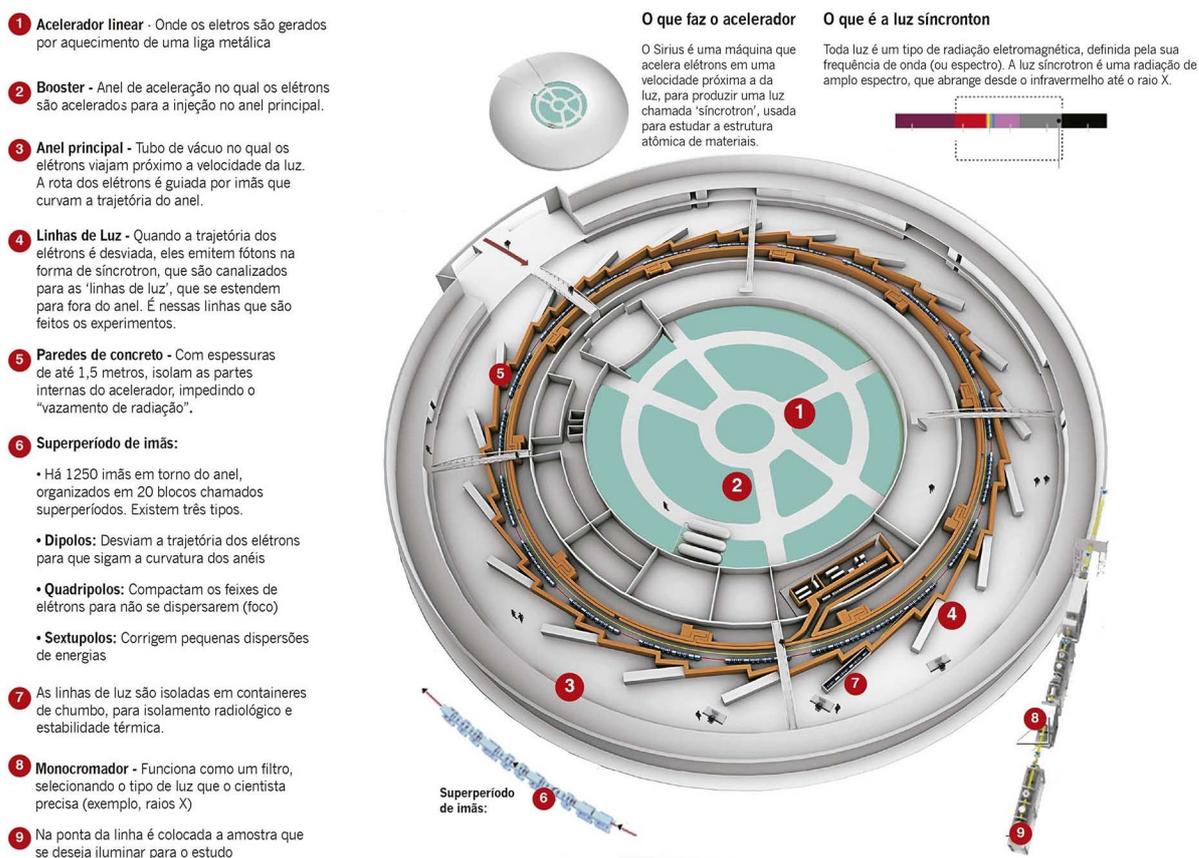


Figura 10. Infográfico ilustrativo do Sirius, com destaque para os principais componentes utilizados para produzir luz síncrotron e suas funções (Fonte: modificado de Jornal Grande Bahia, 2025).

Os laboratórios síncrotron são infraestruturas multiusuário acessíveis à comunidade científica por meio de um sistema de propostas de pesquisa. Devido à alta demanda e à oferta limitada de tempo experimental, o acesso é competitivo e regulado por comitês externos, que

analisam as propostas submetidas pelos pesquisadores e atribuem notas com base na relevância científica e na viabilidade técnica. Apenas as propostas com pontuação suficiente garantem tempo de feixe, enquanto as demais devem aguardar novas chamadas. Para pesquisadores acadêmicos, o uso do síncrotron é gratuito, sendo financiado por agências de fomento e pelo próprio laboratório. No caso do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), responsável pela operação do Sirius (LNLS), há também a possibilidade de auxílio financeiro para cobrir custos de deslocamento e estadia dos pesquisadores durante os experimentos, viabilizando o acesso de pesquisadores de diferentes regiões.

Neste trabalho, as análises foram realizadas no acelerador Sirius, localizado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas, uma das fontes de luz síncrotron mais avançadas do mundo. Com diversas linhas de luz projetadas para técnicas específicas, o Sirius oferece soluções para diferentes áreas de pesquisa. Por exemplo, a linha Mogno, com faixa de energia entre 22 e 67,5 keV, é dedicada à aquisição de imagens tridimensionais em multiescala. Já a linha Ema, com faixa de energia de 2,7 a 30 keV, é voltada para espectroscopia e difração de raios X. Adicionalmente, a linha Carnaúba, operando entre 2,05 e 15 keV, combina múltiplas técnicas de caracterização baseadas em absorção, espalhamento e emissão de raios X, incluindo espectroscopia XANES (LNLS, 2025).

2.4. Difração de Raios X

Em 1912, Max von Laue demonstrou que, ao atravessar um cristal, os raios X não seguem um trajeto linear, mas sofrem desvio em múltiplas direções, formando um padrão característico. Esse fenômeno, conhecido como difração de raios X, ocorre porque os átomos dentro do cristal estão organizados de maneira periódica, como uma rede tridimensional. Quando a radiação incide sobre essa estrutura ordenada, parte dos raios X é espalhada pelos átomos. Em determinadas direções, as ondas espalhadas se somam de forma construtiva, gerando máximos de intensidade, enquanto em outras ocorrem interferências destrutivas, cancelando-se mutuamente. Esse padrão de difração fornece informações detalhadas sobre a disposição atômica e a simetria cristalina do material analisado (Kemp e Alcock, 2017).

Esse comportamento foi formalizado posteriormente por William Lawrence Bragg e seu pai, William Henry Bragg, por meio da Lei de Bragg (Equação III), que estabelece a relação matemática entre o ângulo de incidência, o espaçamento interplanar e o comprimento de onda da radiação incidente (Kemp e Alcock, 2017) (Figura 11):

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{Equação III})$$

Onde “ n ” é um número inteiro (ordem da difração), “ λ ” é o comprimento de onda da radiação, “ d ” é a distância entre os planos cristalinos e “ θ ” é o ângulo de incidência do feixe de raios X em relação ao plano de difração. Essa equação descreve as condições para a interferência construtiva dos feixes difratados, permitindo a determinação das distâncias interatômicas e, conseqüentemente, a elucidação da estrutura cristalina dos materiais (Kemp e Alcock, 2017).

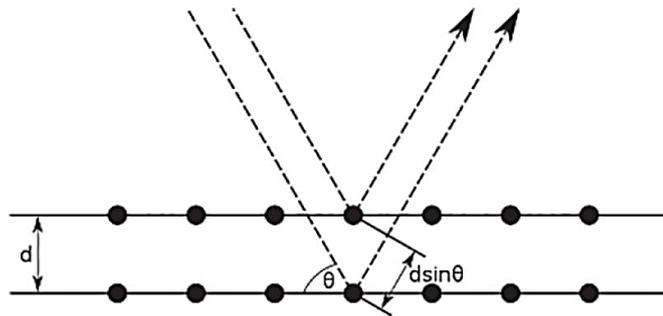


Figura 11. Esquema da difração de Bragg: dois feixes idênticos, ao interagirem com um cristal, são espalhados por diferentes átomos dentro da estrutura. A interferência construtiva ocorre quando a diferença de percurso é um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação incidente (Fonte: Kemp e Alcock, 2017).

Os Braggs investigaram a estrutura cristalina de diversos compostos, como NaCl, KCl, KBr e KI, utilizando a difração de raios X para determinar suas redes cristalinas. A Figura 12 apresenta um padrão de difração obtido a partir de um monocristal de cloreto de sódio (NaCl), evidenciando a organização periódica dos átomos em sua estrutura cristalina. Esse tipo de difratograma é fundamental para a determinação estrutural de materiais cristalinos, pois cada padrão gerado é único e reflete a disposição atômica interna do material (Kemp e Alcock, 2017).

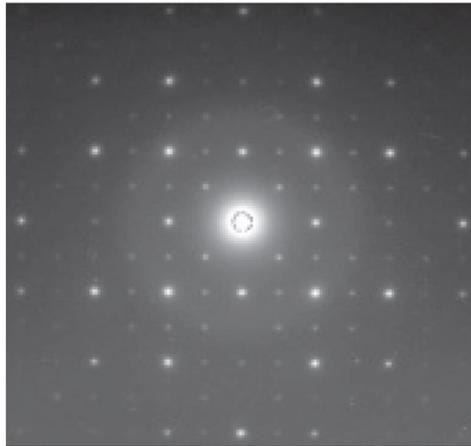


Figura 12. Padrão de difração de raios X obtido a partir de um monocristal de NaCl, onde os pontos brilhantes correspondem às regiões de maior intensidade dos feixes difratados, resultado da interferência construtiva. Esses padrões surgem da interação dos raios X com os planos atômicos regularmente espaçados na estrutura cristalina, revelando sua organização simétrica (Fonte: Kemp e Alcock, 2017).

Na prática, os planos cristalinos que contribuem para a difração são descritos pelos índices de Miller (hkl), que representam a orientação dos planos atômicos dentro da estrutura cristalina. Cada conjunto de índices (hkl) corresponde a uma família de planos específicos (Figura 13), sendo essencial para a interpretação dos difratogramas obtidos em experimentos de DRX. Assim, os picos de difração observados em um difratograma são diretamente associados aos diferentes conjuntos de planos cristalinos presentes na amostra, permitindo a identificação e caracterização de sua estrutura interna (Cullity e Stock, 1978).

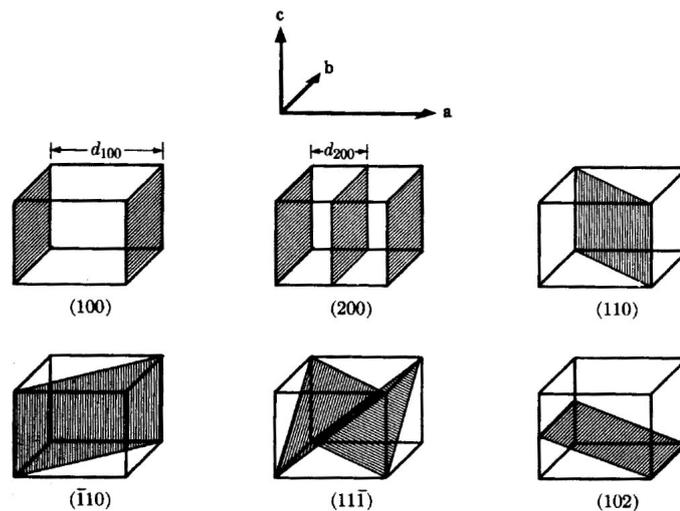


Figura 13. Representação de diferentes planos cristalinos indexados pelos índices de Miller (hkl). Cada estrutura ilustra um conjunto específico de planos dentro de uma rede cristalina cúbica, evidenciando a orientação e o espaçamento entre eles. Esses planos desempenham um papel fundamental na difração de raios X, uma vez que os

picos de difração observados em um difratograma estão diretamente relacionados às famílias de planos cristalinos presentes no material (Fonte: Cullity e Stock, 1978).

Nesse contexto, a difração de raios X (DRX) tornou-se uma das principais técnicas para a identificação e caracterização de materiais cristalinos. Em geociências, a DRX é amplamente empregada para determinar a estrutura e a composição mineralógica de amostras, permitindo a identificação das fases cristalinas presentes. Diversos trabalhos utilizaram a DRX para caracterizar inclusões em diamantes, contribuindo para a compreensão das condições de formação desses minerais e dos processos geodinâmicos associados (Kunz *et al.*, 2002; Nestola *et al.*, 2012; Kaminsky *et al.*, 2015; Wenz *et al.*, 2019; Anzolini *et al.*, 2019).

2.5. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é fundamentada no efeito Raman, descrito por Raman e Krishnan (1928), que ocorre devido à dispersão inelástica da luz. Nesse fenômeno, uma pequena fração da radiação visível interage com as moléculas de um material, resultando em uma alteração na frequência da luz. Essa mudança ocorre pela troca de energia entre a radiação incidente e as vibrações ou rotações dos átomos do material, gerando um espectro vibracional único que fornece informações detalhadas sobre a estrutura química e as características vibracionais do material analisado. Essa técnica tem ampla aplicação em estudos científicos e industriais devido à sua precisão e versatilidade (Sala, 2008; Czeruszewicz *et al.*, 2011; Smith *et al.*, 2022).

No nível molecular, o efeito Raman pode ser entendido como uma colisão inelástica entre um fóton incidente e uma molécula, resultando em uma troca de energia vibracional (ΔE_m). A frequência da radiação incidente é geralmente muito maior do que as frequências vibracionais do material, mas insuficiente para causar transições eletrônicas. Durante esse processo, a energia do fóton disperso ($h\nu_s$) difere da energia do fóton incidente ($h\nu_i$) em uma quantidade igual a ΔE_m , conservando a energia, onde $\Delta E_m = h\nu_i - h\nu_s$ (Equação IV). Quando a molécula ganha energia ($\Delta E_m > 0$), a frequência do fóton disperso (ν_s) é menor que a do fóton incidente (ν_i), resultando em linhas Stokes no espectro (Stokes: indica perda de energia pelo fóton disperso em relação ao incidente). Por outro lado, quando a molécula perde energia ($\Delta E_m < 0$), ν_s é maior que ν_i , gerando linhas anti-Stokes no espectro Raman (anti-Stokes: indica ganho de energia pelo fóton disperso em relação ao incidente) (Sala, 2008).

Em um espectrômetro Raman, a amostra é irradiada com uma fonte intensa de radiação monocromática, geralmente na região visível do espectro (Figura 3). Os espectros gerados são representados graficamente, correlacionando a intensidade do sinal às energias vibracionais, expressas em uma escala de número de onda (cm^{-1}). Essa escala padroniza a interpretação ao indicar a diferença de energia entre os fótons espalhados e os incidentes, ajustada ao comprimento de onda do laser utilizado (Smith *et al.*, 2022). Cada pico no espectro reflete uma frequência vibracional específica do material, permitindo a identificação detalhada de minerais e compostos químicos (Figura 14) (Barron *et al.*, 2008; Czeruszewicz *et al.*, 2011; Agrosi *et al.*, 2019).

