

Estudo da mineralização de cobre em basaltos do Grupo Serra Geral, utilizando difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura-espectroscopia por energia dispersiva e tomografia com nêutrons

Study of copper mineralization in basalts of the Serra Geral Group, using X-ray diffraction, scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy, and neutron tomography

Gianna Maria Garda¹ , Diego Arruda Filgueira¹ , Reynaldo Pugliesi² ,
Marco Antônio Stanojev Pereira² , Isaac Jamil Sayeg¹ 

¹Universidade de São Paulo - USP, Instituto de Geociências - IGc, Rua do Lago, 562, Cidade Universitária, CEP 05508-080, São Paulo, SP, BR (giagarda@usp.br; diego.filgueira@usp.br; ijsayeg@usp.br)

²Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, Centro do Reator de Pesquisas, São Paulo, SP, BR (pugliesi@ipen.br; mstanojev@usp.br)

Recebido em 10 de dezembro de 2018; aceito em 12 de junho de 2019

Resumo

Mineralizações de cobre do tipo Michigan ocorrem nos derrames basálticos do Grupo Serra Geral na região de Nova Prata do Iguaçu, sudoeste do estado do Paraná. Nessas mineralizações, o cobre nativo é o principal mineral de minério e, com a alteração supérgena, transforma-se em óxidos de cobre, malaquita e crisocola, sendo esta encontrada na forma de um precipitado gelatinoso que preenche amígdalas e impregna fraturas no basalto, além de recobrir minerais secundários e outros produtos de alteração. Neste estudo, foram utilizadas as técnicas de difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura-espectroscopia por energia dispersiva (MEV-EDS) para a caracterização do grau de cristalinidade e composição química da crisocola e a identificação de outros materiais hidrogenados, como subsídio para o imageamento 3D por tomografia com nêutrons. A crisocola destacou-se como um eficiente atenuador de nêutrons, obtendo-se coeficiente de atenuação linear da ordem de 0,8–1,3 cm⁻¹, ao passo que, para o corpo de minério (basalto), obteve-se 0,5–0,6 cm⁻¹. O contraste entre os coeficientes permitiu a obtenção de imagens tomográficas e filmes de boa resolução, em que se pôde visualizar a distribuição da crisocola na amostra de basalto e estimar como fração volumétrica de crisocola no corpo de minério valores entre 0,9 e 1,4%, obtendo-se o valor de 7,8% em volume de crisocola para uma das amostras. A utilização integrada das três técnicas analíticas demonstrou que esta pode ser uma ferramenta para avaliação do potencial mineral nas fases iniciais da prospecção mineral, especialmente quando as substâncias de interesse são ricas em hidrogênio.

Palavras-chave: Grupo Serra Geral; Nova Prata do Iguaçu; Crisocola; Difratometria de raios X; Microscopia eletrônica de varredura-espectroscopia por energia dispersiva; Tomografia com nêutrons.

Abstract

Michigan-type copper mineralization occurs in basalt flows of the Serra Geral Group in the Nova Prata do Iguaçu region, southwestern Paraná State, Brazil. Native copper is the main ore mineral in these mineralizations, and its supergene alteration transforms it into copper oxides, malachite and chrysocolla. As a gelatinous precipitate, chrysocolla fills amigdules and impregnates fractures in the basalt, besides covering secondary minerals and other alteration products. In this study, X-ray diffractometry and scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDS) were techniques used to characterize the crystallinity degree and chemical composition of chrysocolla and to identify other hydrogenated materials, in order to aid neutron 3D imaging interpretation. Chrysocolla proved to be an efficient neutron attenuator, yielding linear attenuation coefficients in the 0.8–1.3 cm⁻¹ range, whereas the ore body (basalt) yielded values in the 0.5–0.6 cm⁻¹ range. This contrast between the coefficients contributed to the good resolution of the tomographic images and films, allowing the visualization of the distribution of chrysocolla in the basalt samples and the estimation of the volumetric fraction of chrysocolla, with values in the 0.9–1.4% range, yielding 7.8 vol.% of chrysocolla for one of the sample. The integrated use of the three analytical techniques proved to be a possible tool for mineral potential assessment in the initial phases of mining exploration, especially when the substances of interest are rich in hydrogen.

Keywords: Serra Geral Group; Nova Prata do Iguaçu; Chrysocolla; X-ray diffraction; Scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy; Neutron tomography.

INTRODUÇÃO

Os depósitos de cobre do tipo Michigan destacam-se dos depósitos de sulfetos vulcanogênicos, dos depósitos de cobre pórfiro e, principalmente, dos depósitos de cobre sedimentar (com os quais podem estar associados) pelo fato de o cobre estar presente no minério como cobre nativo, e não como sulfetos de cobre. Os mais importantes depósitos de cobre nativo, tanto do ponto de vista geológico quanto econômico e histórico, são os da Península de Keweenaw, que constituem o Distrito do Cobre de Michigan nos Estados Unidos (Brown, 2006; Bornhorst e Barron, 2013; Blakemore et al., 2016; Bornhorst e Mathur, 2017). O cobre nativo encontra-se hospedado na seqüência basáltica das Vulcânicas Portage Lake do Grupo Bergland (Supergrupo Keweenawan). Da produção total de cobre do distrito, 58,5% foram provenientes dos topos brechados e vesiculados dos derrames de Portage Lake, com teores médios de 1,85% de cobre (Bornhorst e Mathur, 2017).

Depósitos do tipo Michigan foram descritos nos basaltos do Karoo, na África (Harris, 1987); de Darhand, no Irã (Nezafati et al., 2005); do Deccan, na Índia (Alexander e Thomas, 2011); e nas províncias de Yunnan and Guizhou, na China (Zhu et al., 2003, 2007). Entre as 30 ocorrências de cobre nativo em basaltos do mundo citadas por Cornwall (1956), destacam-se as da Bacia do Paraná, nos estados de São Paulo e do Paraná, descritas por Cornwall (op. cit.).

Pinto et al. (2011) e Pinto e Hartmann (2011, 2014) investigaram 85 ocorrências de cobre em basaltos do Grupo Serra Geral, nos estados de Santa Catarina e do Rio Grande do Sul, e que compõem o Distrito de Vista Alegre. Segundo os autores, os teores de cobre nesse distrito são, em média, de 220 ppm. O cobre se apresenta como cobre nativo e constituindo óxidos de cobre, crisocola (abundante no topo das mineralizações) e, em menor proporção, malaquita e azurita.

Quanto às ocorrências de cobre nativo em basaltos do Grupo Serra Geral descritas por Wildner e Licht (2005, 2006) e Wildner et al. (2006) no estado do Paraná, Arena et al. (2014a, 2014b) obtiveram o teor médio de 3.788 ppm de cobre a partir da análise de três amostras de brechas mineralizadas da região de Realeza (ou Linha Capanema, de Baggio et al., 2018). As brechas hidrotermais ocorrem no topo dos derrames de magma do tipo Paranapanema (Peate et al., 1992), que Wildner e Sander (2006) consideram como de Ti intermediário. Além do preenchimento de amígdalas pelos minerais de cobre citados anteriormente, malaquita e crisocola também cimentam a brecha hidrotermal.

Para investigar a gênese dos depósitos de cobre, Baggio et al. (2018) analisaram isótopos de cobre por ICP-MS para distinguir cobre nativo de alta e de baixa temperatura em amostras dos estados do Rio Grande do Sul, de Santa Catarina, do Paraná e do Mato Grosso do Sul. Os valores de $\delta^{65}\text{Cu}$ obtidos descartam uma origem magmática para o cobre nativo

e corroboram o forte fracionamento no ambiente supérgeno pela repetição da lixiviação, da oxidação e da redução, controlada por mudanças no sistema aquoso com o tempo, de modo que as variações de $\delta^{65}\text{Cu}$ do cobre nativo são interpretadas como reações de fracionamento isotópico durante os eventos hidrotermais de baixa temperatura, seguidos por alteração supérgena. Hartmann et al. (2012) propõem que a mineralização de cobre foi impulsionada por água em ebulição, rica em sílica, provinda do Aquífero Guarani. À medida que migrava em direção à seqüência vulcânica, promoveu a alteração dos basaltos e a formação de zeólitas e cobre nativo em juntas de resfriamento, fraturas e cavidades das crostas amigdaloidais.

A cerca de 50 km a nordeste de Realeza, na região de Nova Prata do Iguaçu, sudoeste do estado do Paraná, afloram seqüências de topo de derrames basálticos mineralizadas em cobre nativo e por enriquecimento supérgeno (Filgueira e Garda, 2017). A assembleia de alteração, semelhante à descrita por Pinto e Hartmann (2014) em Vista Alegre, é constituída de óxidos de cobre, malaquita e crisocola, sendo esta o foco do presente estudo.

A crisocola se destaca entre os silicatos hidratados de cobre por ser um mineraloide, pois ocorre amorfa ou muito pouco cristalizada, constituindo um precipitado gelatinoso ou hidrogel que pode conter de 12,2 a 18,8% em peso de água. A crisocola também é tida como uma assembleia formada por água, sílica amorfa e minerais de cobre, entre eles spertiniita — $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (Farges et al., 2006; Frost et al., 2012; Frost e Xi, 2013); tenorita — CuO ; e/ou dioprácio — $\text{Cu}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (McKeown, 1994). Apesar de possuir um padrão de difração de raios X distinto (*ICDD Powder Diffraction File No. 27-188*; Anthony et al., 1990), dificilmente obtêm-se bons difratogramas de raios X (Crane et al., 2001).

A crisocola resulta do intemperismo químico intenso de depósitos de cobre, envolvendo a mobilização de sílica e precipitação e formação de crisocola, de óxidos e carbonatos de cobre nas zonas oxidadas do manto de intemperismo (Crane et al., 2001). Por sua cor azul-esverdeada marcante, por preencher amígdalas e fraturas ou por recobrir minerais e mesmo faces da rocha basáltica intemperizada, a crisocola marca a ocorrência de mineralizações de cobre na região de Nova Prata do Iguaçu.

Este estudo utiliza de maneira integrada as técnicas de difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura-espectroscopia por energia dispersiva (MEV-EDS) e tomografia com nêutrons, sendo que as duas primeiras foram empregadas na caracterização da crisocola de amostras de minério coletadas em duas frentes de lavra abandonadas da região de Nova Prata do Iguaçu.