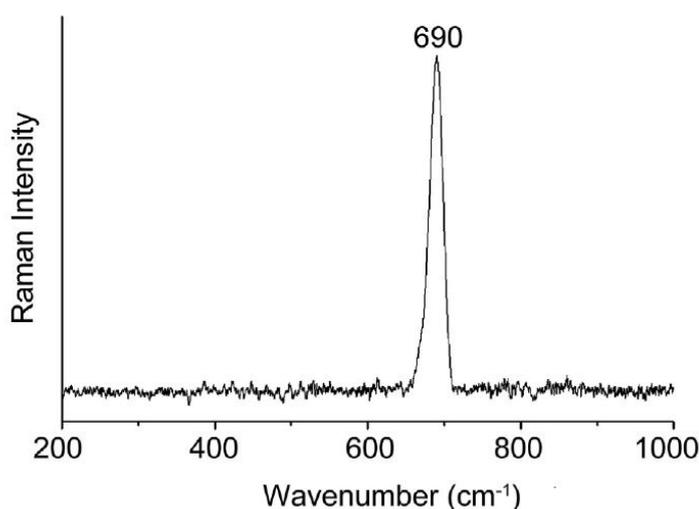


Figura 14. Espectro Raman obtido por Agrosi *et al.* (2019), representando uma inclusão de ferropericlásio/magnésio-wustita em um diamante. O eixo das abscissas (número de onda, cm^{-1}) está relacionado às frequências vibracionais dos modos moleculares, enquanto o eixo das ordenadas (intensidade Raman) representa a intensidade do espalhamento Raman. O pico característico em 690 cm^{-1} é atribuído à presença de um espinélio pertencente ao grupo das ferritas, indicando a composição mineralógica da inclusão.

Na geociências, a espectroscopia Raman tem se destacado na caracterização de inclusões minerais em diamantes devido à sua natureza não destrutiva, rapidez e necessidade mínima de preparo das amostras (Kunz *et al.*, 2002; Nimis *et al.*, 2016; Anzolini *et al.*, 2019; Nestola *et al.*, 2018; Agrosi *et al.*, 2019). A técnica é particularmente adequada para análises *in situ*, pois preserva materiais como fluidos contidos em inclusões e mantém as pressões remanescentes no sistema inclusão-hospedeiro (Smith *et al.*, 2022). Como observado por Barron *et al.* (2008), amostras de diamante com superfícies polidas tendem a apresentar respostas espectrais mais claras do que aquelas com superfícies irregulares. Entretanto, o polimento deve ser realizado com cautela para evitar danos às inclusões.

2.6. Fluorescência de Raios X

A fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica analítica baseada na interação da radiação X com os átomos de um material. Quando um átomo é excitado por uma radiação primária, seus elétrons são removidos das camadas internas, criando vacâncias que são preenchidas por elétrons de níveis superiores. Esse processo resulta na emissão de raios X característicos (Figura 7), cuja energia é específica para cada elemento químico, permitindo sua identificação (Potts *et al.*, 2005). Diferentes fontes de excitação podem ser utilizadas, incluindo tubos de raios X convencionais e fontes de radiação síncrotron.

A técnica tem sido aplicada no estudo de inclusões em diamantes de forma não destrutiva, permitindo a análise química *in situ*, sem a necessidade de extração mecânica, o que representa uma grande vantagem para estudos de gemas (Ohigashi *et al.*, 2002; Meng *et al.*, 2003) e petrologia mantélica (Sitepu *et al.*, 2005). No caso de diamantes naturais, Sitepu *et al.* (2005) utilizaram a FRX por radiação síncrotron para mapear a distribuição química das inclusões, revelando a presença de elementos como Ti, Cr, Fe, Ni, Cu e Zn, mesmo quando não visíveis por microscopia óptica, demonstrando a eficácia da técnica na identificação e caracterização mineralógica *in situ*.

2.7. Espectroscopia XANES (*X-ray Absorption Near-edge Structure*)

A espectroscopia de absorção de raios X próxima à borda (XANES) é uma subdivisão da espectroscopia de absorção de raios X (XAS), uma técnica amplamente utilizada para investigar a estrutura eletrônica e o ambiente químico de átomos em materiais sólidos e líquidos. A Figura 15 apresenta um espectro XAS típico, destacando as regiões de pré-borda, XANES e EXAFS (*extended x-ray absorption fine-structure*). A pré-borda (*pre-edge*) corresponde a feições sutis antes da borda de absorção principal, enquanto o XANES, que se estende até aproximadamente 50 eV após a borda, é altamente sensível ao estado de oxidação e à coordenação química do elemento absorvedor. O EXAFS, em energias mais altas, produz informações geométricas sobre distâncias interatômicas e números de coordenação (Alp *et al.*, 1990; LNLS, 2024).

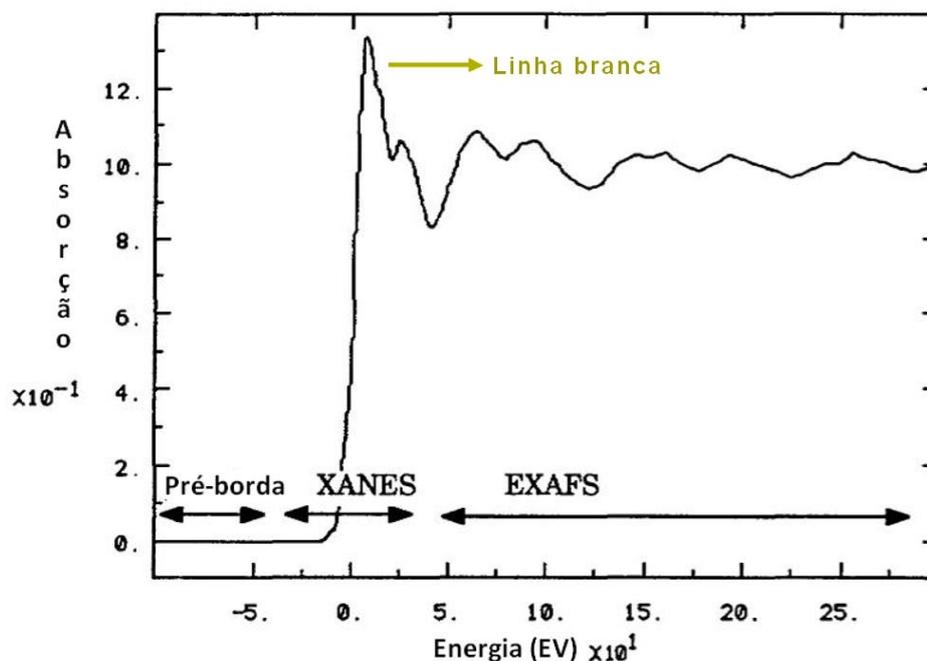


Figura 15. Espectro XAS ilustrando a borda K do cobre ($E = 8979 \text{ eV}$), destacando as regiões de pré-borda, XANES e EXAFS. A linha branca, principal pico de absorção no XANES, é evidenciada com uma seta. O ponto zero da energia é definido em relação à posição da borda K do elemento (Fonte: modificado de Alp *et al.*, 1990).

Cada elemento químico possui bordas de absorção distintas, e a escolha da borda é essencial para obter informações específicas. No XANES, a energia dos raios X é ajustada para coincidir com a borda de absorção do elemento estudado, permitindo a excitação de seus elétrons para níveis de energia mais altos. A borda K, correspondente à excitação de elétrons do nível 1s, é usada para elementos leves e intermediários, como ferro (Fe), oxigênio (O), manganês (Mn) e titânio (Ti), enquanto as bordas L e M, associadas às camadas 2s/2p e 3s/3p, são mais comuns para elementos pesados, como chumbo (Pb) e urânio (U). No caso do ferro (Fe), a análise da borda K permite a determinação de seu estado de oxidação e ambiente de coordenação (Koningsberger e Prins, 1988).

Durante um experimento de XANES, um feixe de raios X incide sobre a amostra e seus fótons são absorvidos pelos átomos do material. Quando a energia do fóton atinge um valor crítico, ele pode excitar um elétron de uma camada interna (por exemplo, a camada K) para um estado de energia mais alto, deixando uma vacância no átomo. Esse processo leva à reconfiguração eletrônica, podendo resultar na emissão de fluorescência de raios X, fenômeno diretamente relacionado à absorção inicial, permitindo inferências sobre a composição e estrutura do material (Stöhr, 1992; Kasrai *et al.*, 1996).

A análise do espectro XANES permite determinar a energia exata de excitação dos elétrons, fornecendo informações detalhadas sobre o estado de oxidação e a coordenação química dos átomos absorventes. Como demonstrado por Piquer *et al.* (2014) e Slimani *et al.* (2021), essa técnica é uma ferramenta eficaz na diferenciação entre fases de óxidos de ferro, como magnetita (Fe_3O_4) e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), devido às distintas assinaturas espectrais resultantes das diferenças no estado de oxidação e na coordenação dos íons de ferro. Dessa forma, essa técnica se destaca na caracterização de materiais sob diferentes condições experimentais, sendo amplamente empregada em estudos de transições eletrônicas e reatividade química (Henderson *et al.*, 2014; Wilhelm *et al.*, 2016; Nattino *et al.*, 2020).

Kuzmin e Chaboy (2014) demonstram que, para o estudo de óxidos de ferro, a espectroscopia XANES na borda K do Fe é ideal para capturar variações estruturais associadas às nanopartículas. A técnica permite determinar as proporções relativas das diferentes fases de óxido de ferro presentes no material, caso existam. A Figura 16 apresenta os espectros XANES na borda K do Fe para amostras de referência de óxidos de ferro na fase *bulk* (Piquer *et al.*, 2014), evidenciando a relação entre o deslocamento da borda de absorção e o estado de oxidação do ferro na estrutura.

Especificamente, quanto maior o estado de oxidação do Fe no material, mais deslocado para energias mais altas será o pico de absorção. Esse efeito pode ser observado na comparação entre os espectros da wüstita (FeO), magnetita (Fe_3O_4) e hematita (Fe_2O_3). A wüstita (FeO) contém ferro no estado Fe^{2+} , apresentando o menor estado de oxidação entre os três compostos, o que resulta em uma borda de absorção em energias mais baixas. A magnetita (Fe_3O_4), por sua vez, possui uma composição mista de Fe^{2+} e Fe^{3+} , o que faz com que sua borda de absorção esteja em uma posição intermediária entre a wüstita e a hematita. Já a hematita (Fe_2O_3), composta exclusivamente por Fe^{3+} , exibe o maior estado de oxidação, apresentando a borda de absorção mais deslocada para energias mais altas. Esse padrão de deslocamento progressivo da borda de absorção, conforme a oxidação do Fe aumenta, é uma característica fundamental para a identificação e diferenciação de fases em óxidos de ferro por meio da espectroscopia XANES.

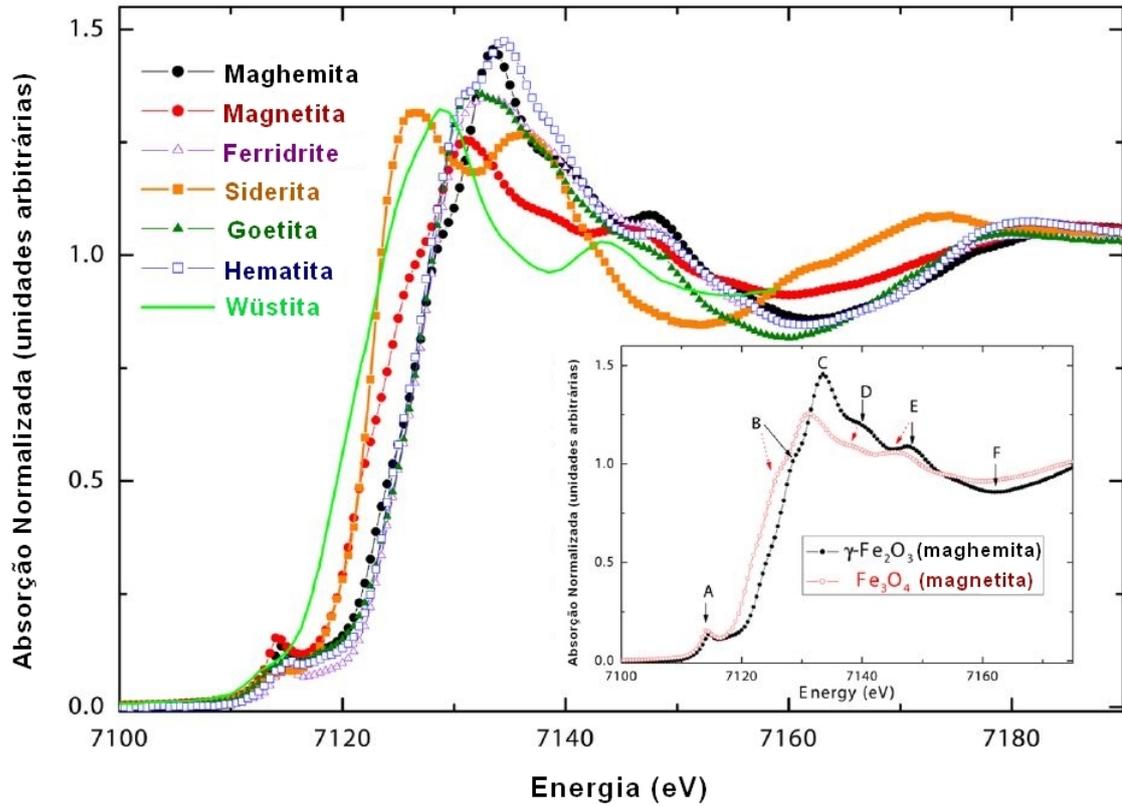


Figura 16. Espectros experimentais de XANES na borda K do Fe para diferentes amostras de referência de óxidos de ferro na fase *bulk*. No detalhe, é apresentada uma comparação ampliada dos espectros de XANES para as amostras de referência de magnetita (Fe_3O_4) e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), evidenciando as diferenças nas assinaturas espectrais dessas fases. Nota-se que a maghemita, composta exclusivamente por Fe^{3+} , exibe uma linha branca mais intensa do que a magnetita, que contém uma mistura de Fe^{2+} e Fe^{3+} (Fonte: adaptado de Piquer *et al.*, 2014).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo, serão detalhados os materiais utilizados, os procedimentos de preparação das amostras e as condições experimentais adotadas para as análises por microtomografia computadorizada de raios X (micro-CT), espectroscopia Raman, difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX) e espectroscopia XANES (Figura 17).

As amostras analisadas neste estudo foram gentilmente cedidas pelo professor Tiago Luis Reis Jalowitzki (IG/UnB). As análises realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) foram conduzidas em colaboração com os geólogos Fernanda Gervasoni, Carolina Michelin Camarda e Daniel Grings Cedeño.

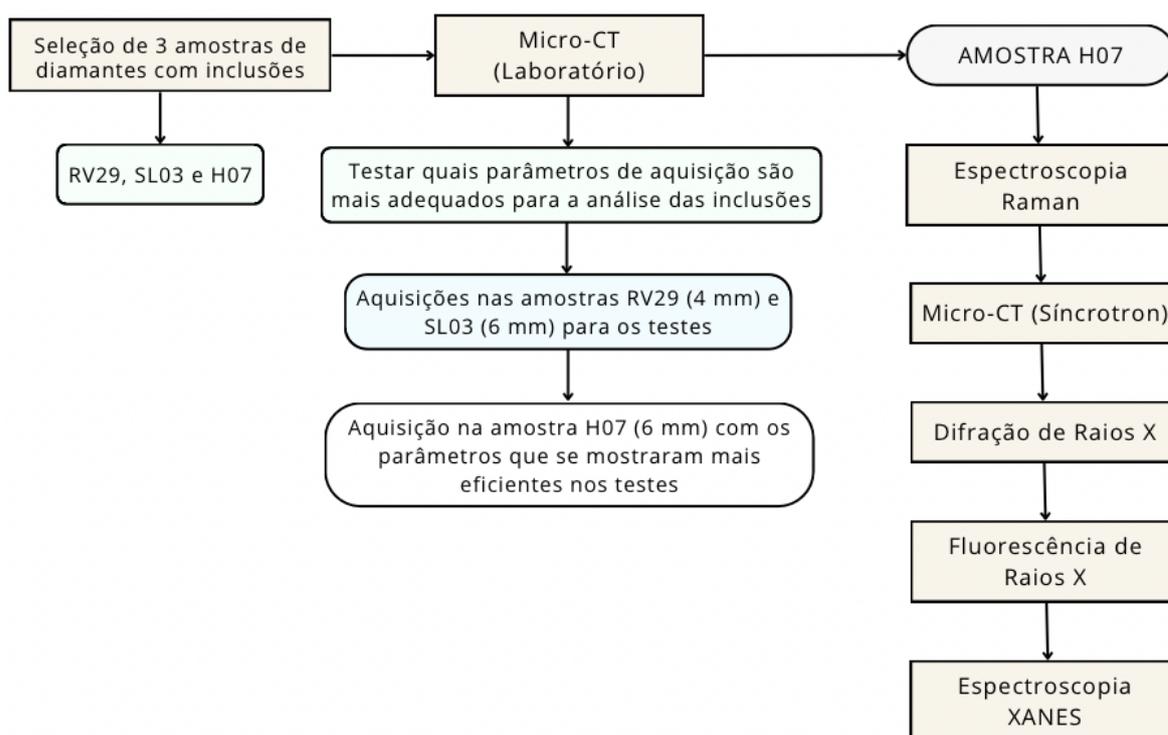


Figura 17. Fluxograma resumindo as principais etapas do estudo, desde a seleção das amostras até a caracterização por técnicas complementares. Esse esquema permite visualizar a interconexão entre os diferentes métodos utilizados para a obtenção de dados estruturais e composicionais.

3.1. Amostras e Análise por Microtomografia Computadorizada de Raios X (Micro-CT)

Este estudo utilizou três amostras de diamantes com inclusões minerais provenientes da província Kimberlítica de Juína, Mato Grosso, Brasil. As amostras, identificadas como RV29, SL03 e H07 (Figura 18), foram selecionadas devido à presença de inclusões visíveis e à heterogeneidade mineral, características que as tornam ideais para análises detalhadas. As laterais das amostras foram previamente polidas para facilitar a análise por outras técnicas, como Espectroscopia Raman (Barron *et al.* 2008).

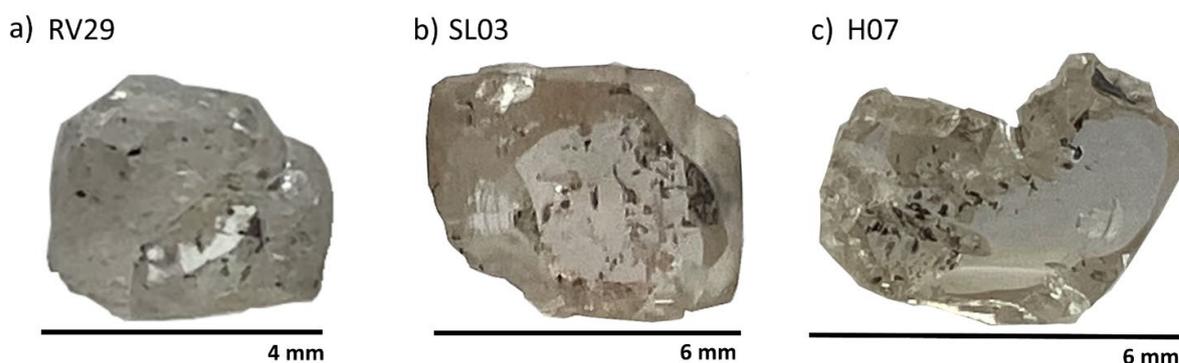


Figura 18. Amostras de diamante analisadas neste estudo. a) Amostra RV29; b) Amostra SL03; c) Amostra H07.

As análises por micro-CT seguiram protocolos desenvolvidos no presente estudo e descritos em detalhe em um artigo submetido para publicação. Durante o estudo, foram testados diferentes parâmetros de aquisição na micro-CT baseada em laboratório, incluindo o uso de filtros de alumínio (0,5 mm), variações de voltagem (59 a 80 kV) e tempos de exposição (750 a 2100 ms). Esses testes foram fundamentais para identificar as configurações mais adequadas e otimizar o contraste das projeções, o que minimiza artefatos como *beam hardening* e a sobreposição de escala de cinza, e assegurando imagens de alta qualidade, especialmente em amostras heterogêneas como os diamantes com inclusões.

Com base nos resultados das análises por micro-CT de laboratório, foram realizadas análises adicionais na amostra H07, empregando micro-CT baseada em síncrotron, espectroscopia Raman, difração de raios X e espectroscopia XANES. Essa abordagem permitiu validar os dados obtidos pela micro-CT de laboratório, mas também possibilitou a comparação direta entre os métodos, enriquecendo a caracterização detalhada da composição mineralógica e dos estados de oxidação das inclusões.

3.2. Espectroscopia Raman

As análises de espectroscopia Raman na amostra H07 foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Ótica (LEO) do Instituto de Física da Universidade de Brasília (IF/UnB), utilizando o espectrômetro Horiba, modelo LabRAM HR Evolution (Universidade de Brasília, 2024). Esse equipamento conta com um microscópio confocal (CCD) e lasers semicondutores ajustáveis em comprimentos de onda de 405 nm, 532 nm, 633 nm e 785 nm (Figura 19a). Os dados foram adquiridos e processados por meio do *software* LabSpec 6 (Horiba).

Para este estudo, utilizou-se o laser de 633 nm, correspondente à região vermelha do espectro visível, operando com 100% de potência. O comprimento de onda de 633 nm, por possuir menor energia em relação ao laser de 532 nm, minimiza os efeitos térmicos, reduzindo a possibilidade de degradação ou alteração estrutural das inclusões (Agrosi *et al.*, 2019). A Figura 19b mostra o posicionamento da amostra H07 sob a objetiva de 10x, utilizada para o ajuste inicial de foco.

As análises foram realizadas em regiões previamente mapeadas por micro-CT, garantindo precisão na seleção dos pontos de interesse. A varredura espectral foi definida no intervalo de 90 a 1300 cm^{-1} (Figura 20), cobrindo bandas características de silicatos, óxidos, sulfetos, carbonatos e fosfatos. O limite superior foi estabelecido para evitar a saturação e a distorção causadas pelo pico característico do diamante em 1333 cm^{-1} (Barron *et al.*, 2008). Durante os experimentos, não foram observados danos visíveis à amostra, nem alterações significativas nos espectros obtidos, como deslocamentos de posição, intensidade ou formato dos picos. Esses resultados indicam que os parâmetros selecionados foram adequados para preservar a integridade da amostra e fornecer dados confiáveis para a caracterização mineralógica e estrutural das inclusões.

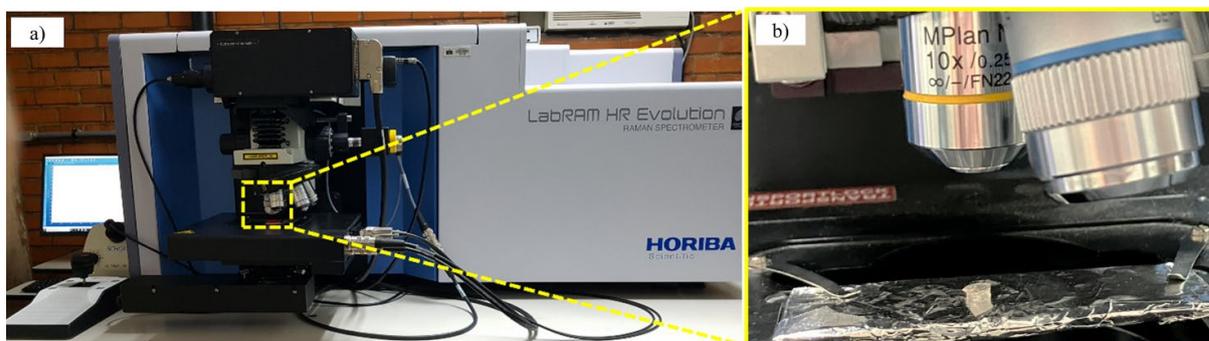


Figura 19. a) Espectrômetro Raman Horiba LabRAM HR Evolution utilizado nas análises deste trabalho, pertencente ao Laboratório de Espectroscopia Ótica (LEO/IF/UnB). b) Amostra H07 posicionada sob a objetiva de 10x, sobre uma lâmina de vidro revestida com papel alumínio.

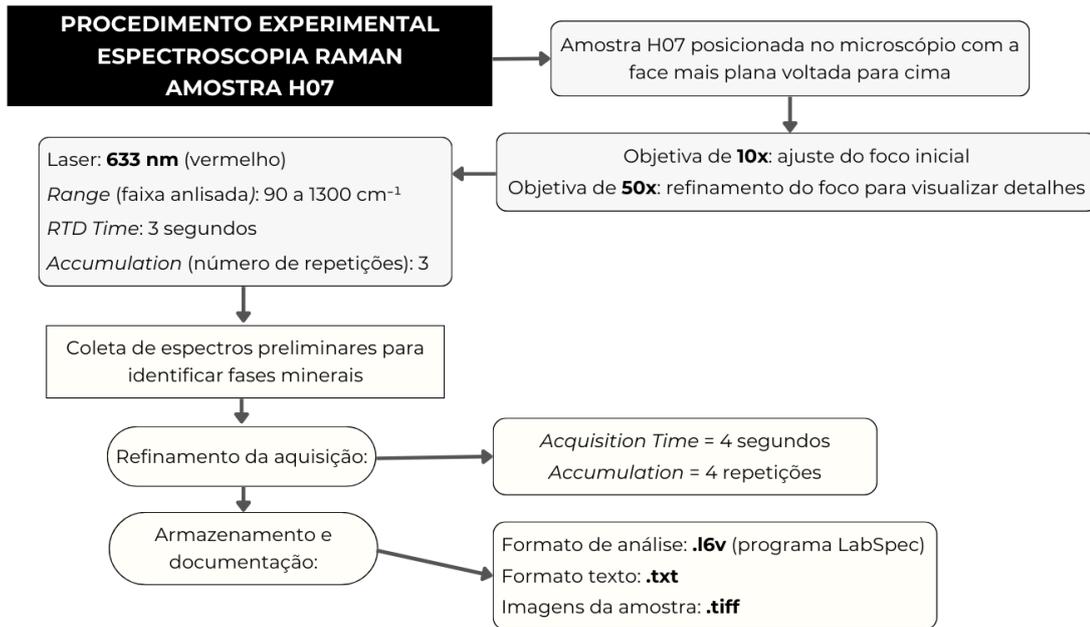


Figura 20. Fluxograma do procedimento experimental realizado na espectroscopia Raman para a amostra H07. O diagrama detalha as etapas principais do processo, incluindo o posicionamento da amostra, ajuste de foco, aquisição preliminar e refinada dos espectros, além do armazenamento e documentação dos dados. O laser de 633 nm foi utilizado com faixa espectral de 90 a 1300 cm^{-1} , garantindo a identificação das fases minerais de interesse.

Apesar da eficácia da espectroscopia Raman na identificação de fases minerais, algumas limitações técnicas devem ser consideradas na análise de inclusões em diamantes. Inclusões muito pequenas ou profundamente alojadas dentro do cristal podem gerar sinais Raman de baixa intensidade, dificultando a obtenção de espectros com qualidade suficiente para identificação precisa (Barron *et al.*, 2008). Além disso, o forte sinal Raman do próprio diamante pode mascarar ou interferir na resposta espectral das inclusões, tornando a distinção entre diferentes fases mineralógicas mais desafiadora (Barron *et al.*, 2008). Outro fator crítico é a necessidade de uma calibração precisa do equipamento, bem como a experiência do operador, já que parâmetros inadequados, como a escolha do comprimento de onda do laser ou configurações de exposição incorretas, podem comprometer significativamente os resultados. Essas limitações foram cuidadosamente consideradas durante o planejamento experimental, com o objetivo de maximizar a confiabilidade dos dados obtidos.

3.3. Difração de Raios X

Os dados de difração da amostra H07 foram adquiridos na linha de luz EMA (*Extreme Condition Methods of Analysis*), pertencente ao complexo do acelerador síncrotron Sirius, operado pelo Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas, São Paulo. A linha EMA é especialmente projetada para estudos de materiais sob condições extremas, oferecendo características avançadas, como alto brilho (fluxo de até 1×10^{14} fótons por segundo) e feixes altamente focados (dimensões de até 1 a 10 μm). Essas características possibilitam a análise da inclusão dentro da matriz de diamante sem necessidade de moagem da amostra. A análise foi conduzida na estação de microfoco (Figura 21), utilizando um difratômetro multi-eixo Huber 6-Círculos (Huber-6C), equipado com um berço Euleriano e precisão angular de $0,0005^\circ$ (LNLS, 2024).

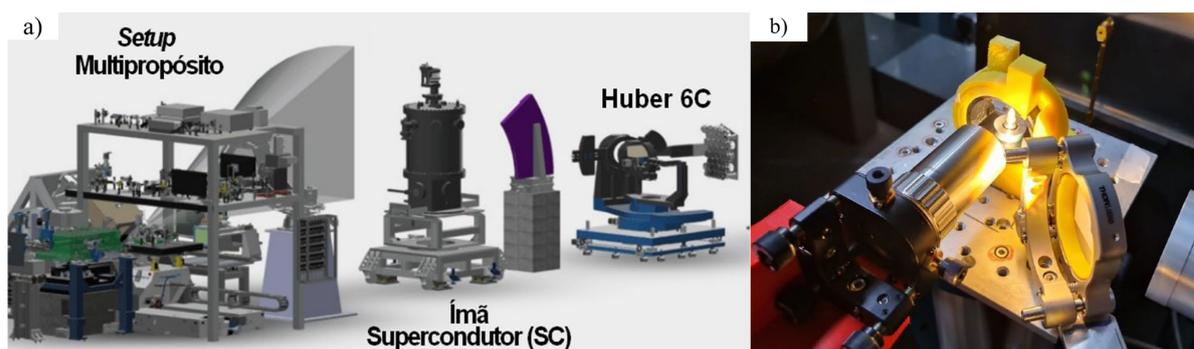


Figura 21. Cabana experimental de microfoco da linha EMA. Para a realização de análises por XAS (Espectroscopia de Absorção de Raios X), DRX (Difração de Raios X), XRS (Espalhamento Raman de Raios X) e CDI (Imagem Coerente de Difração), três estações experimentais são posicionadas ao longo do caminho do feixe: configuração multipropósito, ímã supercondutor (SC) e Huber 6C (Fonte: modificado de LNLS, 2024). b) Imagem da configuração experimental utilizada por Camarda (2023) na linha de luz EMA. A mesma configuração foi adotada neste estudo (Fonte: Camarda, 2023).