A tomografia com nêutrons é uma técnica de imageamento não destrutiva e vem sendo aplicada na visualização de substâncias ricas em hidrogênio, como óleo, graxas, plásticos, sangue, fibras orgânicas, madeiras, sementes,

borracha, resinas, cola, e a própria água (Schoueri et al., 2014; Stanojev Pereira, 2017). Compilações detalhadas sobre os princípios, o desenvolvimento e os usos da técnica em vários ramos da ciência e da engenharia podem ser encontradas em Berger (2004), Winkler (2006), Strobl et al. (2009), Kardjilov et al. (2011), Brenizer (2013), De Beer (2015) e Stanojev Pereira (2017).

Com a caracterização da crisocola como um eficiente atenuador de nêutrons, utilizou-se a tomografia com nêutrons na obtenção de imagens 3D e, a partir dessas imagens, na quantificação volumétrica da crisocola nas amostras de minério. Dessa forma, este estudo visou utilizar de forma integrada três técnicas analíticas, de modo a constituir uma possível ferramenta para a avaliação do potencial mineral dos basaltos da região de Nova Prata do Iguaçu.

MATERIAIS E MÉTODOS

A cidade de Nova Prata do Iguaçu localiza-se no sudoeste do estado do Paraná (Figura 1). Sua população é de 10.733 habitantes, sendo a principal atividade econômica do município o plantio de soja (IBGE, 2016).

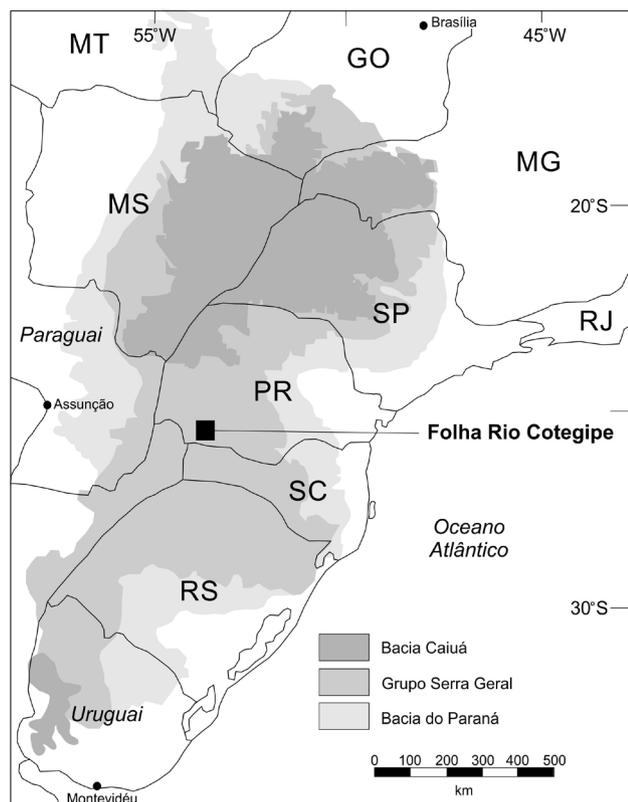


Figura 1. Esboço geológico da região de abrangência da Bacia do Paraná, com a localização da Folha SG-22-VC-V – Rio Cotegipe (Wildner e Licht, 2005).

As vias de acesso a Nova Prata do Iguaçu, a partir de Curitiba, são as rodovias BR-373 e BR-277. A área de estudo dista cerca de 12 km do centro da cidade de Nova Prata do Iguaçu na direção norte, sendo abrangida pela Folha SG-22-VC-V — Rio Cotegipe, onde Nova Prata do Iguaçu se encontra referida como Nova Prata do Sul (Wildner e Licht, 2005).

A Figura 1 apresenta a localização da Folha Rio Cotegipe no contexto do Grupo Serra Geral da Bacia do Paraná, que é essencialmente constituído de derrames basálticos predominantemente toleíticos, datados do Cretáceo Inferior (Rossetti et al., 2018).

Foram coletadas amostras de dois afloramentos localizados 8 km a norte de Nova Prata do Iguaçu, respectivamente nas coordenadas 25°34'05,74"S e 53°20'50,22"W (Figuras 2A, 2B e 2C) e 25°34'09,63"S e 53°20'37,47"W (Figura 2D). As amostras são representativas das porções de topo de derrames mineralizadas. Correspondem ao primeiro afloramento as amostras aqui referidas como NPI-01, NPI-02 e NPI-03, e ao segundo, as amostras NPI-04, NPI-05 e NPI-06.

Amígdalas são abundantes nas porções de topo de derrame, sendo que os diâmetros dessas cavidades variam de alguns milímetros a alguns centímetros. As amígdalas se apresentam isoladas ou coalescidas e localmente mostram alguma orientação. Podem estar vazias, revestidas por material de coloração branca, verde ou preta, ou parcial ou totalmente preenchidas por quartzo, calcedônia, calcita, material avermelhado (provavelmente óxidos-hidróxidos de ferro) e analcima, além de cobre nativo e crisocola. A crisocola também recobre minerais presentes nas amígdalas, como o agregado de cristais de analcima branca, de hábito icosaédrico, da Figura 3. Garda et al. (2017) obtiveram a espessura dessa película (80 micrômetros) por meio de imagens de elétrons retroespalhados.

Petrografia

Foram confeccionadas algumas seções delgadas, amostras NPI-01, NPI-02 e NPI-04 na Seção de Laminação do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (IGc-USP).

Ao microscópio, apesar de a rocha basáltica estar fortemente intemperizada, ainda é possível reconhecer na seção delgada da amostra NP-01 a textura intergranular característica de porções de topo de derrame, formada por uma trama de ripas de plagioclásio, com interstícios ocupados por piroxênio e minerais opacos, como mostram as fotomicrografias da Figura 4.

Difratometria de raios X

Para a identificação dos materiais de preenchimento de amígdalas, foram preparados pós com esses materiais para análise por difratometria de raios X. Para essa etapa, contamos

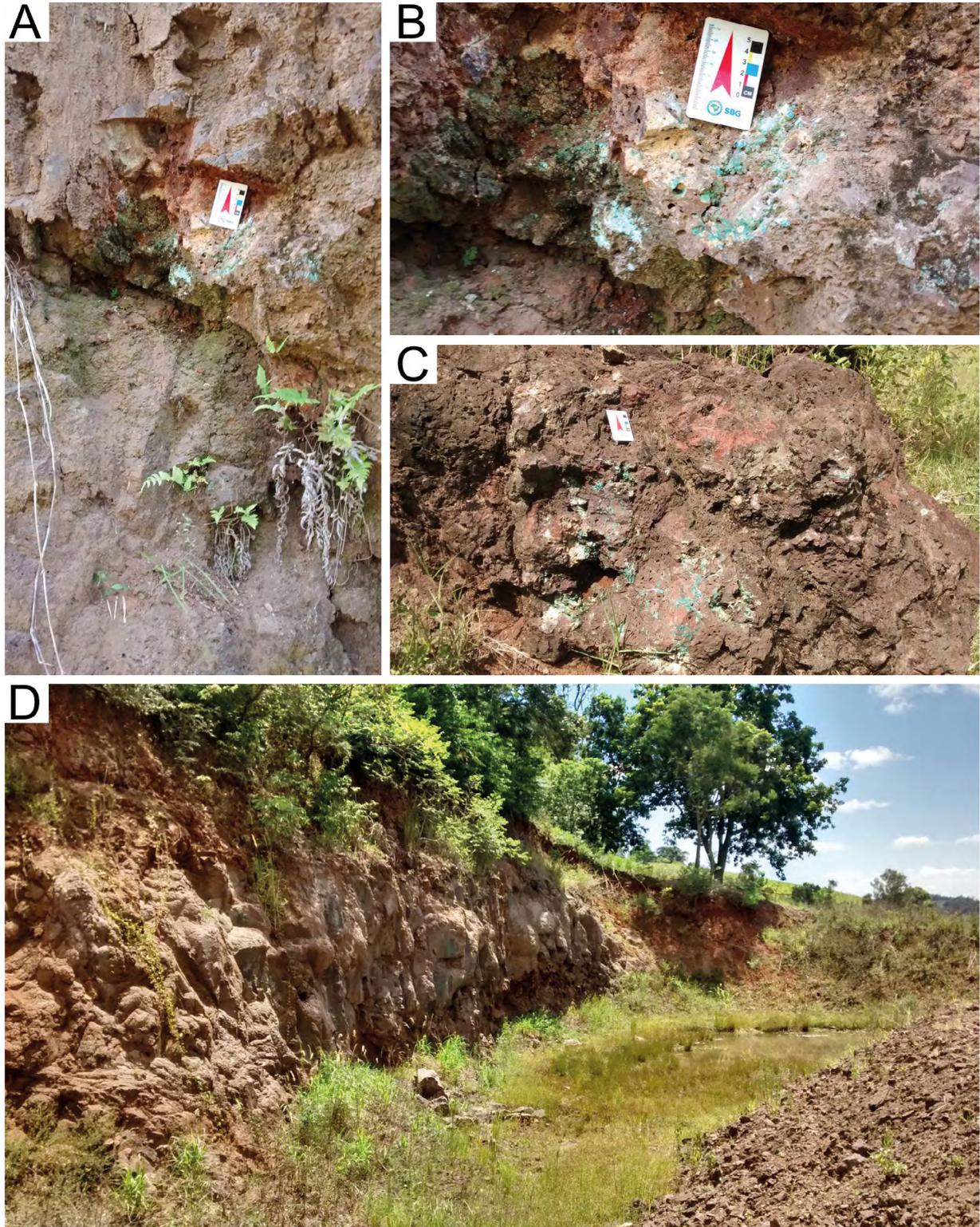


Figura 2. Frentes de lava abandonadas, abertas em basalto amigdaloidal intemperizado (fotografias efetuadas em janeiro de 2017). (A) Próximo à escala, conjunto de fraturas paralelas sub-horizontais; (B) detalhe de A, evidenciando as amígdalas no basalto e crisocola recobrendo faces da rocha; (C) a alguns metros de A, ocorre outro afloramento em que se observam fraturas e amígdalas preenchidas ou recobertas por crisocola azul-esverdeada. As amostras NPI-01, NPI-02 e NPI-03 foram coletadas desses dois afloramentos; (D) frente de lava distante cerca de 450 m de (A) e (C), onde se observa, na porção inferior direita da foto, parte de uma pilha de rejeito. As amostras NPI-04, NPI-05 e NPI-06 foram coletadas nesse afloramento.

com a colaboração dos alunos do segundo ano do curso de Geologia do IGc-USP e com a orientação e a execução das análises pelo Prof. Dr. Daniel Atencio, responsável pelo Laboratório de Difractometria de Raios X do IGc-USP.