A aquisição de dados de DRX foi realizada na inclusão I, previamente mapeada por microtomografia computadorizada (micro-CT) (Figura 26) e identificada como magnetita por meio de espectroscopia Raman. Durante o experimento, foi realizada uma varredura na faixa de energia em torno de 12,7 keV, com calibração utilizando um padrão de LaB6 e comprimento de onda de 0,9686 Å. Os dados brutos foram processados no *software* Dioptas (Prescher e Prakapenka, 2015), onde os espectros foram convertidos em gráficos de intensidade versus 2θ . Em seguida, os difratogramas experimentais foram comparados com padrões cristalográficos

teóricos, utilizando arquivos no formato .CIF (*crystallographic information file*, arquivo de informações cristalográficas) disponibilizados pela *International Union of Crystallography* (IUCr, 2024). Esse procedimento possibilitou a determinação dos respectivos índices de Miller (hkl) e a identificação das fases presentes.

Para garantir maior robustez na análise, foram adquiridos oito difratogramas na inclusão I, posteriormente sobrepostos no Dioptas para melhor avaliação da correspondência entre os picos experimentais e teóricos. A sobreposição dos padrões teóricos baseou-se nos arquivos no formato .CIF dos respectivos minerais, assegurando a compatibilidade entre os dados experimentais e os valores esperados. Os arquivos utilizados seguem uma nomenclatura padronizada, sendo identificados pelo prefixo “mag_”, seguido de códigos numéricos que diferenciam cada varredura (Figuras 22, 23 e 24).

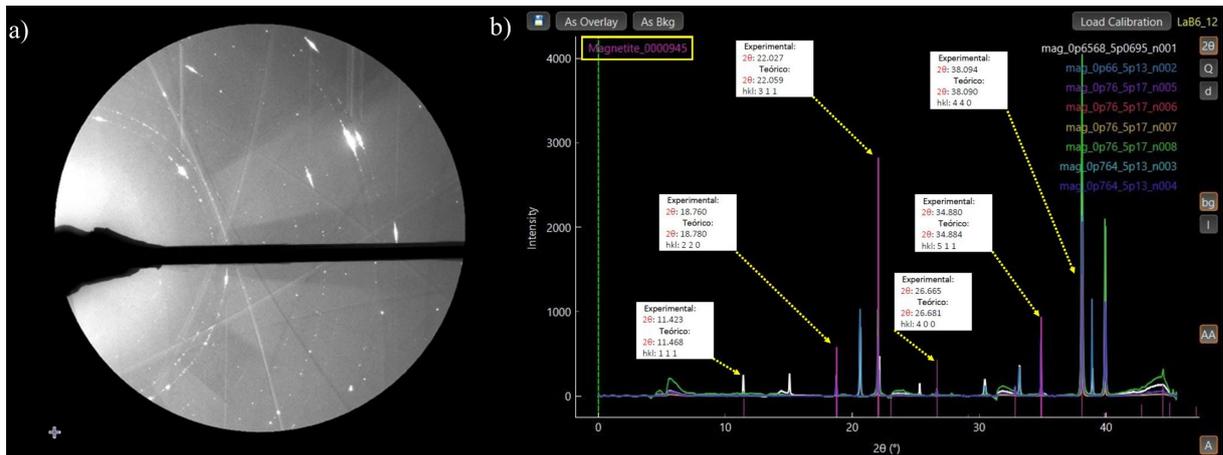


Figura 22. Análise por DRX na inclusão I, destacando a presença de magnetita (Fe₃O₄). a) Imagem de DRX de um dos oito arquivos adquiridos. b) Difratograma processado no *software* Dioptas, com sobreposição dos picos teóricos da magnetita e seus respectivos índices de Miller (h k l), conforme arquivos no formato .CIF. A correspondência entre os picos experimentais e teóricos valida a identificação desse mineral na inclusão. Pequenas variações podem ser atribuídas à influência da matriz do diamante e a possíveis efeitos de textura preferencial.

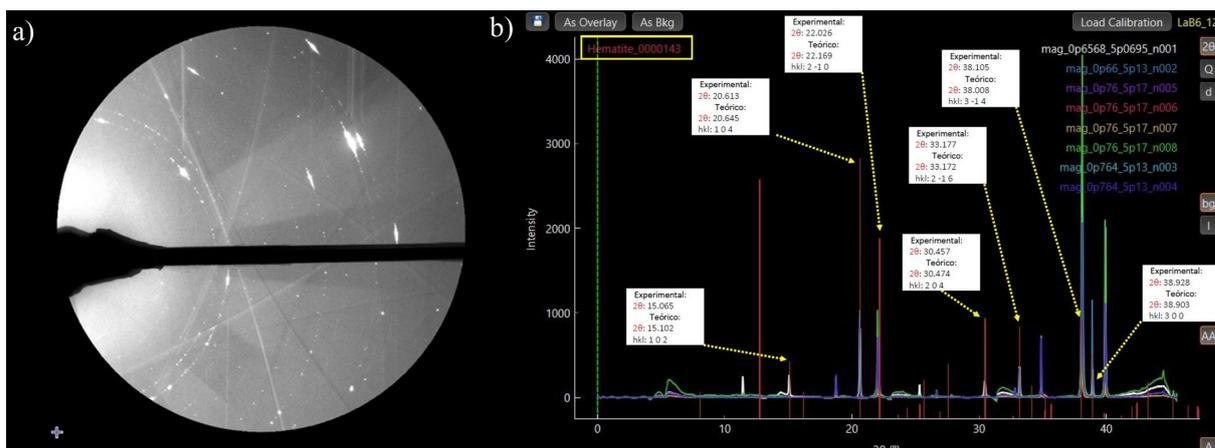


Figura 23. Análise por DRX na inclusão I, destacando a presença de hematita (Fe_2O_3). a) Imagem de DRX de um dos oito arquivos adquiridos. b) Difractograma processado no *software* Dioptas, com sobreposição dos picos teóricos da hematita e seus respectivos índices de Miller (h k l), conforme arquivos no formato .CIF. A correspondência entre os picos experimentais e teóricos reforça a identificação desse mineral na inclusão. Pequenas variações podem estar relacionadas à influência da matriz do diamante e a possíveis efeitos de textura preferencial.

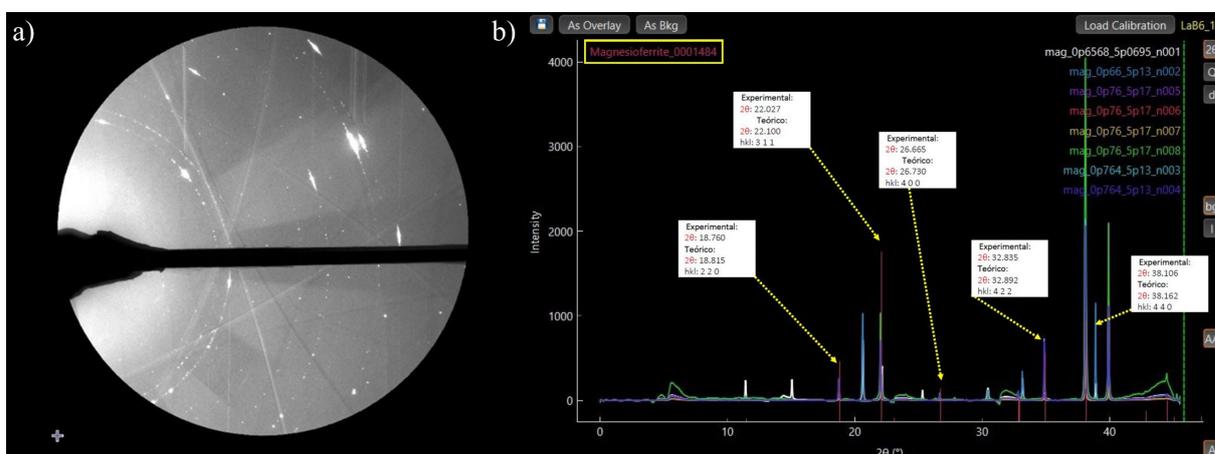


Figura 24. Análise por DRX na inclusão I, destacando a presença de magnesioferrita (MgFe_2O_4). a) Imagem de DRX ilustrativa de um dos oito arquivos adquiridos. b) Difractograma processado no *software* Dioptas, com sobreposição dos picos teóricos da magnesioferrita e seus respectivos índices de Miller (h k l), conforme arquivos no formato .CIF. A correspondência entre os picos experimentais e teóricos sustenta a identificação desse mineral na inclusão. Pequenas variações podem ser atribuídas à influência da matriz do diamante e a possíveis efeitos de textura preferencial.

3.4. Fluorescência de Raios X e Espectroscopia XANES

As análises de FRX e XANES foram realizadas na linha de luz Carnaúba (*Coherent X-ray Nanoprobe Beamline*) do Sirius, localizada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Essa linha de luz opera na faixa de energia de 2,05 a 15 keV e possibilita a investigação detalhada de elementos químicos específicos por meio de técnicas de absorção, espalhamento e emissão de raios X. Para este estudo, utilizou-se a estação Tarumã (Figura 25) (LNLS, 2024).

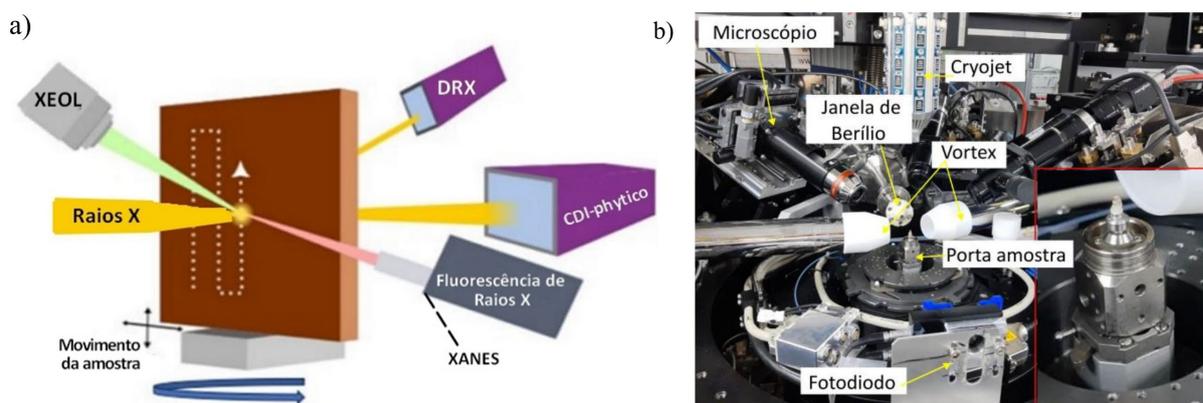


Figura 25. a) Esquema ilustrativo da interação do feixe de raios X com a amostra na estação Tarumã da linha de luz Carnaúba (Sirius/LNLS), destacando as técnicas analíticas utilizadas, como fluorescência de raios X (FRX) e estrutura de absorção de raios X próxima à borda (XANES) (Fonte: modificado de LNLS, 2024). b) Configuração experimental detalhada da estação, evidenciando componentes como o porta-amostra, os detectores de fluorescência (Vortex) e o sistema Cryojet (Fonte: Camarda, 2023).

Antes da análise por XANES, foram adquiridos mapas de fluorescência de raios X (FRX) na inclusão I, permitindo uma caracterização preliminar da composição química da inclusão. Com base nesses mapas, foram selecionadas coordenadas específicas para a aquisição dos espectros XANES, garantindo que a análise de absorção fosse conduzida em regiões representativas da composição da amostra.

A aquisição dos mapas de fluorescência foi realizada com um feixe de 12 keV e um tempo de exposição de 172 segundos. Os mapeamentos foram conduzidos em duas áreas de varredura, sendo uma de $80 \times 80 \mu\text{m}$ e outra de $10 \times 10 \mu\text{m}$, com tamanhos de pixel de 800 nm e 100 nm, respectivamente. A amostra foi posicionada nas coordenadas x: -1.224 mm, y: 5.38 mm, z: 0.5 mm, com um ângulo de rotação R_y : -0.2° . Durante a aquisição, foi utilizada a técnica de *flyscan* (varredura contínua), garantindo uma varredura eficiente com uma matriz de 250×250 pontos e espaçamento de 5 μm entre os pixels. Após o mapeamento por FRX, a

caracterização por espectroscopia XANES foi realizada na borda K do ferro (Fe K-edge ~ 7112 eV), utilizando o modo *step scan* (varredura por passos), com variação de energia entre 7080 e 7180 eV.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise por Microtomografia (Micro-CT)

Os resultados das análises por micro-CT realizadas neste estudo foram detalhados em um artigo submetido para publicação. Esse trabalho avaliou diferentes parâmetros de aquisição e suas implicações na qualidade das imagens, considerando o uso de filtros, ajustes de voltagem e tempos de exposição.

4.2 Análise por Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi empregada para a caracterização mineralógica das inclusões presentes na amostra H07, permitindo a identificação das fases minerais com base em seus espectros vibracionais. Para garantir uma abordagem direcionada na escolha dos pontos de medição, as inclusões foram previamente mapeadas por microtomografia computadorizada (micro-CT), o que facilitou a sua localização na análise Raman (Figura 26). Os espectros obtidos foram comparados com bases de dados espectroscópicos, como o RRUFF Database (RRUFF, 2024), além de estudos prévios da literatura, visando a identificação confiável das fases minerais. Embora diversas medições tenham sido realizadas, os picos espectrais mais consistentes e representativos foram selecionados e estão apresentados na Tabela 1, juntamente com a identificação mineral preliminar.