Materiais brancos, verdes, azuis e pretos que preenchem ou recobrem amígdalas das amostras NPI-01, NPI-02 e NPI-05 foram separados com auxílio de uma espátula ou broca e moídos manualmente em almofariz de ágata, até atingir-se uma granulação muito fina, não áspera ao tato. Os pós assim obtidos foram depositados sobre lâminas de vidro e analisados com o difratômetro Bruker Modelo D8 Advance Da Vinci com detector LYNXEYE e ótica TWIN-TWIN, equipado com um tubo de radiação Cu K α ($\lambda = 1,54060$).

As condições de operação do equipamento foram voltagem 40 kV, corrente de 40 mA, ângulos de varredura de 3°–70° (2 θ), à velocidade de 2°/min. Para a identificação das fases minerais, utilizaram-se o programa SUITE Diffracplus e os bancos de dados PDF-2 (ICDD) versão 2009 e *Crystallographic Open Database* (COD).

Microscopia eletrônica de varredura-espectroscopia por energia dispersiva

Para os estudos por MEV-EDS aqui apresentados, foi preparado um bloco polido da amostra NPI-06. As análises por EDS, bem como imagens por elétrons retroespalhados,

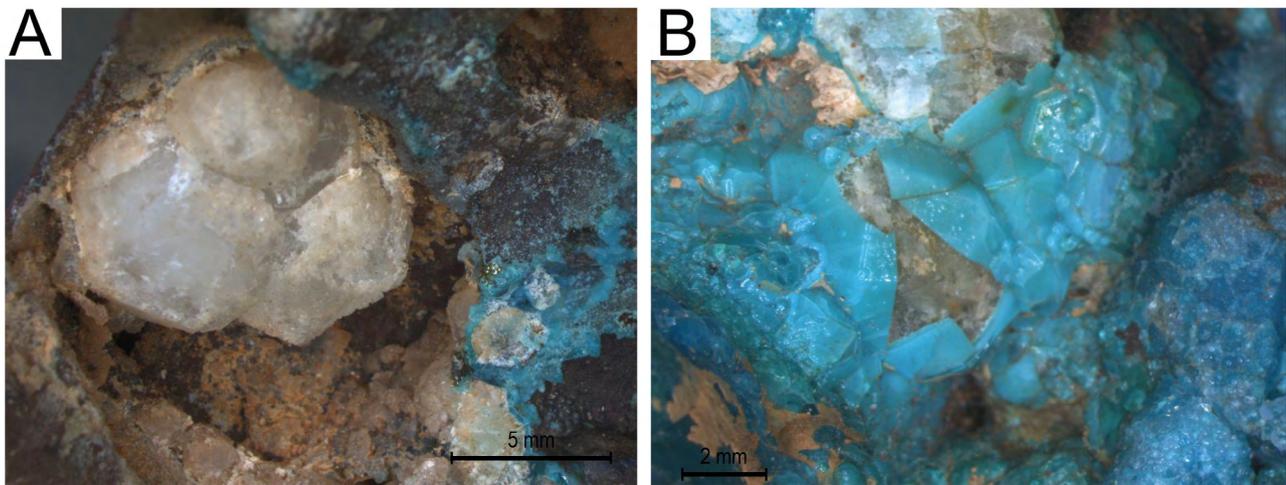


Figura 3. (A) Analcima branca euhedral parcialmente preenchendo uma amígdala do basalto; (B) a crisocola azul pode tanto preencher as amígdalas como recobrir outros minerais, formando películas de aproximadamente 80 μ m.

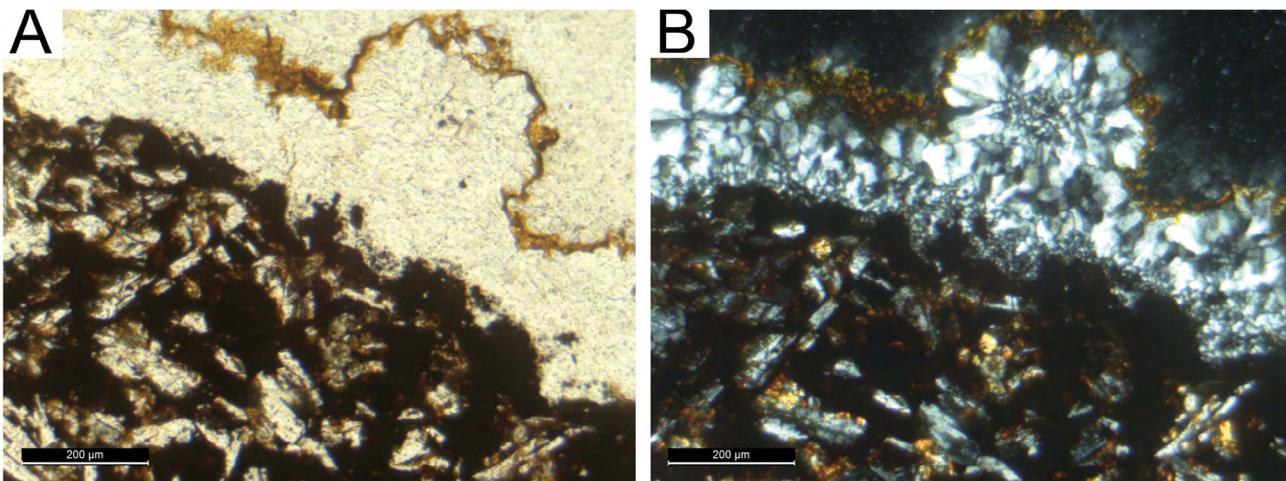


Figura 4. Fotomicrografias do basalto amigdaloidal, sendo (A) luz plano-polarizada e (B) nicóis cruzados. Na porção inferior esquerda de A e B, observa-se a textura intergranular da rocha, formada por uma trama de ripas de plagioclásio, com interstícios ocupados por piroxênio e minerais opacos. Na porção superior direita de A e B, destaca-se a borda de uma amígdala revestida por quartzo criptocristalino.

foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do IGC-USP, equipado com o microscópio eletrônico Leo 4401. Foram adotadas as condições de operação para 20 KV e tempo de aquisição de 100 segundos. O bloco analisado foi recoberto com carbono.

Os dados foram processados pelo *software* INCA, que fornece os resultados de três iterações na forma de:

- (i) todos os elementos químicos analisados (até o oxigênio) em % em peso;
- (ii) % em peso dos óxidos dos elementos (oxigênio calculado por estequiometria);
- (iii) % em peso dos óxidos normalizadas a 100%.

Neste estudo, foram utilizados os resultados da opção (ii).

Tomografia com nêutrons

O princípio da radiografia e tomografia com nêutrons é medir a atenuação de um feixe incidente de nêutrons ao longo de uma linha através de um objeto (Winkler, 2006). A atenuação deve-se ao espalhamento (coerente e incoerente) e à absorção dos nêutrons pelos núcleos dos átomos do objeto irradiado. No primeiro caso, o nêutron interage com o núcleo do átomo, mas continua livre. Em contrapartida, sua velocidade (energia) e trajetória são modificadas. No segundo caso, o nêutron deixa de ser livre e forma com o núcleo um sistema composto de captura radioativa, reação nuclear e fissão nuclear (Gonzalez e Federico, 2012).

A tomografia com nêutrons, como as demais técnicas tomográficas, fornece imagens tridimensionais com resolução espacial em voxels (volume + pixel). Essas imagens 3D “expressam” a distribuição dos “graus” ou coeficientes de atenuação de nêutrons no volume de amostra. Os volumes são reconstruídos a partir de um conjunto de imagens projetadas gravadas a ângulos equidistantes, à medida que a amostra é rotacionada 360°. Uma tela conversora transforma a intensidade dos nêutrons transmitidos em radiação ionizante, capaz de sensibilizar certos materiais, formando uma imagem 2D (radiografia). Alguns exemplos desses materiais são filmes, detectores de traços nucleares e cintiladores, que permitem a captura da imagem por câmeras de vídeo (Stanojev Pereira et al., 2013).

O equipamento para tomografia com nêutrons utilizado neste estudo (Figura 5) está instalado no canal de irradiação 14 do Reator Nuclear de Pesquisas IEA-R1 do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Comissão Nacional de Energia Nuclear de São Paulo (IPEN-CNEN/SP). Os principais componentes desse equipamento são os seguintes: mesa rotatória, na qual as amostras a serem estudadas são fixadas para serem irradiadas; tela cintiladora (Li^6FZNS — NE426), em que a imagem da amostra é formada; espelho plano, que reflete essa imagem em direção à câmera digital de vídeo (ANDOR ikon — M), onde a imagem é capturada;

e blindagem contra radiação. Uma interface eletromecânica conecta a mesa e a câmera de tal forma que, após a imagem ser capturada, a mesa gira 0,9°, e outra imagem é capturada até completar 360°. Dessa forma, são produzidas cerca de 200 a 400 imagens (radiografias) por seção de irradiação. Além disso, são empregados dois *softwares* instalados em um computador do tipo *workstation* (DELL precision 5500): Octopus V8.0, que, a partir das imagens capturadas, gera as tomografias nos três planos de visualização, XY, XZ, YZ, e VG Studio Max V2.2, que faz uso dos arquivos das tomografias para gerar imagens 3D das amostras investigadas. Em Pugliesi et al. (2007), Schoueri et al. (2014) e Stanojev Pereira (2017), podem ser encontradas descrições detalhadas tanto do equipamento quanto do procedimento para obtenção de uma tomografia. O feixe de nêutrons na posição de irradiação das amostras tem fluxo de 8×10^6 n.s⁻¹cm⁻² e possui diâmetro máximo de 16 cm. O tempo necessário para a obtenção da tomografia é de aproximadamente 400 s, e a resolução espacial máxima na imagem é de aproximadamente 200 μm .

Também é possível construir filmes com as imagens que foram capturadas para gerar as tomografias nos três planos de visualização, e o inverso: o *software* permite que a imagem 3D seja “fatiada” em diversos planos, bem como a rotação das imagens 3D, o que facilita a visualização do interior das amostras irradiadas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difratometria de raios X

A Tabela 1 apresenta os resultados das análises por difratometria de raios X dos materiais de preenchimento e recobrimento de amígdalas das amostras NPI-01 a NPI-05. Os materiais hidrogenados identificados foram: crisocola $[(\text{Cu},\text{Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$, analcima-wairakita $[\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ e esmectita

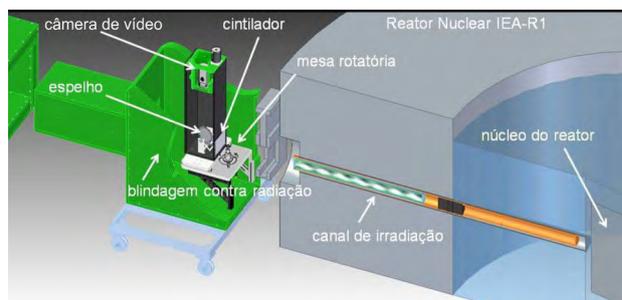


Figura 5. Esquema do equipamento utilizado na tomografia com nêutrons, instalado no canal de irradiação 14 do Reator Nuclear de Pesquisas IEA-R1 do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Comissão Nacional de Energia Nuclear de São Paulo.

[Ca_{0,25}(Mg,Fe)₃(Si,Al)₄O₁₀(OH)₂·nH₂O]; fórmulas químicas ideais obtidas da literatura.

Como esperado para a crisocola, os difratogramas mostram picos de base larga e de baixa intensidade em meio a forte ruído de fundo, o que indica, segundo Crane et al. (2001), grau de ordenamento variável e baixa cristalinidade (Figura 6). O pico mais intenso da crisocola, segundo Anthony et al. (1990), seria o de 1,48 Å (2θ = 62,8°), mas é cerca de 80% a intensidade do pico de 4,35 Å (2θ = 20,4°) e 50% a intensidade do pico de 17,7 Å (2θ = 5°). Os picos de 4,35 Å (2θ = 20,4°) e 3,36 Å (2θ = 26,5°) nem sempre estão bem resolvidos entre si, e os picos de 2,92 Å (2θ = 30,6°) e 2,81 Å (2θ = 31,8°) formam um único pico de base larga entre 29 e 33° e mais intenso que os demais. Picos de baixa intensidade que se misturam ao ruído de fundo são os de 2,49 Å (2θ = 36°) e 1,63 Å (2θ = 56,4°).

Microscopia eletrônica de varredura-espectroscopia por energia dispersiva

A Figura 7 é uma fotomicrografia do bloco polido NPI-06, em que foram plotados, em vermelho e em amarelo, os pontos analisados por MEV-EDS correspondentes às siglas NPI6031 e NPI6034 na Tabela 2.

Para o cálculo da fórmula estrutural da crisocola, adotou-se aquela utilizada por Frost et al. (2012), (Cu_{2-x}Al_x)HSi₂O₅(OH)₄·nH₂O, em que x < 1. As variações de cores e tons da crisocola, como observadas na Figura 7, correspondem a variações nas concentrações de cobre, alumínio e ferro na crisocola. Assim, as concentrações de CuO na crisocola laranja variam de 39 a 45%, ao passo que na crisocola azul-esverdeada, de 48 a 52%. As concentrações de FeO e Al₂O₃ na crisocola laranja variam, respectivamente, de 0,75 a 5,5% e de 2,2 a 5,5% em peso do óxido.

Como mostra a Tabela 2, assumindo-se Cu + Al = 2 átomos por fórmula unitária no cálculo da fórmula estrutural da crisocola, o número de átomos de Si quase sempre excede 2. Considerando o excesso como sílica, obtêm-se

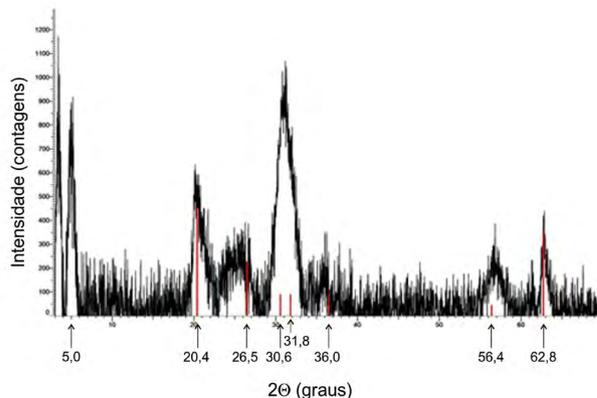


Figura 6. Difratograma obtido para a crisocola da amostra NPI-01. As barras em vermelho representam os picos para a crisocola CuSiO₃·2H₂O — ficha PDF 03-0219 do banco de dados PDF-2 (ICDD) — e seus respectivos ângulos 2θ.

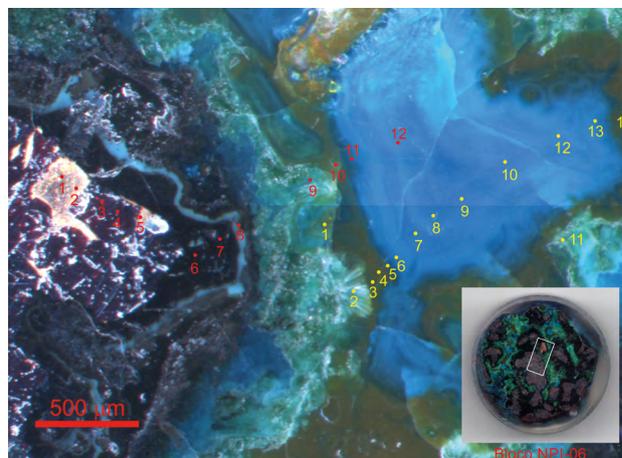


Figura 7. Fotomicrografia de uma faixa mineralizada do Bloco NPI-06, com a localização dos pontos analisados por microscopia eletrônica de varredura-espectroscopia por energia dispersiva. Pontos vermelhos 1, 2 e 5: cobre nativo; pontos 3 e 4: óxidos de cobre; pontos 6 e 7: mistura de sílica e óxido de cobre. Ponto vermelho 9 e pontos amarelos 2 e 11: malaquita. Os demais pontos correspondem à crisocola azul e à crisocola laranja.

Tabela 1. Resultados qualitativos das análises pelo método do pó por difratometria de raios X.

Amostra	Cor do material analisado	Analcima-wairakita	Calcita	Crisocola	Feldspato	Quartzo	Esmectita
NPI-01 BR	Branco						
NPI-01 VA	verde-claro						
NPI-01 VE	verde-escuro						
NPI-01 A	Azul						
NPI-02-01	Verde						
NPI-02-02	Transparente						
NPI-02-03	Transparente						
NPI-02-04	verde-claro						
NPI-05 AZUL	Azul						
NPI-05 V	Verde						

Tabela 2. Análises por microscopia eletrônica de varredura-espectroscopia por energia dispersiva (expressas em % em peso de óxidos; oxigênio obtido por estequiometria) correspondentes aos pontos numerados em vermelho (NP16031) e em amarelo (NP16034) na Figura 6. Cálculo da fórmula estrutural da crisocola segundo Frost et al. (2012).

% em peso	NPI 6031-6	NPI 6031-7	NPI 6031-8	NPI 6031-9	NPI 6031-10	NPI 6031-11	NPI 6031-12	NPI 6034-1	NPI 6034-2	NPI 6034-3	NPI 6034-4	NPI 6034-5	NPI 6034-6	NPI 6034-7	NPI 6034-9	NPI 6034-10	NPI 6034-11	NPI 6034-12	NPI 6034-13	NPI 6034-14	
MgO									0,44	0,52	0,4										
Al ₂ O ₃			0,24		2,45	2,24		2,49		3,31	5,52	2,89									3,23
SiO ₂	15,66	15,35	39,68		42,63	47,9	43,96	49,01	1,6	45,91	48,17	46,11	43,82	41,73	48,15	48,16	1,01	46,63	44,87	45,58	
K ₂ O			0,16								0,15	0,07									
CaO		0,15	0,2		0,46	0,35	0,24	0,46		0,4	0,5	0,49	0,32	0,26	0,13	0,24		0,21	0,24	0,4	
V ₂ O ₅	0,28	0,43	0,26				0,33								0,24	0,3		0,23	0,3		
FeO					1	0,82		0,75		1,36	2,81	1,32	0,23								1,34
CuO	74,96	72,21	49,86	67,28	45,2	48,1	51,77	45,57	67,17	42,5	39,67	43,79	50,53	50,8	52,06	52,15	64,93	50,54	49,09	41,43	
Total	90,9	88,14	90,16	67,52	91,74	99,41	96,3	98,28	68,77	93,92	97,34	95,07	94,9	92,79	100,58	100,85	65,94	97,61	94,5	91,98	
apfu																					
Mg										0,04	0,04	0,03									0,22
Al			0,01		0,16	0,14	0	0,16		0,22	0,36	0,19									
Si	0,28	0,28	2,11		2,3	2,46	2,25	2,62	0,03	2,55	2,64	2,53	2,3	2,18	2,45	2,45	0,02	2,44	2,42	2,6	
K																					
Ca			0,01		0,03	0,02	0,01	0,03		0,02	0,03	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01		0,01	0,01	0,02	
V		0,01	0,01				0,01								0,01	0,01		0,01	0,01		
Fe					0,05	0,04		0,03		0,06	0,13	0,06	0,01								0,06
Cu	1	1	2	1	1,84	1,86	2	1,84	1	1,78	1,64	1,81	2	2	2	2	1	2	2	1,78	
O	1,56	1,59	6,25	1,01	6,75	7,04	6,54	7,39	1,06	7,33	7,67	7,27	6,62	6,37	6,93	6,93	1,04	6,92	6,88	7,39	
	silica e óxido de cobre	silica e óxido de cobre	crisocola azul	malaquita	crisocola laranja	crisocola azul	crisocola azul	crisocola laranja	malaquita	crisocola laranja	crisocola laranja	crisocola laranja	crisocola azul	crisocola azul	crisocola azul	crisocola azul	malaquita	crisocola azul	crisocola azul	crisocola laranja	

números médios de átomos de oxigênio para a crisocola ao redor de 6,00–6,33.

A Figura 8 traz um gráfico com % em peso de SiO_2 versus % em peso de CuO correspondentes aos pontos em vermelho (análises NPI6031 da Tabela 2) e em amarelo (análises NPI6034 da Tabela 2) da Figura 7. Além de ilustrar as diferenças nas concentrações de cobre nas variedades de crisocola laranja e azul-esverdeada, foi também possível distinguir malaquita (pontos NPI6031-9, NPI6034-2 e NPI6034-11 da Tabela 2) e mistura de sílica e óxido de cobre (pontos NPI6031-6 e NPI6031-7 da Tabela 2). A malaquita distingue-se pelo fechamento das análises ao redor de 65–69% em peso.

As análises correspondentes a cobre nativo (pontos vermelhos 1, 2 e 5 na Figura 7) e óxidos de cobre (pontos vermelhos 3 e 4 na Figura 7) não são apresentadas na Tabela 2, pois as análises fecharam em mais de 100% em peso.