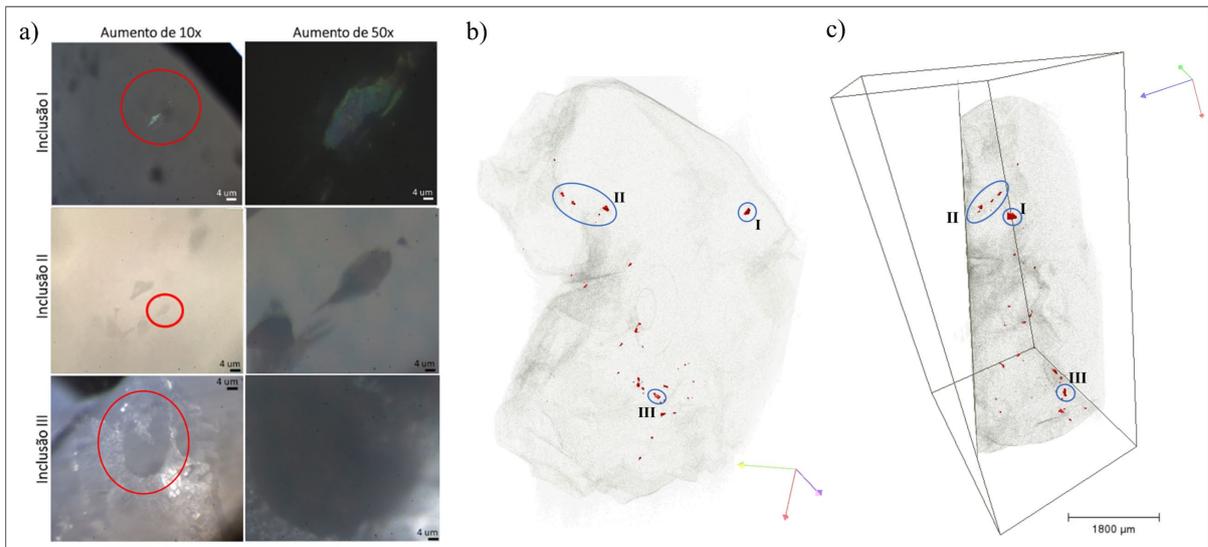


Figura 26. Integração das técnicas de micro-CT e espectroscopia Raman na caracterização das inclusões da amostra H07. a) Imagens obtidas pelo microscópio óptico acoplado ao espectrômetro Raman, registradas sob aumentos de 10x e 50x. O círculo vermelho destaca a posição das inclusões. b) Visualização tridimensional da amostra em vista frontal. c) Visualização tridimensional sob um ângulo diferente, destacando a profundidade das inclusões em relação à superfície do diamante. As regiões circuladas em azul indicam as principais inclusões identificadas, denominadas como I, II e III

Tabela 1. Identificação mineralógica das inclusões na amostra H07 por espectroscopia Raman. Os valores de deslocamento Raman (cm^{-1}) foram comparados com dados da literatura para atribuição das fases minerais presentes.

Inclusão	Espectro obtido (cm^{-1})	Mineral/Fase Atribuída
I	222; 289; 405; 668	Magnetita (Fe_3O_4)
II	600; 972	Maohokita (Magnesioferrita) (MgFe_2O_4)
III	687	Ferropericlásio [(Mg,Fe)O] / Wüstita (FeO)

O espectro Raman obtido para a inclusão I (Figura 27a) exibe picos característicos em 222 cm^{-1} , 289 cm^{-1} , 405 cm^{-1} e 668 cm^{-1} , atribuídos aos modos vibracionais da magnetita (Fe_3O_4). Esses valores apresentam excelente concordância com os dados espectrais do RRUFF Database (ID: R080025) e estudos de Agrosi *et al.* (2019), D'Ippolito *et al.* (2015) e Sparavigna (2023), que relatam frequências vibracionais semelhantes para a magnetita sob diferentes condições experimentais. D'Ippolito *et al.* (2015) relataram que a magnetita apresenta um pico característico na faixa de 663 a 706 cm^{-1} , sendo mais comumente observado em 677 cm^{-1} .

As pequenas variações nos valores dos picos podem ser atribuídas a fatores experimentais, tais como interações do laser com a matriz do diamante, que podem modificar

a resposta espectral da inclusão mineral, efeitos da orientação cristalográfica da magnetita, que influenciam os deslocamentos das frequências vibracionais, além das condições de aquisição espectral, incluindo potência do laser, tempo de exposição e resolução espectral (D'Ippolito *et al.*, 2015; Sparavigna, 2023).

O espectro Raman obtido para a inclusão II (Figura 27b) apresenta um pico intenso em 600 cm^{-1} , que pode ser atribuído à maohokita (Agrosi *et al.* 2019), um polimorfo ortorrômbico de alta pressão da magnesioferrita (MgFe_2O_4) (RRUFF ID: R060869.3). Essa transição estrutural do sistema espinélio para a fase ortorrômbica ocorre sob condições extremas do manto terrestre, como demonstrado por Agrosi *et al.* (2019) e Chen *et al.* (2019), que relataram a formação da maohokita em pressões superiores a 20-25 GPa, condições compatíveis com a zona de transição do manto. Além disso, a presença de um pico secundário em 972 cm^{-1} pode indicar a coexistência de fases acessórias, como silicatos de alta pressão, conforme sugerido por Chen *et al.* (2019).

O espectro Raman da inclusão III (Figura 27c) exibe um pico dominante em 687 cm^{-1} , compatível com a solução sólida ferropericlásio-wüstita. O ferropericlásio $[(\text{Mg,Fe})\text{O}]$ apresenta um pico característico em $\sim 690\text{ cm}^{-1}$, enquanto a wüstita (FeO) exibe bandas na faixa de $680\text{-}690\text{ cm}^{-1}$ (Agrosi *et al.*, 2019). A sobreposição espectral sugere a presença de ferropericlásio rico em ferro e/ou wüstita, fases esperadas no manto inferior sob alta pressão e temperatura. Estudos indicam que, sob determinadas condições de pressão e temperatura, a wüstita pode se formar a partir da decomposição do ferropericlásio (Kaminsky, 2015).

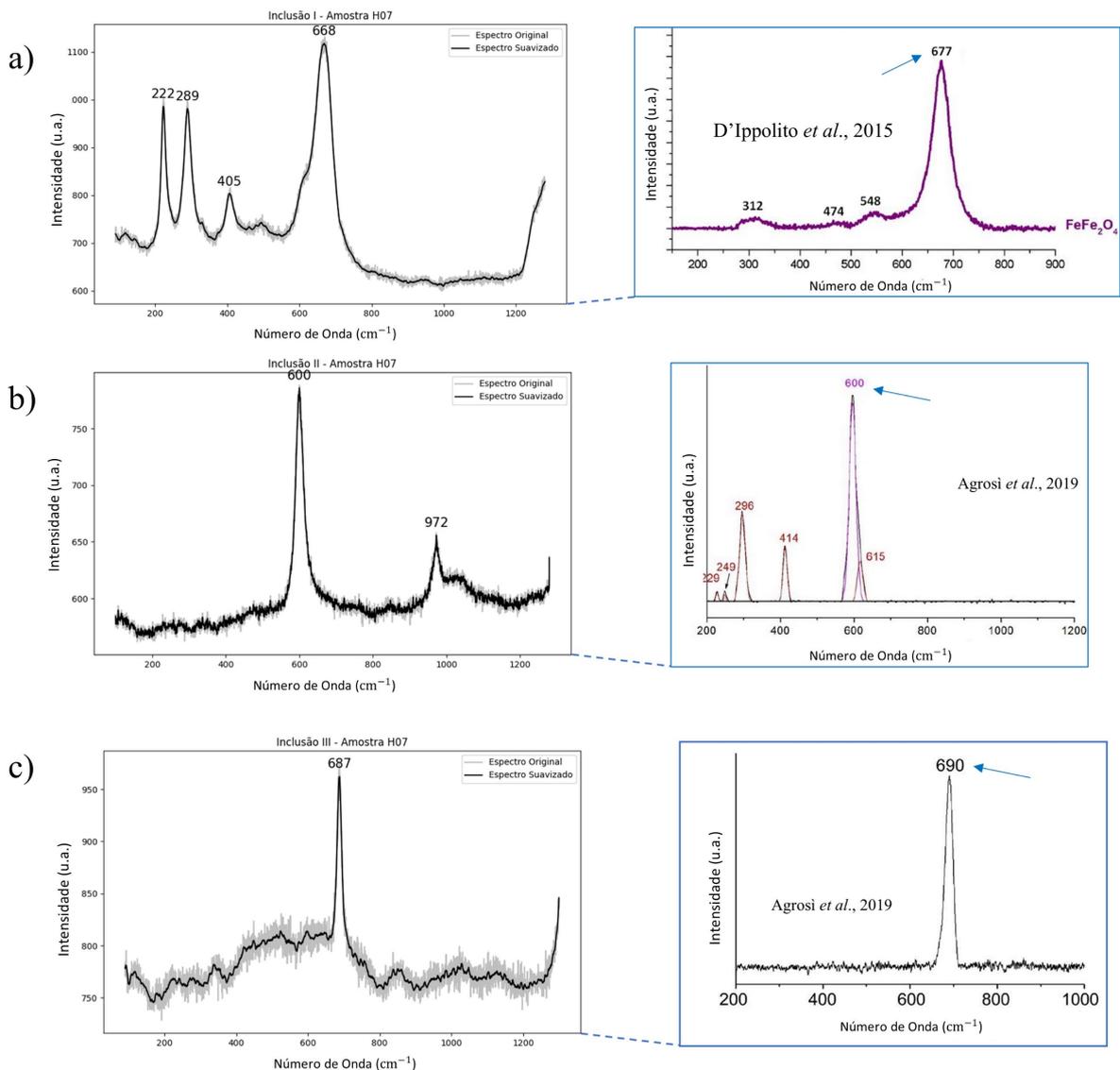


Figura 27. Espectros Raman das inclusões I, II e III da amostra H07. a) **Inclusão I**: o pico em 668 cm^{-1} é característico da magnetita (Fe_3O_4). O espectro de referência de D'Ippolito *et al.* (2015) está destacado no retângulo azul, onde a magnetita apresenta um pico em 677 cm^{-1} . b) **Inclusão II**: um pico intenso em 600 cm^{-1} sugere a presença de maohokita (CaFe_2O_4). A presença de um pico em 972 cm^{-1} pode indicar a existência de uma fase acessória, possivelmente um silicato de alta pressão. O espectro de referência de Agrosi *et al.* (2019) está destacado no retângulo azul, onde o pico em 600 cm^{-1} foi atribuído à transição pós-espínélio da magnesioferrita sob condições extremas de pressão no manto terrestre. c) **Inclusão III**: o pico observado em 687 cm^{-1} é compatível com a solução sólida ferropericlásio-wüstita $[(\text{Mg},\text{Fe})\text{O} / \text{FeO}]$. O espectro de referência de Agrosi *et al.* (2019) está destacado no retângulo azul, onde o pico em 690 cm^{-1} foi identificado como característico do ferropericlásio/magnesiowüstita. Todos os espectros foram suavizados utilizando o filtro de Savitzky-Golay para redução do ruído, com janela de 40 pontos para as inclusões I e III, e de 9 pontos para inclusão III, mantendo uma ordem polinomial de 3.

4.3 Análise por Difração de Raios X

A Tabela 2 apresenta os dados de difração de raios X (DRX) obtidos para a inclusão I (Figura 26), incluindo os valores de 2θ , os índices de Miller (hkl) e os espaçamentos interplanares d (Å). As fases minerais foram determinadas com base na literatura e nos resultados de espectroscopia Raman, sendo aquelas com melhor correspondência: magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3) e magnesioferrita (MgFe_2O_4). Outras fases minerais foram testadas, porém, devido à ausência de correspondência significativa entre os picos experimentais e teóricos, foram descartadas da análise final.

Tabela 2. Dados de DRX obtidos para a inclusão I. Os valores de 2θ e os índices de Miller (hkl) foram extraídos da análise realizada no *software* Dioptas, enquanto os espaçamentos interplanares d (Å) foram calculados a partir da Equação III.

MINERAL	PICO EXPERIMENTAL (2θ)	ÍNDICE ($h k l$)	d (Å)
Magnetita (Fe_3O_4)	11.423	(1 1 1)	7.745
	18.760	(2 2 0)	4.727
	22.027	(3 1 1)	4.032
	26.665	(4 0 0)	3.339
	34.880	(5 1 1)	2.572
	38.094	(4 4 0)	2.362
Hematita (Fe_2O_3)	15.065	(1 0 2)	5.881
	20.613	(1 0 4)	4.306
	22.026	(2 -1 0)	4.032
	30.457	(2 0 4)	2.932
	33.177	(2 -1 6)	2.700
	38.105	(3 -1 4)	2.362
Magnesioferrita (MgFe_2O_4)	18.760	(2 2 0)	4.727
	22.027	(3 1 1)	4.032
	26.665	(4 0 0)	3.339
	32.835	(4 2 2)	2.725
	38.106	(4 4 0)	2.362

As fases minerais apresentaram boa correlação com os dados experimentais, reforçando a interpretação mineralógica da inclusão. Pequenas variações entre os valores teóricos e experimentais podem estar relacionadas a fatores como tensão residual na estrutura cristalina, efeitos de textura preferencial ou influência da matriz do diamante (Kunz *et al.*, 2002; Nestola *et al.*, 2012; Wenz *et al.*, 2019). Como a inclusão permaneceu embutida na matriz do diamante e a análise não foi realizada em amostras de pó, a intensidade relativa dos picos pode estar reduzida, resultando em atenuação ou variação nos padrões de difração observados. Ainda assim, a caracterização por DRX confirma os resultados obtidos por espectroscopia Raman, corroborando a identificação da inclusão I como magnetita. A presença de hematita e magnesioferrita, identificadas por DRX, está em consonância com o contraste de densidade observado na borda da inclusão I por micro-CT, sugerindo possíveis variações mineralógicas internas.

4.4 **Análise por Fluorescência de Raios X e Espectroscopia XANES**

A Figura 28 apresenta a distribuição qualitativa dos elementos na inclusão I (Figura 26), obtida por espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX). Foram identificados ferro (Fe), manganês (Mn), níquel (Ni), cobre (Cu), zinco (Zn) e titânio (Ti), com Fe sendo o elemento predominante. A alta concentração de Fe sugere que a inclusão é predominantemente composta por fases ricas nesse elemento. A presença de Mn, Ni, Cu, Zn e Ti em menores quantidades indica variações composicionais, possivelmente associadas à coexistência de diferentes fases minerais ou à incorporação de elementos-traço em sua estrutura cristalina. A imagem de absorção em preto e branco fornece uma referência estrutural, auxiliando na correlação entre a distribuição elementar e as características morfológicas da amostra.