Tomografia com nêutrons

Duas amostras de NPI-01 e duas amostras de NPI-03 foram utilizadas nos estudos por tomografia com nêutrons, e algumas das imagens obtidas estão apresentadas nas Figuras de 9 a 12 (amostras 1 e 3 correspondentes a NPI-01, e amostras 2 e 5, a NPI-03). Em cada uma das figuras estão dispostas: a fotografia da amostra junto a uma régua graduada em centímetros em sua parte inferior (A); a visão geral 3D da amostra com a distribuição dos “graus” de atenuação de nêutrons em tons de cinza (B); e a imagem 3D, com realce em vermelho de algumas regiões de elevada atenuação dos nêutrons (C). Em cada uma das Figuras de 9 a 12 também é apresentada uma “fatia” da imagem tomográfica (D) correspondente ao mesmo plano de visualização da imagem geral 3D, classificada conforme “graus” de atenuação dos nêutrons e que indicam a existência de materiais com coeficientes de atenuação de nêutrons contrastantes. Assim, a legenda de cores inicia com a crisocola (material mais atenuante em vermelho), seguida da umidade (água, em amarelo), do corpo do minério (basalto, em verde) e do material pouco atenuante ou transparente aos nêutrons (fraturas e amígdalas, em azul).

Como mencionado em Materiais e Métodos, é possível construir filmes da amostra irradiada, e as “cenas” do filme são as imagens radiográficas obtidas sequencialmente (Material Suplementar 1). Como apresentado por Filgueira et al. (2018), também é possível efetuar “cortes” da imagem 3D em vários planos (Material Suplementar 2). Neste estudo, as imagens (B), (C) e (D) apresentadas nas Figuras de 9 a 12 foram escolhidas de modo a coincidirem com a fotografia da amostra em (A). Para isso, os eixos x, y e z foram orientados de modo a se obter a melhor coincidência visual possível.

É interessante notar que os silicatos hidratados reconhecidos por difratometria de raios X (analcima-wairakita

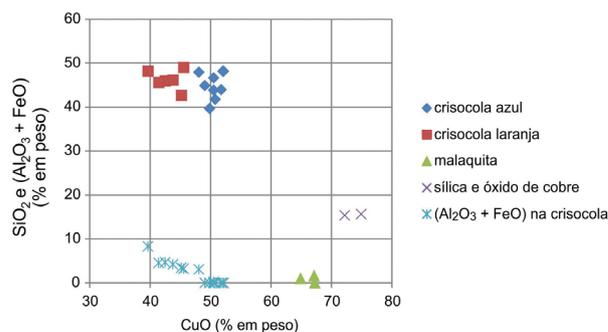


Figura 8. Gráfico das concentrações de SiO_2 (% em peso) versus concentrações de CuO (% em peso) em crisocola azul, crisocola laranja, malaquita e mistura de sílica e óxido de cobre.

e esmectita) comportam-se, em relação aos nêutrons, como os silicatos anidros constituintes do basalto (piroxênios e feldspatos). Por sua vez, a crisocola, com ligações com hidrogênio e com moléculas de água, revelou ser um eficiente atenuante de nêutrons, permitindo sua individualização dentro do corpo de minério.

Com os valores dos tons de cinza das imagens 3D obtidas por tomografia com nêutrons, puderam ser estimados os coeficientes de atenuação linear dos materiais investigados e as proporções volumétricas entre esses materiais. Na Tabela 3, estão apresentados alguns resultados quantitativos para as amostras 1, 2, 3 e 5 (Figuras de 9 a 12, respectivamente).

Observa-se na Tabela 3 que os valores do coeficiente de atenuação linear obtidos para a crisocola variam de 0,8 a 1 cm^{-1} . Uma possível explicação para essa variação é que o número de moléculas de água na estrutura da crisocola é variável, representado pela letra n na fórmula estrutural da crisocola: $(\text{Cu,Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Mais do que as variações composicionais vistas nas análises por MEV-EDS (crisocola laranja com concentrações de cobre menores e de ferro e de alumínio maiores do que na crisocola azul), as ligações com moléculas de água parecem ser o fator que torna a crisocola mais eficiente na atenuação de nêutrons dos que os minerais hidratados identificados na difratometria de raios X e a malaquita $[\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2]$, identificada por MEV-EDS. De fato, em amostras irradiadas em que a malaquita foi reconhecida a olho nu, não houve diferença na atenuação dos nêutrons relativamente ao corpo de minério.

Quanto às frações de crisocola no corpo de minério, obteve-se o valor mais elevado (7,8% em volume) para a Amostra 3 (NPI-01). De fato, pode-se observar na Figura 11C a maior quantidade de “manchas” vermelhas, que correspondem às regiões de elevada atenuação de nêutrons — ou seja, de presença de crisocola.

Outro aspecto importante observado neste estudo foi a presença de água nas amostras (umidade), representada em amarelo em (D) nas Figuras de 9 a 12. Quanto a esse

aspecto, Mannes et al. (2009), ao estudarem tipos diferentes de madeira, verificaram que 6% em peso de hidrogênio na madeira responde por 90% da atenuação de nêutrons (o coeficiente de atenuação linear do hidrogênio é de $3,44 \text{ cm}^{-1}$, em De Beer, 2015).

Entretanto, há vários estudos por tomografia com nêutrons que se baseiam no fato de o coeficiente de atenuação de nêutrons da água ser mais elevado do que o meio que percola, por exemplo: o faturamento hidráulico de folhelhos (Roshankhah et al., 2018); a dinâmica de fluidos

hidrogenados (óleo e água) em meios porosos (Perfect et al., 2014); o mapeamento 3D da dinâmica da água em areias heterogêneas (Kaestner et al., 2007); e a detecção de vazamentos em estruturas de concreto reforçadas por aço utilizadas para armazenamento de lixo nuclear (De Beer, 2015).

A possibilidade de poder inspecionar amostras relativamente grandes (no presente equipamento, de até 100 cm^2) e com vários centímetros de espessura, em um tempo relativamente curto, torna essa técnica muito atrativa para o estudo de vários tipos de material.

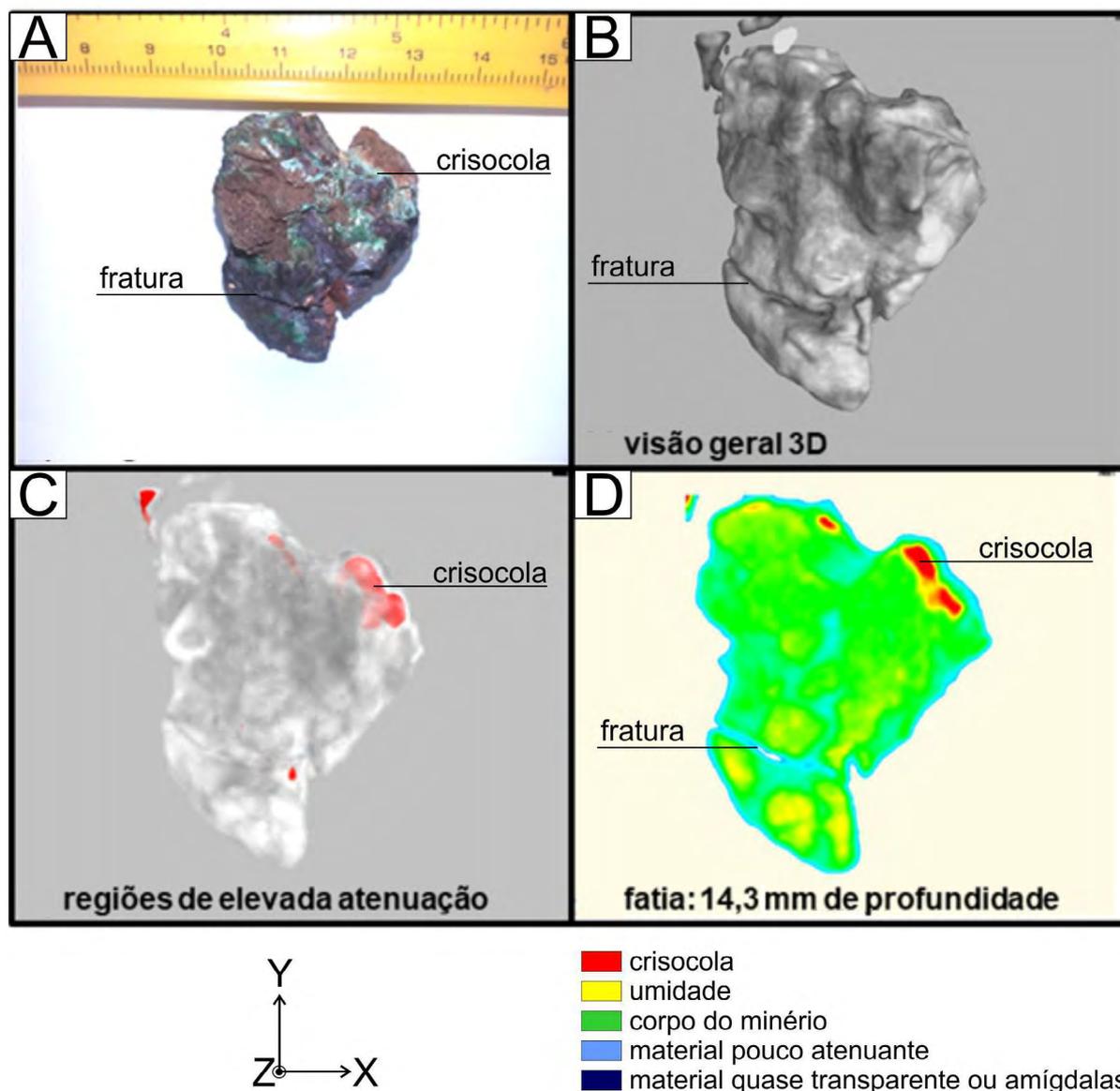


Figura 9. Amostra 1 (Afloramento NPI-01). (A): foto da amostra; (B), (C) e (D): imagens por tomografia com nêutrons. Observar como a fratura na porção inferior da amostra, vista em (A), é destacada nas imagens (B), (C) e (D) e corresponde, na legenda de cores, ao “material pouco atenuante” e “material quase transparente ou amígdalas”.

CONCLUSÕES

Tanto a tomografia com nêutrons como a tomografia com raios X e raios gama vêm demonstrando seu potencial nas geociências como ferramentas diagnósticas importantes na geração de dados volumétricos que envolvem composição de material de interesse geológico, especialmente nas fases da prospecção mineral em que são avaliados os teores de elementos de interesse em testemunhos de sondagem (De Beer e Ameglio, 2011; De Beer, 2015).

Neste estudo, a difratometria de raios X e a MEV-EDS contribuíram na identificação e na caracterização de materiais hidrogenados/hidratados que poderiam ser diagnósticos de alguma condição relacionada com a mineralização de cobre nas amostras analisadas pela tomografia com nêutrons. A crisocola revelou ser o melhor material para esse fim, mesmo com a presença de silicatos e carbonatos hidratados. A sua baixa cristalinidade (ocorrência como hidrogel ou precipitado gelatinoso) e conteúdo de água resultaram em um eficiente atenuador de nêutrons, propiciando

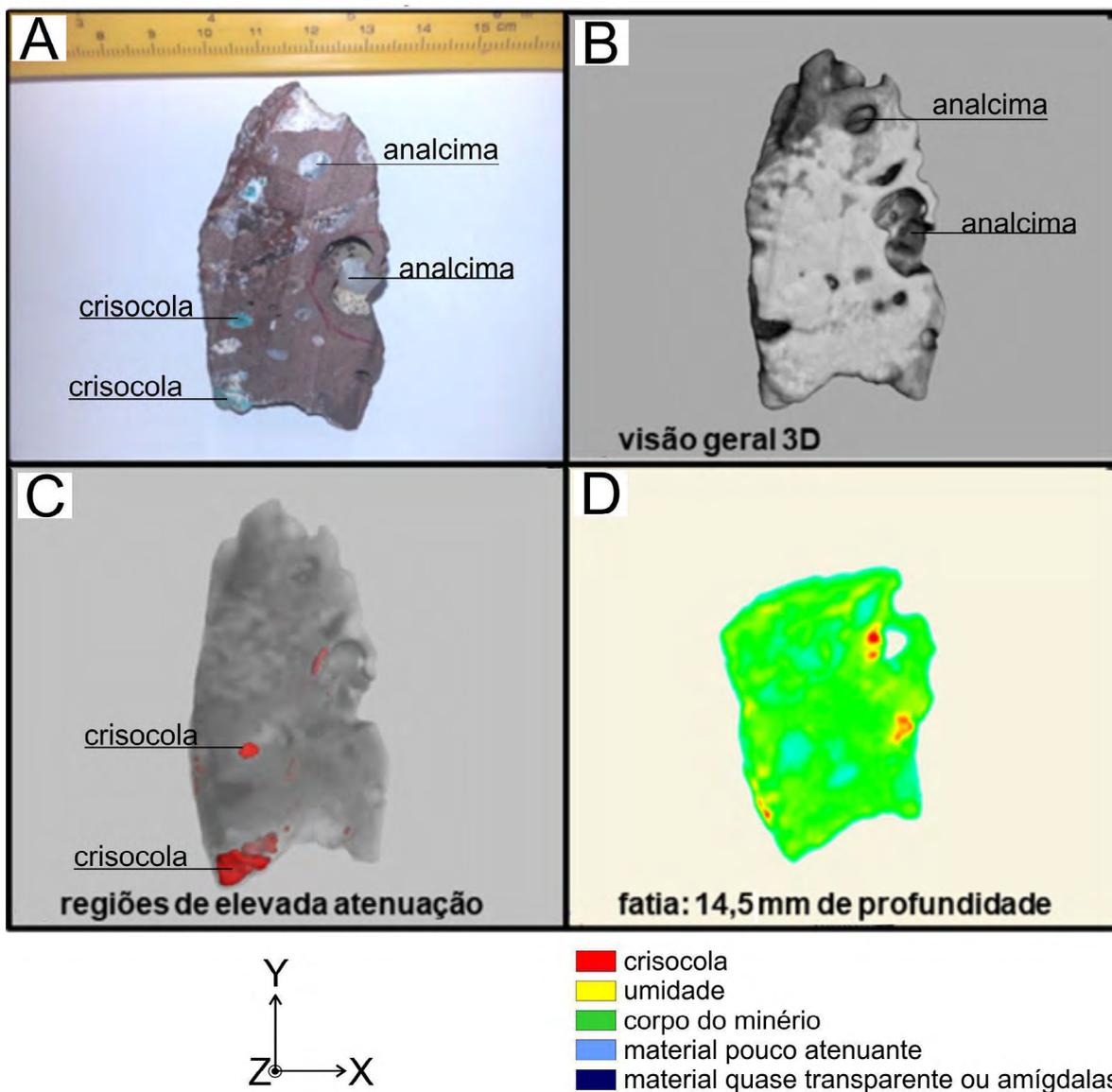


Figura 10. Amostra 2 (Afloramento NP1-03). (A): foto da amostra; (B), (C) e (D): imagens por tomografia com nêutrons. Observar como as amígdalas se sobressaem nas imagens (B), (C) e (D), particularmente o relevo interno da amígdala maior em (A), que contém um agregado de icositetraedros de analcima. As imagens tomográficas dessa amostra foram utilizadas na produção dos Materiais Suplementares 1 e 2.

sua visualização e quantificação pelo imageamento 3D por tomografia de nêutrons.

Como já mencionado, a tomografia com nêutrons é especialmente desejável para fornecer imagens de substâncias ricas em hidrogênio. Deve-se tomar cuidado, entretanto, com a presença de água na amostra, originária tanto da exposição do material geológico às intempéries como da utilização de água para o resfriamento da serra durante o corte de

amostras, o que pode interferir na interpretação das imagens. Nesse caso, deve-se providenciar a secagem das amostras a temperaturas que não interfiram nos constituintes minerais.

Foi também possível a visualização de algumas heterogeneidades nas amostras estudadas, como a ocorrência de amígdalas, fraturas e “relevo” (agregados de analcima em amígdalas).

Apesar de ser uma técnica não destrutiva e possibilitar a preservação integral das amostras irradiadas com

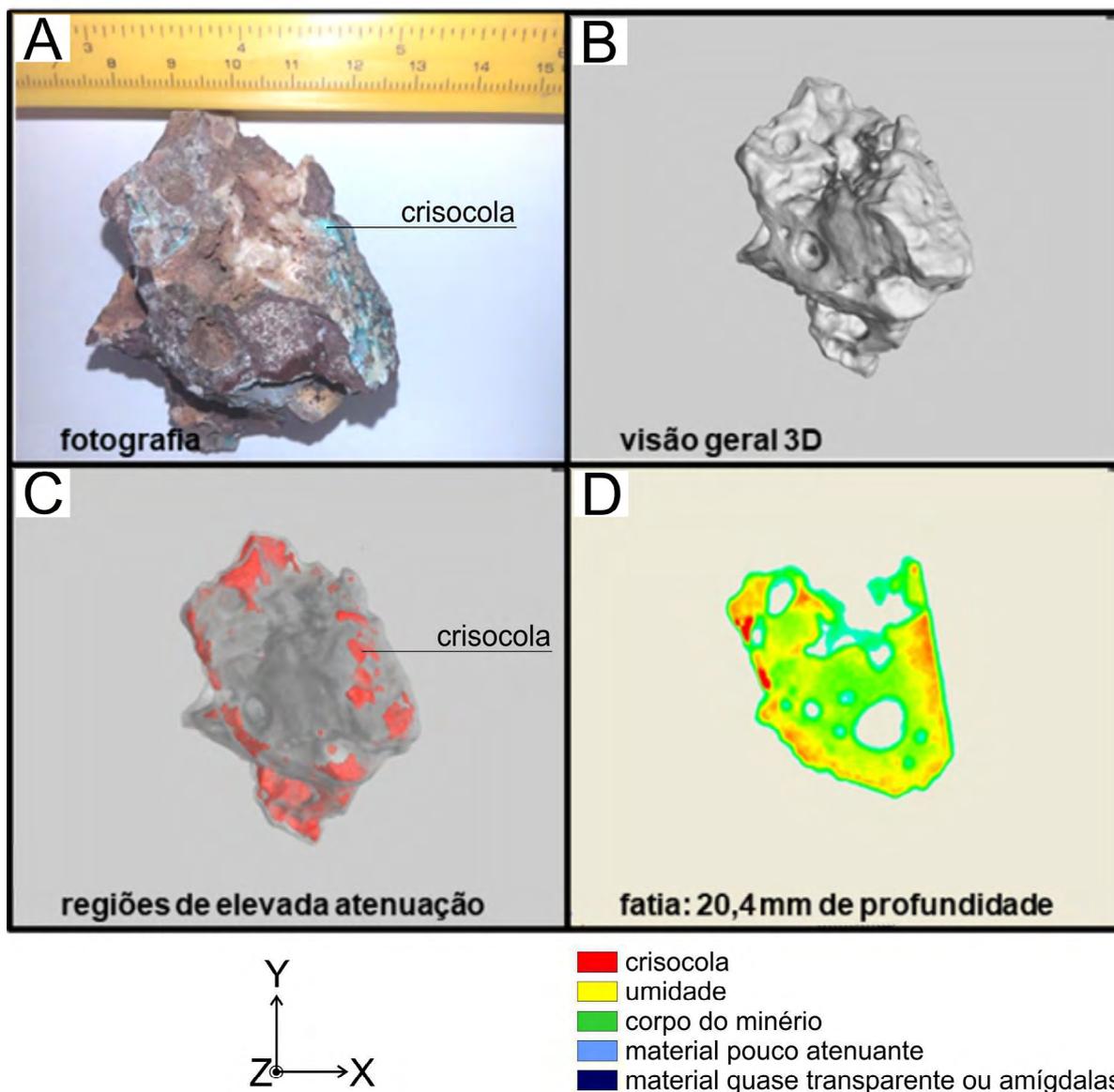


Figura 11. Amostra 3 (Afloramento NPI-01). (A): foto da amostra; (B), (C) e (D): imagens por tomografia com nêutrons. Observar em (A), abaixo do número 11 da régua, a presença de analcima branca, de hábito icositetraedral. O mesmo é observado em (B). Apesar de ser um silicato hidratado, sua resposta aos nêutrons não a diferencia do corpo do minério.

Tabela 3. Resultados quantitativos obtidos por tomografia com nêutrons.