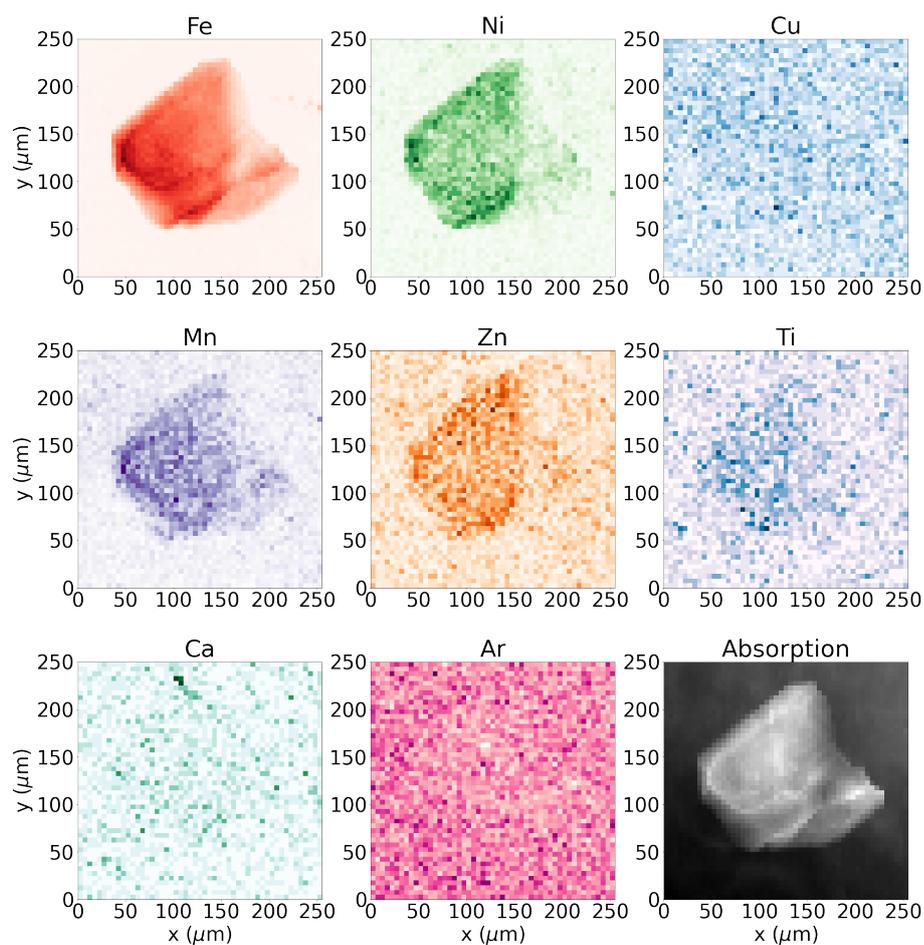


Figura 28. Análise qualitativa elementar da inclusão I utilizando espectroscopia de fluorescência de raios X. As cores representam a distribuição espacial de diferentes elementos: Fe (vermelho), Mn (roxo), Ni (verde), Cu (azul), Zn (laranja), Ti (azul claro), Ca (verde claro) e Ar (rosa). A imagem em preto e branco (*Absorption*) corresponde à absorção de raios X, servindo como referência estrutural. Esta análise se limita à distribuição qualitativa dos elementos, sem determinação de concentrações absolutas.

A Figura 29 apresenta uma análise preliminar por espectroscopia XANES dentro da inclusão I (Figura 26), evidenciando a borda K do ferro (*Fe K-edge*). A Figura 29a mostra a região dentro da inclusão I associada à coleta dos espectros XANES apresentados na Figura 29b. Segundo Koningsberger e Prins (1988), a borda K do Fe corresponde ao aumento abrupto na absorção, que ocorre quando os fótons atingem a energia necessária para ejetar um elétron do nível 1s, promovendo-o a um estado de maior energia. Esse processo resulta em um degrau característico no espectro, marcando a transição eletrônica do ferro (Stöhr, 1992; Kasrai *et al.*, 1996; Slimani *et al.*, 2021). Ao comparar o espectro médio da Figura 29b com os espectros de referência da Figura 16, observa-se que a posição da linha branca e a forma do espectro indicam a presença de óxidos de ferro na inclusão I.

As Figuras 29c-f apresentam duas componentes espectrais distintas, extraídas dos espectros da Figura 29b por meio de Análise de Componentes Principais (PCA), uma técnica que permite distinguir assinaturas espectrais associadas a diferentes composições químicas dentro da inclusão. Os espectros das componentes I (Figura 29d) e II (Figura 29f) apresentam diferenças significativas, indicando a presença de pelo menos dois óxidos de ferro distintos dentro da inclusão I. Comparando esses dados com a base de referência (Figura 16) e com os resultados prévios de DRX, a variação espectral observada pode estar associada à presença de magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3) e/ou magnesioferrita (MgFe_2O_4). No entanto, a coexistência dessas fases dentro da inclusão ainda requer confirmação adicional. O refinamento dos resultados por PCA poderá aprimorar a distinção das variações espectrais, enquanto um tratamento mais detalhado dos dados permitirá uma determinação mais precisa do estado de oxidação do ferro (Slimani *et al.*, 2021).

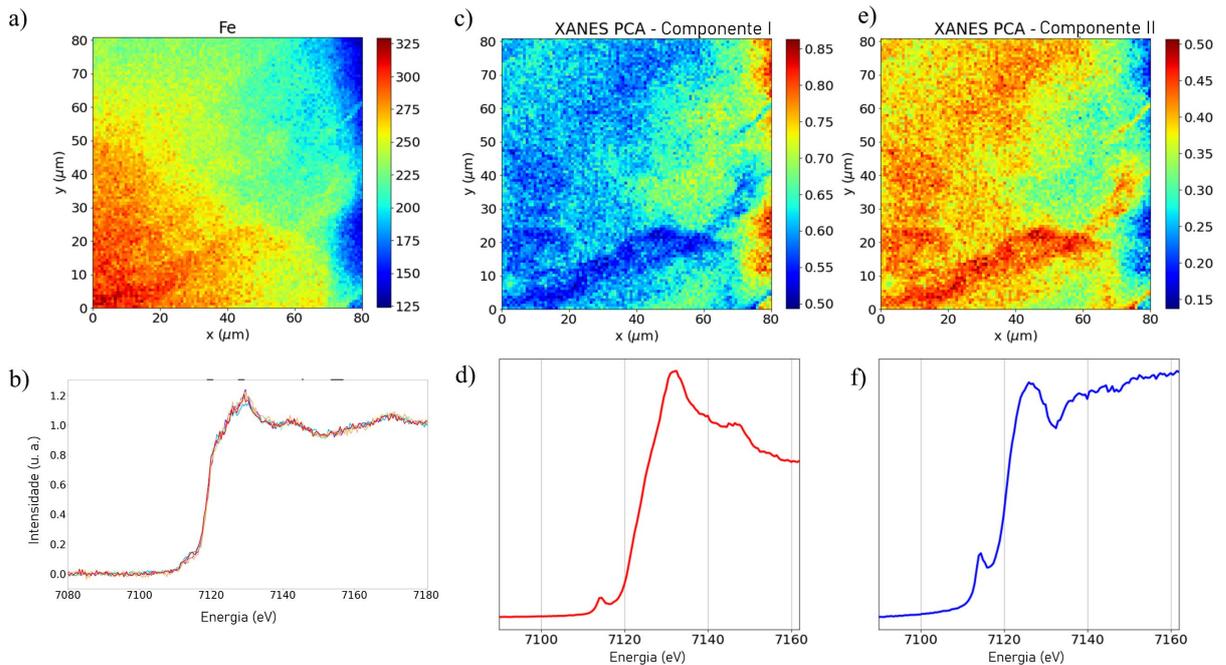


Figura 29. Análise preliminar por espectroscopia XANES na borda K do ferro para a inclusão I. a) Região da inclusão associada à coleta dos espectros. b) Espectros XANES médios obtidos a partir das análises dentro da inclusão. c) Região dentro da inclusão I associada à primeira componente principal (Componente I). d) Espectro característico da Componente I. e) Segunda componente principal (Componente II). f) Espectro da Componente II, distinto da Componente I, sugerindo a presença de um óxido de ferro com um estado de oxidação predominante diferente.

4.5 Integração dos Resultados

A caracterização da inclusão I (Figura 30), a maior inclusão da amostra H07 (Figura 30a), foi realizada por meio da integração das técnicas de micro-CT, espectroscopia Raman, DRX, FRX e espectroscopia XANES. Essa abordagem permitiu uma interpretação robusta da composição mineralógica da inclusão. Os dados de micro-CT mostraram a localização e a morfologia da inclusão I dentro do diamante, evidenciando sua relação estrutural com a matriz hospedeira (Figuras 30b-c). Os perfis de variação dos níveis de cinza (Figura 30d) e a visualização tridimensional (Figura 30e) indicam variações internas, sugerindo a presença de diferentes coeficientes de atenuação dentro da inclusão I.

A espectroscopia Raman confirmou a presença de magnetita (Fe_3O_4) na inclusão I, com picos vibracionais característicos. A análise por DRX (Figura 30g) indicou a presença de magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3) e magnesioferrita (MgFe_2O_4). A FRX (Figura 30h) evidenciou a distribuição espacial de ferro, corroborando a identificação de um óxido de ferro. Os resultados preliminares da espectroscopia XANES (Figura 30i) indicaram variações no estado de oxidação do ferro, evidenciadas por duas assinaturas espectrais distintas dentro da inclusão I. Comparando os espectros obtidos com a base de referência e os dados de DRX, a inclusão I pode conter magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3) e/ou magnesioferrita (MgFe_2O_4). Caso a presença de hematita se confirme, isso pode estar relacionado a um processo de oxidação progressiva da magnetita dentro da inclusão, um fenômeno discutido em estudos anteriores sobre diamantes de Juína (Agrosi *et al.*, 2019).

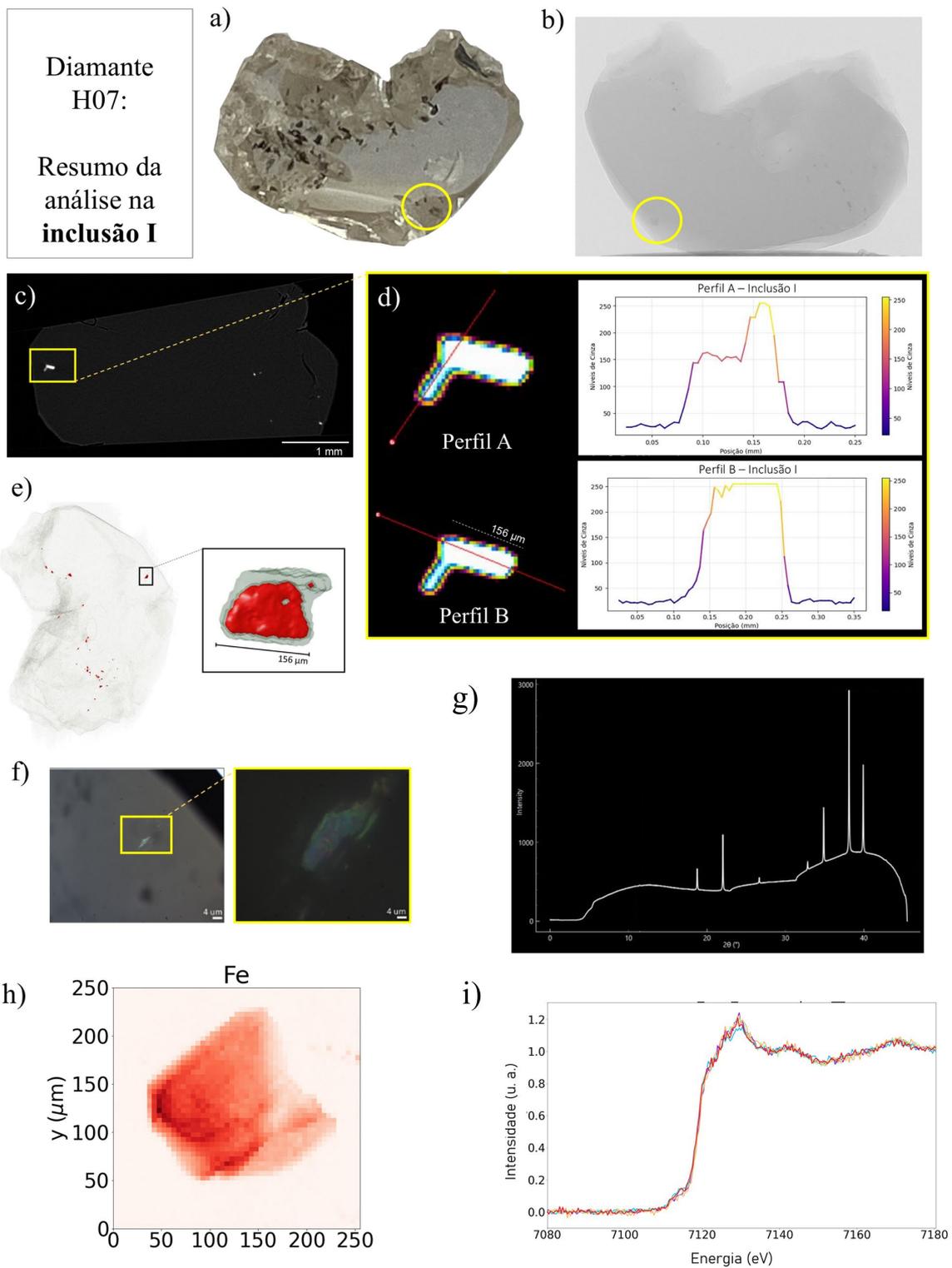


Figura 30. Resumo da caracterização da inclusão I no diamante H07. a) Fotografia do diamante H07 com destaque para a localização da inclusão I (círculo amarelo). b-c) Imagens de micro-CT mostrando a posição (b) e morfologia bidimensional (c) da inclusão I. d) Perfis de variação dos níveis de cinza na inclusão I, sugerindo diferenças internas na atenuação. e) Visualização tridimensional da inclusão obtida por micro-CT. f) Imagem de microscopia óptica da inclusão I com zoom. g) Padrão de difração integrado das fases magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3) e magnesioferrita (MgFe_2O_4) dentro da inclusão, obtido no *software* Dioptas (Prescher e Prakapenka, 2015). h)

Imagem de FRX evidenciando a distribuição espacial de ferro. i) Espectros XANES apresentando características que podem estar associadas a variações no estado de oxidação do ferro dentro da inclusão I.

A Tabela 3 apresenta os minerais identificados na amostra H07 e sua correlação com estudos anteriores sobre inclusões em diamantes da PKJ. A presença de magnetita, hematita e magnesioferrita está em concordância com trabalhos como os de Hayman (2005) e Agrosi *et al.* (2019). Além desses, Agrosi *et al.* (2019) relataram a ocorrência de maohokita, um polimorfo de alta pressão da magnesioferrita, cuja transição estrutural para uma fase ortorrômbica ocorre sob pressões superiores a 20-25 GPa (Agrosi *et al.*, 2019; Chen *et al.*, 2019). Essa fase pós-espinélio já foi identificada em meteoritos e associada a condições extremas do manto profundo (Kaminsky *et al.*, 2015). Essas condições são compatíveis com a zona de transição do manto, localizada entre ~410 km e ~660 km de profundidade (Figura 1), onde ocorrem transformações estruturais significativas nos minerais devido ao aumento da pressão e temperatura (Nestola e Smyth, 2016).

Tabela 3. Minerais identificados nas inclusões do diamante H07 e sua correlação com minerais descritos em estudos anteriores sobre inclusões em diamantes da PKJ. O símbolo (✓) indica a presença do mineral nos respectivos estudos.