	Amostra 1 (NPI-01)	Amostra 2 (NPI-03)	Amostra 3 (NPI-01)	Amostra 5 (NPI-03)
Coefficiente de atenuação linear da crisocola (cm^{-1})	1	1	0,8	1,2
Coefficiente de atenuação linear do corpo de minério (cm^{-1})	0,5	0,6	0,5	0,5
Fração de crisocola no corpo de minério (% em volume)	0,9	1,4	7,8	1,3

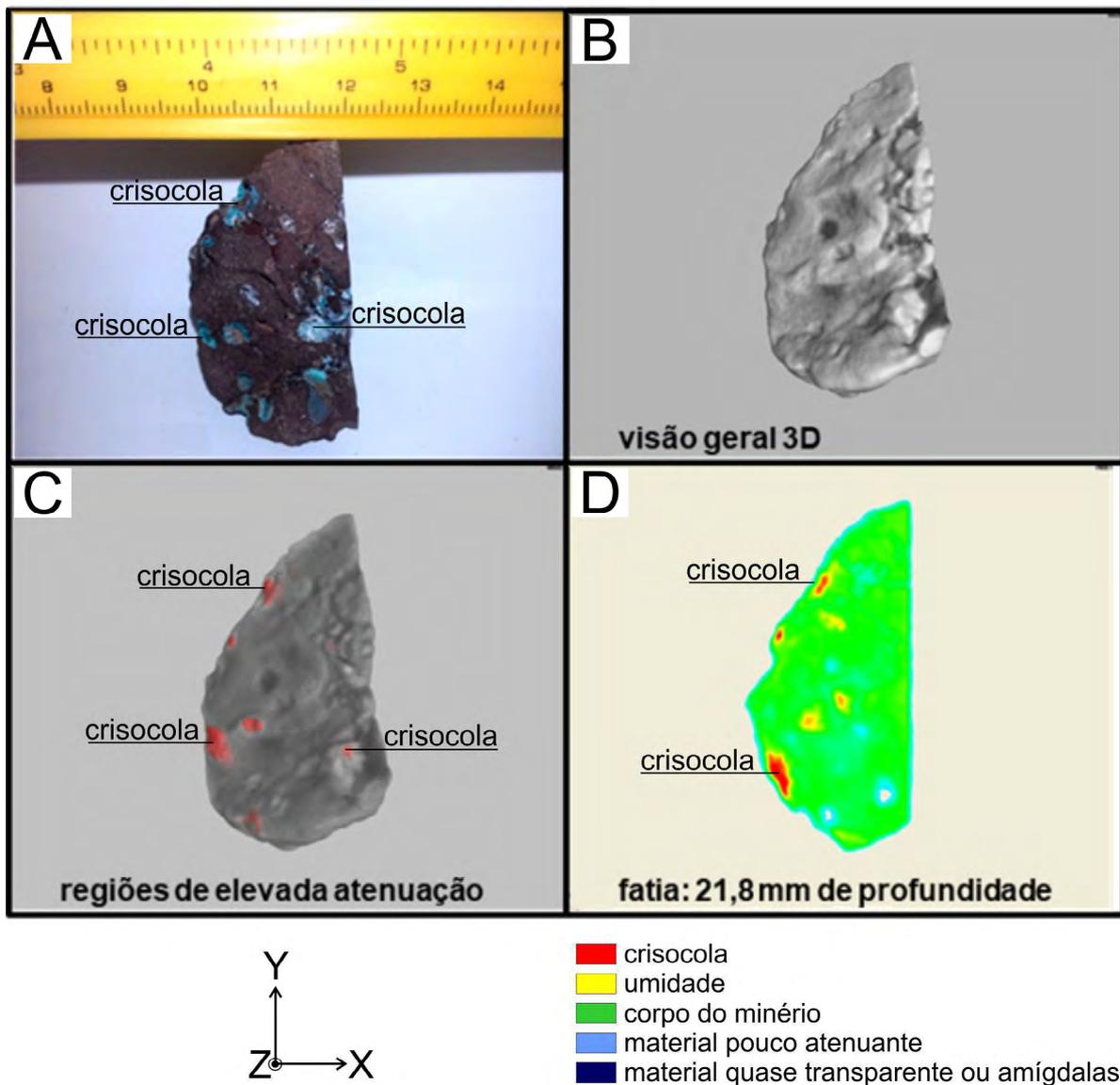


Figura 12. Amostra 5 (Afloramento NPI-03). (A): foto da amostra; (B), (C) e (D): imagens por tomografia com nêutrons. Observar as amígdalas preenchidas por crisocola azul (A) e sua identificação (em vermelho) em (D).

nêutrons térmicos — geralmente as amostras perdem a radiatividade em poucos dias ou, até mesmo, horas —, deve-se ter especial atenção à sua possível ativação pelos nêutrons, que deve ser preliminarmente calculada e considerada, visando prevenir problemas com normas de proteção radiológica tanto para o transporte quanto para o armazenamento dessas amostras.

AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos a Camila Hoshino Sborja, responsável pela Litoteca do IGc-USP, que promoveu os primeiros contatos entre os pesquisadores, tornando possível a parceria IGc-USP/IPEN-CNEN/SP para o desenvolvimento deste estudo; ao Prof. Dr. Daniel Atencio e à turma do segundo ano (2018) do curso de Geologia do IGc-USP, pela preparação de material e análises por difratometria de raios X; e ao Comitê Técnico-Científico do XLIX Congresso Brasileiro de Geologia a oportunidade da apresentação oral de Filgueira et al. (2018) na seção ST17 — Petrologias Metamórfica e Ígnea/Mineralogia/Geoquímica. Nossos agradecimentos são extensivos aos relatores anônimos da *Revista Geologia USP. Série Científica*, cujos comentários em muito contribuíram para o aperfeiçoamento deste artigo.

REFERÊNCIAS

- Alexander, P. O., Thomas, H. (2011). Copper in Deccan Basalts (India): Review of the abundance and patterns of distribution. *Boletín del Instituto de Fisiografía y Geología*, 79-81, 107-112.
- Anthony, J. W., Bideaux, R. A., Bladh, K. W., Nichols, M. C. (1990). *Chrysocolla*. Handbook of Mineralogy, Mineral Data Publishing. Tucson: Mineralogical Society of America. Disponível em: <<http://www.handbookofmineralogy.com/pdfs/chrysocolla.pdf>>. Acesso em: 28 abr. 2019.
- Arena, K. R., Hartmann, L. A., Baggio, S. B. (2014a). Geologia e mineralização de cobre native, ouro e prata em Realeza, Paraná, Brasil. In: L. A. Hartmann, S. B. Baggio (Eds.), *Metalogenia e exploração mineral no Grupo Serra Geral* (55-73). Porto Alegre: IGEO-UFRGS, 560 p.
- Arena, K. R., Hartmann, L. A., Baggio, S. B. (2014b). Geological controls of copper, gold and silver in the Serra Geral Group, Realeza region, Paraná, Brazil. *Ore Geology Reviews*, 63, 178-200. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.05.005>
- Baggio, S. B., Hartmann, L. A., Lazarov, M., Massonne, H. J., Opitz, J., Theye, T., Viefhaus, T. (2018). Origin of native copper in the Paraná volcanic province, Brazil, integrating Cu stable isotopes in a multi-analytical approach. *Mineralium Deposita*, 53(3), 417-434. <https://doi.org/10.1007/s00126-017-0748-2>
- Berger, H. (2004). Advances in neutron radiographic techniques and applications: a method for nondestructive testing. *Applied Radiation and Isotopes*, 61(4), 437-442. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2004.03.066>
- Blakemore, D. R., Sparks, C. R., Bos, N. H. (2016). Concentration of metals associated with the native copper deposits of Northern Michigan. *The Compass: Earth Science Journal of Sigma Gamma Epsilon*, 88(4), 43-64.
- Bornhorst, T. J., Barron, R. J. (2013). Copper deposits of the western Upper Peninsula of Michigan. In: J. D. Miller, G. J. Hudak, C. Wittkop, P. I. McLaughlin (Eds.), *Geological Society of America Field Guide* (24, 83-99). Boulder, Geological Society of America.
- Bornhorst, T. J., Mathur, R. (2017). Copper isotope constraints on the genesis of the Keweenaw Peninsula Native Copper District, Michigan, USA. *Minerals*, 7(10), 185-205. <https://doi.org/10.3390/min7100185>
- Brenizer, J. S. (2013). A review of significant advances in neutron imaging from conception to the present. *Physics Procedia*, 43, 10-20. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2013.03.002>
- Brown, A. C. (2006). Genesis of native copper lodes in the Keweenaw District, Northern Michigan: A hybrid evolved meteoric and metamorphogenic model. *Economic Geology*, 101(7), 1437-1444. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.101.7.1437>
- Cornwall, H. R. (1956). A summary of ideas on the origin of native copper deposits. *Economic Geology*, 51(7), 615-631. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.51.7.615>
- Crane, M. J., Sharpe, J. L., Williams, P. A. (2001). Formation of chrysocolla and secondary copper phosphates in the highly weathered supergene zones of some Australian deposits. *Records of the Australian Museum*, 53(1), 49-56. <https://doi.org/10.3853/j.0067-1975.53.2001.1323>
- De Beer, F. C. (2015). Neutron- and X-ray radiography/tomography: non-destructive analytical tools for the characterization of nuclear materials. *The Journal of the*

- Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 115(10), 913-924. <http://dx.doi.org/10.17159/2411-9717/2015/v115n10a3>
- De Beer, F., Ameglio, L. (2011). Neutron, X-ray and dual gamma-ray radiography and tomography of geomaterial – A South African perspective. *The Leading Edge*, 30(6), 666-672. <https://doi.org/10.1190/1.3599153>
- Farges, F., Benzerara, K., Brown Jr., G. E. (2006). Chrysocolla redefined as spertiniite. *13th International Conference On X-Ray Absorption Fine Structure (XAFS13)*, 882, 223-225. Stanford, Califórnia. Disponível em: <http://www.slac.stanford.edu/econf/C060709/papers/060_WEPO41.PDF>. Acesso em: 28 abr. 2019.
- Filgueira, D. A., Garda, G. M. (2017). Ocorrência de cobre nativo em sequência basáltica da Bacia do Paraná – município Nova Prata do Iguaçu, centro-sudoeste do Estado do Paraná. *X Simpósio Sul-Brasileiro de Geologia*. Curitiba. Disponível em: <<http://ssbg2017anais.siteoficial.ws/ST/st9/ST910.pdf>>. Acesso em: 28 abr. 2019.
- Filgueira, D. A., Garda, G. M., Pugliesi, R., Stanojev Pereira, M. A., Sayeg, I. J. (2018). Caracterização da mineralização epigenética de cobre na região de Nova Prata do Iguaçu por microscopia eletrônica de varredura e tomografia com nêutrons. *XLIX Congresso Brasileiro de Geologia*, 1706. Rio de Janeiro: SBG. Disponível em: <<http://cbg2018anais.siteoficial.ws/anexos/st17/4495.pdf>>. Acesso em: 28 abr. 2019.
- Frost, R. L., Xi, Y. (2013). Is chrysocolla $(\text{Cu,Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ related to spertiniite $\text{Cu}(\text{OH})_2$? – A vibrational spectroscopic study. *Vibrational Spectroscopy*, 64, 33-38. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2012.10.001>
- Frost, R. L., Xi, Y., Wood, B. J. (2012). Thermogravimetric analysis, PXRD, EDX and XPS study of chrysocolla $(\text{Cu,Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – structural implications. *Thermochimica Acta*, 545, 157-162. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.07.011>
- Garda, G. M., Filgueira, D. A., Sayeg, I. J. (2017). An SEM study of a low-temperature mineral assemblage associated with native copper mineralization in the Serra Geral Formation, Nova Prata do Iguaçu, State of Paraná, Brazil. *Acta Microscópica*, 26(Supl. B), 288-289. Disponível em: <http://actamicroscopica.ivic.gob.ve/Suplementos/SBMM2017/arquivo_revista.pdf>. Acesso em: 28 abr. 2019.
- Gonçalez, O. L., Federico, C. A. (2012). FN13 – Física de nêutrons. *V Escola Avançada de Energia Nuclear São Paulo – Teoria e aplicações das ciências nucleares*. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP. Disponível em: <<http://eaen.ipen.br/fn1.pdf>>. Acesso em: 28 abr. 2019.
- Harris, C. (1987). A note on native copper occurrences in Karoo basalts of the Etendeka Formation. *Communications of the Geological Survey of S.W. Africa/Namibia*, 3, 145-146.
- Hartmann, L. A., Duarte, L. C., Massonne, H.-J., Michelin, C., Rosenstengel, L. M., Bergmann, M., Theye, T., Pertille, J., Arena, K. R., Duarte, S. K., Pinto, V. M., Barboza, E. G., Rosa, M. L. C. C., Wildner, W. (2012). Sequential opening and filling of cavities forming vesicles, amygdales and giant amethyst geodes in lavas from the southern Paraná volcanic province, Brazil and Uruguay. *International Geology Review*, 54(1), 1-14. <https://doi.org/10.1080/00206814.2010.496253>
- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). (2016). Cidades. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pr/nova-prata-do-iguacu/panorama>>. Acesso em: 27 jun. 2018.
- Kaestner, A., Hassanein, R., Vontobel, P., Lehmann, P., Schaap, J., Lehmann, E., Flühler, H. (2007). Mapping the 3D water dynamics in heterogeneous sands using thermal neutrons. *Chemical Engineering Journal*, 130(2-3), 79-85. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.06.013>
- Kardjilov, N., Manke, I., Hilger, A., Strobl, M., Banhart, J. (2011). Neutron imaging in materials science. *Materials Today*, 14(6), 248-256. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(11\)70139-0](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(11)70139-0)
- Mannes, D., Josic, L., Lehmann, E., Niemz, P. (2009). Neutron attenuation coefficients for non-invasive quantification of wood properties. *Holzforschung*, 63(4), 472-478. <https://doi.org/10.1515/HF.2009.081>
- McKeown, D. A. (1994). X-ray absorption spectroscopic study of copper in an amorphous copper silicate: chrysocolla. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 180(1), 1-10. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90390-5](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90390-5)
- Nezafati, N., Momenzadeh, M., Pernicka, E. (2005). Darband copper occurrence: An example of Michigan-type native copper deposits in central Iran. In: J. Mao, F. P. Bierlein (Eds.), *Mineral Deposit Research: Meeting the Global Challenge* (p. 165-166). Berlin: Springer. https://doi.org/10.1007/3-540-27946-6_43

- Peate, D. W., Hawkesworth, C. J., Mantovani, M. S. M. (1992). Chemical stratigraphy of the Paraná lavas (South America): classification of magma types and their distribution. *Bulletin of Volcanology*, 55(1-2), 119-139. <https://doi.org/10.1007/BF00301125>
- Perfect, E., Cheng, C.-L., Kang, M., Bilheux, H. Z., Lamanna, J. M., Gragg, M. J., Wright, D. M. (2014). Neutron imaging of hydrogen-rich fluids in geomaterials and engineered porous media: A review, *Earth-Science Reviews*, 129, 120-135. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2013.11.012>
- Pinto, V. M., Hartmann, L. A. (2011). Flow-by-flow chemical stratigraphy and evolution of thirteen Serra Geral Group basalt flows from Vista Alegre, southernmost Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 83(2), 425-440. <http://dx.doi.org/10.1590/S0001-37652011000200006>
- Pinto, V. M., Hartmann, L. A. (2014). A mineralização de cobre native de Vista Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil. In: L. A. Hartmann, S. B. Baggio (Eds.), *Metalogenia e exploração mineral no Grupo Serra Geral* (p. 75-88). Porto Alegre: IGEO-UFRGS, 560 p.
- Pinto, V. M., Hartmann, L. A., Wildner, W. (2011). Epigenetic hydrothermal origin of native copper and supergene enrichment in the Vista Alegre district, Paraná basaltic province, southernmost Brazil. *International Geology Review*, 53(10), 1163-1179. <https://doi.org/10.1080/00206810903464547>
- Pugliesi, R., Andrade, M. L. G., Stanojev Pereira, M. A., Pugliesi, F. (2007). Fundamentos da técnica da radiografia com nêutrons. In: C. B. Zamboni (Ed.), *Fundamentos da Física de Nêutrons* (p. 69-88). São Paulo: Livraria da Física.
- Roshankhah, S., Marshall, J. P., Tengattini, A., Ando, E., Rubino, V., Rosakis, A. J., Viggiani, G., Andrade, J. E. (2018). Neutron imaging: a new possibility for laboratory observation of hydraulic fractures in shale? *Géotechnique Letters*, 8(4), 316-323. <https://doi.org/10.1680/jgele.18.00129>
- Rossetti, L., Lima, E. F., Waichel, B. L., Hole, M. J., Simões, M. S., Scherer, C. M. S. (2018). Lithostratigraphy and volcanology of the Serra Geral Group, Paraná-Etendeka Igneous Province in Southern Brazil: Towards a formal stratigraphical framework. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 355, 98-114. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2017.05.008>
- Schoueri, R. M., Domienikan, C., de Toledo, F., Andrade, M. L. G., Stanojev Pereira, M. A., Pugliesi, R. (2014). The new facility for neutron tomography of IPEN-CNEN/SP and its potential to investigate hydrogenous substances. *Applied Radiation and Isotopes*, 84, 22-26. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2013.10.019>
- Stanojev Pereira, M. A. (2017). *Imageamento com nêutrons – 30 anos de atividades no IPEN-CNEN/SP*. São Paulo: Sagitarius. 205p.
- Stanojev Pereira, M. A., Schoueri, R., Domienikan, C., de Toledo, F., Andrade, M. L. G., Pugliesi, R. (2013). The neutron tomography facility of IPEN-CNEN/SP and its potential to investigate ceramic objects from the Brazilian cultural heritage. *Applied Radiation and Isotopes*, 75, 6-10. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2013.01.030>
- Strobl, M., Manke, I., Kardjilov, N., Hilger, A., Dawson, M., Banhart, J. (2009). Advances in neutron radiography and tomography. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(24), 1-21. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/24/243001>
- Wildner, W., Brito, R. S. C., Licht, O. A. B., Arioli, E. E. (Eds.). (2006). *Texto explicativo dos mapas geológico e de recursos minerais do sudoeste do Estado do Paraná – Escala 1:200.000*. Disponível em: <http://www.mineropar.pr.gov.br/arquivos/File/mapeamento/Geologia_e_Recursos_Minerais_Sudoeste_do_PR2006.pdf>. Acesso em: 28 abr. 2019.
- Wildner, W., Licht, O. A. B. (2005). *Folha – SG.22-VC-V – Rio Cotegipe Escala 1:100.000*. Disponível em: <<http://rigeo.cprm.gov.br/jspui/bitstream/doc/10439/7/RioCotegipe100.pdf>>. Acesso em: 28 abr. 2019.
- Wildner, W., Licht, O. A. B. (2006). *Mapa geológico do sudoeste do Estado do Paraná – Escala 1:200.000*. Disponível em: <http://www.mineropar.pr.gov.br/arquivos/File/mapeamento/Mapa_Geologico_Sudoeste_PR2006.pdf>. Acesso em: 28 abr. 2019.
- Wildner, W., Sander, A. (2006). Características litoquímicas do magmatismo. In: W. Wildner, R. S. C. Brito, O. A. B. Licht, E. E. Arioli (Eds.) (2006). *Texto explicativo dos mapas geológico e de recursos minerais do sudoeste do Estado do Paraná – Escala 1:200.000* (p. 36-42). Disponível em: <http://www.mineropar.pr.gov.br/arquivos/File/mapeamento/Geologia_e_Recursos_Minerais_Sudoeste_do_PR2006.pdf>. Acesso em: 28 abr. 2019.
- Winkler, B. (2006). Applications of Neutron Radiography and Neutron Tomography. In: H.-R. Wenk (Ed.), *Neutron scattering in Geosciences. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 63(1), 459-471. <https://doi.org/10.2138/rmg.2006.63.17>

Zhu, B.-Q., Hu, Y.-G., Zhang, Z.-W., Chang, X.-Y. (2003). Discovery of the copper deposits with features of the Keweenawan type in the border area of Yunnan and Guizhou provinces. *Science in China (Series D)*, 46(Supl. 1), 60-72.

Zhu, B.-Q., Hu, Y.-G., Zhang, Z.-W., Cui, X.-J., Dai, T.-M., Chen, G.-H., Peng, J.-H., Sun, Y.-Ge., Liu, D.-H., Chang, X.-Y. (2007). Geochemistry and geochronology of native copper mineralization related to the Emeishan flood basalts, Yunnan Province, China. *Ore Geology Reviews*, 32(1-2), 366-380. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2006.10.004>

MATERIAL SUPLEMENTAR

Como mencionado em Materiais e Métodos, é possível construir filmes da amostra irradiada, sendo que as “cenas” do filme são as imagens radiográficas obtidas sequencialmente. Os materiais suplementares 1 e 2 são filmes produzidos utilizando as imagens tomográficas da amostra 2 (NPI-03).

[Material Suplementar 1 – Filme 1.AVI](#)

[Material Suplementar 2 – Filme 2.AVI](#)