Bibliografias	Magnetita (Fe ₃ O ₄)	Hematita (Fe ₂ O ₃)	Magnesioferrita (MgFe ₂ O ₄)	Ferropericlásio-wüstita [(Mg,Fe)O / FeO].	Maohokita (MgFe ₂ O ₄)
Kaminsky <i>et al.</i> (2015)	✓	✗	✓	✓	✗
Hayman (2005)	✓	✗	✓	✓	✗
Agrosi <i>et al.</i> (2019)	✓	✓	✓	✓	✓
Anzolini <i>et al.</i> (2019)	✗	✗	✓	✓	✗

A presença de ferropericlásio [(Mg,Fe)O] ou wüstita (FeO) pode refletir processos de redução no manto. Embora a ferropericlásio seja um mineral comum em diamantes super profundos, sua presença isolada não é um indicador definitivo dessa origem (Nestola *et al.*, 2018). Contudo, Kaminsky *et al.* (2015) descrevem que a decomposição da ferropericlásio sob condições redutoras pode resultar na formação de wüstita (FeO), como pode ser observado no diagrama ternário da Figura 31a. Agrosi *et al.* (2019) sugerem que a formação de

ferropericlásio-magnesiowüstita ocorre sob altas pressões, pelo menos dentro da zona de transição do manto, tendo identificado essa fase como dominante em inclusões dentro de um diamante da PKJ. Embora esses achados sejam compatíveis com um ambiente de alta pressão no manto, estudos adicionais são necessários para determinar a extensão e as condições específicas desses processos de redução em diamantes da PKJ.

A possível presença de wüstita, magnetita e hematita na amostra H07 pode ser interpretada no contexto do sistema ternário FeO-Fe₂O₃-TiO₂ (Figura 31b). Esse diagrama destaca as principais fases de óxidos de ferro, incluindo wüstita (FeO), magnetita (Fe₃O₄) e hematita (Fe₂O₃). As linhas tracejadas no diagrama indicam a direção da oxidação, ilustrando as transições progressivas entre essas fases minerais (Carmichael, 1989; Vella e Emerson, 2012).

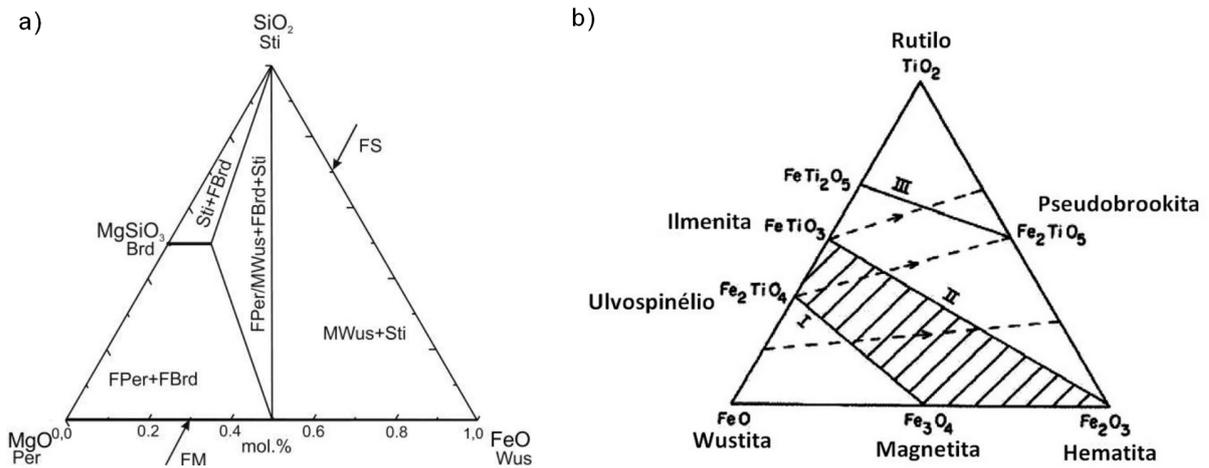


Figura 31. a) Diagrama ternário MgO-FeO-SiO₂ representando as relações de subsolidus do sistema periclásio (Per) – wüstita (Wus) a 24 GPa. Destaca-se a transição do ferropericlásio (FPer) para a wüstita (Wus) sob condições redutoras, impedindo a oxidação do ferro para estados de maior valência (Fonte: Litvin *et al.*, 2017). b) Diagrama ternário FeO-TiO₂-Fe₂O₃ representando as fases de óxidos de ferro. As linhas tracejadas indicam a direção da oxidação (Fonte: adaptado de Carmichael, 1989).

No caso da inclusão I, os dados de DRX sugerem que a magnetita pode ter passado por oxidação parcial, resultando na formação de hematita, um processo comumente associado ao fenômeno de martitização, no qual a magnetita se transforma em hematita sob condições oxidantes, mantendo sua estrutura cristalina original e formando pseudomorfos (Anzolini *et al.*, 2019). Embora a magnesioferrita (MgFe₂O₄) não esteja representada no diagrama ternário, sua presença na inclusão I sugere a incorporação de magnésio no sistema, possivelmente estabilizando a fase espinélio sob determinadas condições de temperatura e oxidação. Esse

enriquecimento em magnésio pode refletir interações com fluidos durante a evolução da inclusão ou variações composicionais dentro da estrutura da magnetita (Agrosi *et al.*, 2019).

A análise mineralógica da amostra H07 no contexto do diagrama ternário (Figura 31) contribui para a compreensão dos processos de oxidação e das condições físico-químicas do manto durante a formação e evolução dessas inclusões. A coexistência de diferentes estados de oxidação do ferro nas inclusões do diamante H07 sugere que o diamante pode ter experimentado variações nas condições redox ao longo de sua trajetória no manto, possivelmente refletindo mudanças locais na fugacidade de oxigênio durante sua permanência no manto ou em estágios posteriores à sua formação, como interações com fluidos ou processos pós-encaixamento das inclusões.

5. CONCLUSÃO

Este estudo evidenciou a eficácia da combinação de técnicas não destrutivas na investigação de inclusões em diamantes, permitindo a obtenção de informações *in situ* sobre suas condições mineralógicas e os processos físico-químicos associados à sua formação no manto terrestre. Foi realizada uma avaliação da eficácia da micro-CT de laboratório e da micro-CT síncrotron na caracterização tridimensional do diamante com inclusões, permitindo a comparação entre ambas em termos de qualidade de imagem, resolução e custo-benefício. Essa avaliação foi detalhada em um artigo submetido.

Além das contribuições metodológicas, a caracterização das inclusões da amostra H07 por micro-CT, Raman, DRX, FRX e XANES forneceu informações sobre sua composição mineralógica e as condições sob as quais se formaram. As análises revelaram a presença de magnetita, hematita, magnesioferrita e um mineral dentro do intervalo composicional da solução sólida ferropericlásio-wüstita, corrobora com estudos anteriores sobre inclusões em diamantes da Província Kimberlítica de Juína. A identificação da maohokita, um polimorfo pós-espínélio da magnesioferrita, sugere que a inclusão registrou condições de alta pressão compatíveis com a zona de transição do manto.

Embora os resultados sejam promissores, investigações adicionais são necessárias para estimar com maior precisão a profundidade de formação das inclusões no diamante H07 e compreender melhor sua evolução ao longo da trajetória do diamante no manto. Além disso, a interpretação mineralógica pode ser aprimorada com a análise de outras inclusões dessa amostra, assim como com investigações mineralógicas nas amostras RV29 e SL03. Esses estudos contribuirão para ampliar as informações sobre a mineralogia dos diamantes da Província Kimberlítica de Juína, fornecendo uma base mais robusta para sua contextualização geológica.

Ademais, pesquisas futuras poderão se beneficiar do refinamento dos protocolos de aquisição de micro-CT de laboratório para a análise de diamantes com inclusões, otimizando a relação entre qualidade de imagem e tempo de varredura, especialmente em estudos que envolvam um grande número de amostras. Por fim, este estudo ressalta a importância de abordagens multidisciplinares para a caracterização desses materiais, destacando o potencial da

integração de técnicas não destrutivas para futuras investigações sobre a formação e evolução de minerais sob condições de alta pressão no manto terrestre.

REFERÊNCIAS

- AGROSÌ, G.; TEMPESTA, G.; MELE, D.; CAGGIANI, M. C.; MANGONE, A.; DELLA VENTURA, G.; CESTELLI-GUIDI, M.; ALLEGRETTA, I.; HUTCHISON, M. T.; NIMIS, P.; NESTOLA, F. Multiphase inclusions associated with residual carbonate in a transition zone diamond from Juina (Brazil). **Lithos**, v. 350–351, p. 105279, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2019.105279>.
- ALP, E. E.; MINI, S. M.; RAMANATHAN, M. X-ray absorption spectroscopy: EXAFS and XANES - A versatile tool to study the atomic and electronic structure of materials. In: *Synchrotron X-Ray Sources And New Opportunities In The Soil And Environmental Sciences*, 1990, Argonne. Workshop Report. Argonne: [s.n.], 1990. p. 25-36. DOI: <https://inis.iaea.org/records/9ezzj-8dt91>.
- ALVES, H.; LIMA, I.; ASSIS, J. T. de; NEVES, A. A.; LOPES, R. T. Mineralogy evaluation and segmentation using dual-energy microtomography. **X-Ray Spectrometry**, v. 44, n. 3, p. 99-104, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1002/xrs.2582>.
- ANZOLINI, C.; PRENCIPE, M.; NIMIS, P.; NESTOLA, F.; DAVIDSON, J. Depth of diamond formation obtained from single periclase inclusions. **Geology**, v. 47, n. 3, p. 219-222, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1130/G45605.1>.
- APPOLONI, C. R.; FERNANDES, C. P.; RODRIGUES, C. R. O. X-ray microtomography study of a sandstone reservoir rock. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, v. 580, n. 1, p. 629-632, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nima.2007.05.027>.
- ASSIAS, S. L. G.; CAMERINI, C. G.; KOTIK, H. G.; IPIÑA, J. E. P. 3D characterization of splits in tested fracture mechanics specimens using X-ray computed tomography. **Tomography of Materials and Structures**, v. 5, p. 100033, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tmater.2024.100033>.
- AUGUSTO, K. S. **Microtomografia computadorizada de raios X aplicada à caracterização de porosidade em pelotas de minério de ferro**. 2016. 156 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química e de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.
- BAILEY, D. L.; HUMM, J. L.; TODD-POKROPEK, A.; VAN ASWEGEN, A. **Nuclear medicine physics: a handbook for students and teachers**. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2014. 766 p.
- BARRON, L. M.; BARRON, B. J.; MERNAGH, T. P.; BIRCH, W. D. Ultrahigh pressure macro diamonds from Copeton (New South Wales, Australia), based on Raman spectroscopy of inclusions. **Ore Geology Reviews**, v. 34, n. 1-2, p. 76-86, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2007.07.003>.
- CAMARDA, C. M. **Óxidos de ferro hidratados no manto super profundo e suas implicações na dinâmica terrestre**. 2023. Dissertação (Mestrado em Geologia) - Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2023.
- CARMICHAEL, R. S. **Practical handbook of physical properties of rocks and minerals**. Boca Raton: CRC Press Inc., 1989. DOI: <https://doi.org/10.1201/9780203710968>.
- CHEN, M.; SHU, J.; XIE, X.; TAN, D.; MAO, H. K. Maohokite, a post-spinel polymorph of MgFe₂O₄ in shocked gneiss from the Xiuyan crater in China. **Meteoritics & Planetary Science**, v. 54, n. 3, p. 495–502, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1111/maps.13222>.
- CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray Diffraction**. 2. ed. Reading, Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1978. ISBN: 1-292-04054-8.

- CZERNUZEWICZ, R. S.; ZACZEK, M. B. Resonance Raman spectroscopy. In: SCOTT, R. A. (ed.). **Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry**. 2011. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc0303>.
- D'IPPOLITO, V.; ANDREOZZI, G. B.; BERSANI, D.; LOTTICI, P. P. Raman fingerprint of chromate, aluminate and ferrite spinels. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 46, n. 12, p. 1255-1264, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1002/jrs.4764>.
- DU PLESSIS, A.; TSHIBALANGANDA, M.; LE ROUX, S. G. Not all scans are equal: X-ray tomography image quality evaluation. **Materials Today Communications**, v. 22, p. 100792, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100792>.
- GOLDFARB, E. J.; IKEDA, K.; KETCHAM, R. A.; PRODANOVIĆ, M.; TISATO, N. Predictive digital rock physics without segmentation. **Computers & Geosciences**, v. 159, p. 105008, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2021.105008>.
- GUNTORO, P. I.; GHORBANI, Y.; KOCH, P. H.; ROSENKRANZ, J. X-ray microcomputed tomography (μ CT) for mineral characterization: A review of data analysis methods. **Minerals**, v. 9, n. 3, 2019. DOI: <https://doi.org/10.3390/min9030183>.
- HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de Física: Óptica e Física Moderna**. v. 4. 9. ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2016. 406 p.
- HAYMAN, P. C.; KOPYLOVA, M. G.; KAMINSKY, F. V. Lower mantle diamonds from Rio Soriso (Juina area, Mato Grosso, Brazil). **Contributions to Mineralogy and Petrology**, v. 149, p. 430-445, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00410-005-0657-8>.
- HENDERSON, G. S.; DE GROOT, F. M. F.; MOULTON, B. J. A. X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectroscopy. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 78, n. 1, p. 75-138, 2014. DOI: <https://doi.org/10.2138/rmg.2014.78.3>.
- HIROSE, K.; KORNABAYASHI, T.; MURAKAMI, M. In situ measurements of the Majorite-Akimotoite-Perovskite phase transition boundaries in MgSiO_3 . **Geophysical Research Letters**, v. 28, n. 23, p. 4351-4354, 2001. DOI: <https://doi.org/10.1029/2001GL013549>.
- INTERNATIONAL UNION OF CRYSTALLOGRAPHY (IUCr). International Union of Crystallography. Disponível em: <https://www.iucr.org/resources/cif/>. Acesso em: 26 de agosto de 2024.
- JORNAL GRANDE BAHIA. Projeto Sirius: as mentes por trás do maior acelerador de partículas do Brasil. Disponível em: <https://jornalgrandebahia.com.br/2018/11/projeto-sirius-as-mentes-por-tras-do-maior-acelerador-de-particulas-do-brasil/>. Acesso em: 27 jan. 2025.
- JOVANOVIĆ, Z.; KHAN, F.; ENZMANN, F.; KERSTEN, M. Simultaneous segmentation and beam-hardening correction in computed microtomography of rock cores. **Computers & Geosciences**, v. 56, p. 142-150, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2013.03.015>.
- KAMINSKY, F. V.; DAVIES, R. M.; GRIFFIN, W. L.; SHIRYAEV, A. Superdeep diamonds from the Juina area, Mato Grosso State, Brazil. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, v. 100, n. 1, p. 25-44, 2001. DOI: <https://doi.org/10.1007/s004100000221>.
- KAMINSKY, F. V.; KHACHATRYAN, G. K.; ANDREAZZA, P.; ARAUJO, D.; GRIFFIN, W. L. Super-deep diamonds from kimberlites in the Juina area, Mato Grosso State, Brazil. **Lithos**, v. 112, supl. 2, p. 833-842, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2009.03.036>.

- KAMINSKY, F. Mineralogy of the lower mantle: a review of "super-deep" mineral inclusions in diamond. **Earth-Science Reviews**, v. 110, n. 1-4, p. 127-147, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2011.10.005>.
- KAMINSKY, F. V.; WIRTH, R.; SCHREIBER, A. A microinclusion of lower-mantle rock and other mineral and nitrogen lower-mantle inclusions in a diamond. **The Canadian Mineralogist**, v. 53, n. 1, p. 83-104, 2015. DOI: <https://doi.org/10.3749/canmin.1400070>.
- KASRAI, M.; BROWN, J. R.; BANCROFT, G. M.; YIN, Z.; TAN, K. H. Sulphur characterization in coal from X-ray absorption near edge spectroscopy. *International Journal of Coal Geology*, v. 32, n. 1-4, p. 107-135, 1996. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(96\)00033-X](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(96)00033-X).
- KEMP, T. J.; ALCOCK, N. W. 100 years of X-ray crystallography. **Science Progress**, v. 100, n. 1, p. 25-44, 2017. DOI: <https://doi.org/10.3184/003685017X14858694684395>.
- KETCHAM, R. A.; CARLSON, W. D. Acquisition, optimization and interpretation of X-ray computed tomographic imagery: applications to the geosciences. **Computers & Geosciences**, v. 27, n. 4, p. 381-400, 2001. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0098-3004\(00\)00116-3](https://doi.org/10.1016/S0098-3004(00)00116-3).
- KETCHAM, R. A.; HANNA, R. D. Beam hardening correction for X-ray computed tomography of heterogeneous natural materials. **Computers & Geosciences**, v. 67, p. 49-61, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2014.03.003>.
- KIM, F. H.; PINTAR, A. L.; MOYLAN, S. P.; GARBOCZI, E. J. The influence of X-ray computed tomography acquisition parameters on image quality and probability of detection of additive manufacturing defects. **Journal of Manufacturing Science and Engineering**, v. 141, n. 11, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1115/1.4044515>.
- KONINGSBERGER, D. C.; PRINS, R. **X-ray absorption: principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES**. New York: John Wiley and Sons, 1988. ISBN: 978-0-471-87547-5.
- KREBBERS, L. T.; GROZMANI, N.; LOTTERMOSER, B. G.; SCHMITT, R. H. Dual-energy computed tomography for improved contrast on a polyphase graphitic ore. **Tomography of Materials and Structures**, v. 4, p. 100021, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tmater.2023.100021>.
- KUNZ, M.; GILLET, P.; FIQUET, G.; SAUTTER, V.; GRAAFSMA, H.; CONRAD, P.; HARRIS, J. Combined in situ X-ray diffraction and Raman spectroscopy on majoritic garnet inclusions in diamonds. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 198, n. 3-4, p. 485-493, 2002. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(02\)00527-7](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(02)00527-7).
- KUZMIN, A.; CHABOY, J. EXAFS and XANES analysis of oxides at the nanoscale. **IUCrJ**, v. 1, p. 571-589, 2014. DOI: 10.1107/S2052252514021101.
- LABORATÓRIO NACIONAL DE LUZ SÍNCROTRON (LNLS). Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). Disponível em: <https://lnls.cnpem.br/>. Acesso em: 12 nov. 2024.
- LIN, Q.; ANDREW, M.; THOMPSON, W.; BLUNT, M. J.; BIJELJIC, B. Optimization of image quality and acquisition time for lab-based X-ray microtomography using an iterative reconstruction algorithm. **Advances in Water Resources**, v. 115, p. 112-124, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2018.03.007>.
- LITVIN, Yu A.; SPIVAK, A. V.; SIMONOVA, D. A.; DUBROVINSKY, L. S. On origin and evolution of diamond-forming lower-mantle systems: physicochemical studies in experiments at 24 and 26 GPa. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 950, p. 042045, 2017. DOI: 10.1088/1742-6596/950/4/042045.

- MENG, Y.; NEWVILLE, M.; SUTTON, S.; RAKOVAN, J.; MAO, H. K. Fe and Ni impurities in synthetic diamond. **American Mineralogist**, v. 88, n. 10, p. 1555-1559, 2003. DOI: 10.2138/am-2003-1018.
- NANNINI, F.; CABRAL NETO, I.; SILVEIRA, F. V.; CUNHA, L. M.; OLIVEIRA, R. G.; WESKA, R. K. Áreas kimberlíticas e diamantíferas do estado de Mato Grosso. **Série Pedras Preciosas**, v. 12. CPRM, 2017. Disponível em: <https://rigeo.sgb.gov.br/handle/doc/17618>. Acesso em: 12 nov. 2024.
- NATTINO, F.; MARZARI, N. Operando XANES from first-principles and its application to iridium oxide. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 22, n. 19, p. 10807-10818, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9CP06726D>.
- NESTOLA, F.; MERLI, M.; NIMIS, P.; PARISATTO, M.; KOPYLOVA, M.; DE STEFANO, A.; LONGO, M.; ZIBERNA, L.; MANGHNANI, M. In situ analysis of garnet inclusion in diamond using single-crystal X-ray diffraction and X-ray micro-tomography. **European Journal of Mineralogy**, v. 24, n. 4, p. 599-606, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2012/0024-2212>.
- NESTOLA, F. The crucial role of crystallography in diamond research. **Rendiconti Lincei**, v. 26, n. 2, p. 225-233, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12210-015-0398-1>.
- NESTOLA, F.; SMYTH, J. R. Diamonds and water in the deep Earth: a new scenario. **International Geology Review**, v. 58, n. 3, p. 263-276, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1080/00206814.2015.1056758>.
- NESTOLA, F.; KOROLEV, N.; KOPYLOVA, M.; ROTIROTI, N.; PEARSON, D. G.; PAMATO, M. G.; ALVARO, M.; PERUZZO, L.; GURNEY, J. J.; MOORE, A. E.; DAVIDSON, J. CaSiO₃ perovskite in diamond indicates the recycling of oceanic crust into the lower mantle. **Nature**, v. 555, n. 7695, p. 237-241, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1038/nature25972>.
- NIMIS, P.; ALVARO, M.; NESTOLA, F.; ANGEL, R. J.; MARQUARDT, K.; RUSTIONI, G.; HARRIS, J. W.; MARONE, F. First evidence of hydrous silicic fluid films around solid inclusions in gem-quality diamonds. **Lithos**, v. 260, p. 384-389, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2016.05.019>.
- NOGUEIRA, L. P.; BARROSO, R. C.; BRAZ, D.; ALMEIDA, C. E.; ANDRADE, C. B. Evaluation of radiation dose effects on rat bones using synchrotron radiation computed microtomography. **AIP Conference Proceedings**, v. 1412, p. 319, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3665330>.
- OHIGASHI, T.; WATANABE, N.; YOKOSUKA, H.; AOTA, T.; TAKANO, H.; TAKEUCHI, A.; AOKI, S. Elemental analysis with a full-field X-ray fluorescence microscope and a CCD photon-counting system. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 9, n. 3, p. 128-131, 2002. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0909049502004272>.
- OKUNO, E.; YOSHIMURA, E. M. **Física das Radiações**. São Paulo: Oficina de Textos, 2010. 285 p.
- PALOMBO, L.; ULSEN, C.; ULIANA, D.; COSTA, F.; YAMAMOTO, M.; KAHN, H. Caracterização de Rochas Reservatório por Microtomografia de Raios X. **Holos**, v. 5, p. 65-72, 2015. DOI: <https://doi.org/10.15628/holos.2015.3103>.
- PEARSON, D. G.; BRENNER, F. E.; NESTOLA, F.; McNEILL, J.; NASDALA, L.; HUTCHISON, M. T.; MATVEEV, S.; MATHER, K.; SILVERSMIT, G.; SCHMITZ, S.; VEKEMANS, B.; VINCZE, L. Hydrous mantle transition zone indicated by ringwoodite included within diamond. **Nature**, v. 507, n. 7491, p. 221-224, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1038/nature13080>.

- PIQUER, C.; LAGUNA-MARCO, M. A.; ROCA, A. G.; BOADA, R.; GUGLIERI, C.; CHABOY, J. Fe K-Edge X-ray Absorption Spectroscopy Study of Nanosized Nominal Magnetite. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 2, p. 1332-1346, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp4104992>.
- POTTS, P. J.; ELLIS, A. T.; KREGSAMER, P.; STRELI, C.; VANHOOF, C.; WEST, M.; WOBRAUSCHEK, P. Atomic spectrometry update. X-Ray fluorescence spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 20, p. 1124-1154, 2005. DOI: 10.1039/B511542F.
- PRESCHER, C.; PRAKAPENKA, V. B. DIOPTAS: a program for reduction of two-dimensional X-ray diffraction data and data exploration. **High Pressure Research**, v. 35, n. 3, p. 223-230, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1080/08957959.2015.1059835>.
- RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. A new type of secondary radiation. **Nature**, v. 121, n. 3048, p. 501-502, 1928. DOI: <https://doi.org/10.1038/121501c0>.
- REIS NETO, J. M.; FIORI, A. P.; LOPES, A. P.; MARCHESE, C.; PINTO-COELHO, C. V.; VASCONCELLOS, E. M. G.; SILVA, G. F.; SECCHI, R. A microtomografia computadorizada de raios X integrada à petrografia no estudo tridimensional de porosidade em rochas. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 41, n. 3, p. 498-508, 2011. DOI: 10.2524903757536.
- ROMANO, C.; MINTO, J. M.; SHIPTON, Z. K.; LUNN, R. J. Automated high accuracy, rapid beam hardening correction in X-ray computed tomography of multi-mineral, heterogeneous core samples. **Computers & Geosciences**, v. 131, p. 144-157, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2019.06.009>.
- RÖNTGEN, W. C. On a new kind of rays. **Nature**, v. 53, n. 1369, p. 274-276, 1896. DOI: <https://doi.org/10.1038/053274b0>.
- SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. 2. ed. São Paulo: Editora UNESP, 2008.
- SALVO, L.; CLOETENS, P.; MAIRE, E.; ZABLER, S.; BLANDIN, J. J.; BUFFIÈRE, J. Y.; LUDWIG, W.; BOLLER, E.; BELLET, D.; JOSSEROND, C. X-ray micro-tomography an attractive characterization technique in materials science. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 200, p. 273-286, 2003. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(02\)01689-0](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(02)01689-0).
- SCHOBENHAUS, C.; COELHO, C. E. S. (Eds.). **Principais Depósitos Mineraiis do Brasil**. v. 4. Brasília: Companhia Vale do Rio Doce e Departamento Nacional da Produção Mineral, 1985.
- SCHWINGER, J. On the classical radiation of accelerated electrons. **Physical Review**, v. 75, n. 12, p. 1912-1925, 1949. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.75.1912>.
- SENA, G.; ALMEIDA, A. P.; BRAZ, D.; NOGUEIRA, L. P.; COLAÇO, M. V.; SOARES, J.; CARDOSO, S. C.; GARCIA, E. S.; AZAMBUJA, P.; GONZALEZ, M. S.; MOHAMMADI, S.; TROMBA, G.; BARROSO, R. C. Phase contrast X-ray synchrotron microtomography for virtual dissection of the head of *Rhodnius prolixus*. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 499, n. 1, p. 012018, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/499/1/012018>.
- SILVA, L. F.; SANTOS, V. R.; PACIORNIK, S.; MERTENS, J. C. E.; CHAWLA, N. Multiscale 3D characterization of discontinuities in underwater wet welds. **Materials Characterization**, v. 107, p. 358-366, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.07.030>.

- SITEPU, H.; KOPYLOVA, M. G.; YATES, C. J. Synchrotron radiation micro-X-ray fluorescence (μ XRF) analysis of natural diamonds: applications to diamond exploration. **American Mineralogist**, v. 90, n. 7, p. 1216-1226, 2005. DOI: 10.2138/am.2005.1960.
- SLIMANI, S.; MENEGHINI, C.; ABDOLRAHIMI, M.; TALONE, A.; MURILLO, J. P. M.; BARUCCA, G.; YAACOUB, N.; IMPERATORI, P.; ILLÉS, E.; SMARI, M.; DHAHRI, E.; PEDDIS, D. Spinel iron oxide by the co-precipitation method: Effect of the reaction atmosphere. **Applied Sciences**, v. 11, n. 12, p. 5433, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/app11125433>.
- SMITH, E. M.; KREBS, M. Y.; GENZEL, P.; BRENKER, F. E. Raman identification of inclusions in diamond. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 88, n. 1, p. 451-473, 2022. DOI: <https://doi.org/10.2138/rmg.2022.88.08>.
- SPARAVIGNA, A. C. Raman spectroscopy of the iron oxides in the form of minerals, particles and nanoparticles. **ChemRxiv**, 2023. DOI: <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2023-22kh4-v2>.
- STÖHR, J. **NEXAFS Spectroscopy**. 1. ed. Berlin: Springer, 1992. XV, 404 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-02853-7>.
- THOMSON, A. R.; KOHN, S. C.; BULANOVA, G. P.; SMITH, C. B.; ARAUJO, D.; WALTER, M. J.; EIMF. Origin of sub-lithospheric diamonds from the Juina-5 kimberlite (Brazil): constraints from carbon isotopes and inclusion compositions. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, v. 168, n. 6, p. 1081, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00410-014-1081-8>.
- UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA. Laboratório de Espectroscopia Ótica (LEO) - Núcleo de Física Aplicada. Disponível em: <https://nfaif.unb.br/leo>. Acesso em: 12 abr. 2024.
- VELLA, L.; EMERSON, D. Electrical properties of magnetite- and hematite-rich rocks and ores. **ASEG Extended Abstracts**, v. 2012, n. 1, p. 1-4, 2012. DOI: 10.1071/aseg2012ab232.
- WENZ, M. D.; JACOBSEN, S. D.; ZHANG, D.; REGIER, M.; BAUSCH, H. J.; DERA, P. K.; RIVERS, M.; ENG, P.; SHIREY, S. B.; PEARSON, D. G. Fast identification of mineral inclusions in diamond at GSECARS using synchrotron X-ray microtomography, radiography and diffraction. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 26, n. 5, p. 1763-1768, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1107/S1600577519006854>.
- WILHELM, F.; GARBARINO, G.; JACOBS, J.; VITOUX, H.; STEINMANN, R.; GUILLOU, F.; SNIGIREV, A.; SNIGIREVA, I.; VOISIN, P.; BRAITHWAITE, D.; AOKI, D.; BRISON, J.-P.; KANTOR, I.; LYATUN, I.; ROGALEV, A. High pressure XANES and XMCD in the tender X-ray energy range. **High Pressure Research**, v. 36, n. 3, p. 1-13, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1080/08957959.2016.1206092>.
- YOUNG, H. D.; FREEDMAN, R. A. **Física IV: Sears e Zemansky: Óptica e Física Moderna**. 14ª ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2016. 554 p.
- ZANDOMENEGHI, D.; VOLTOLINI, M.; MANCINI, L.; BRUN, F.; DREOSSI, D.; POLACCI, M. Quantitative analysis of X-ray microtomography images of geomaterials: Application to volcanic rocks. **Geosphere**, v. 6, n. 6, p. 793-804, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1130/GES00561.1>.