



UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
ESCOLA DE MINAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



Contribuições às Ciências da Terra

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
EVOLUÇÃO CRUSTAL E RECURSOS NATURAIS

Polli, 2006

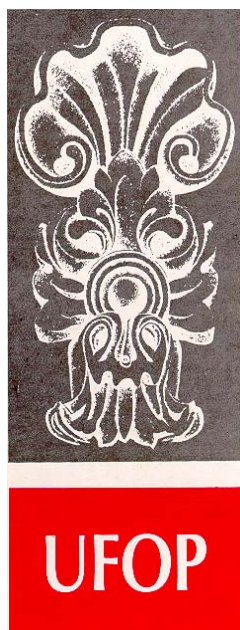
Tratamento Térmico de Berilo Incolor (Goshenita) e Colorido (Água-marinha, Heliodoro e Morganita)

Gabriel de Oliveira Polli

2006

Contribuições às Ciências da Terra

**TRATAMENTO TÉRMICO DE BERILO INCOLOR
(GOSHENITA) E COLORIDO (ÁGUA-MARINHA,
HELIODORO E MORGANITA)**



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO

Reitor

João Luiz Martins

Vice-Reitor

Antenor Rodrigues Barbosa Júnior

Pró-Reitor de Pesquisa e Pós-Graduação

Tanus Jorge Nagem

ESCOLA DE MINAS

Diretor

José Geraldo Arantes de Azevedo Brito

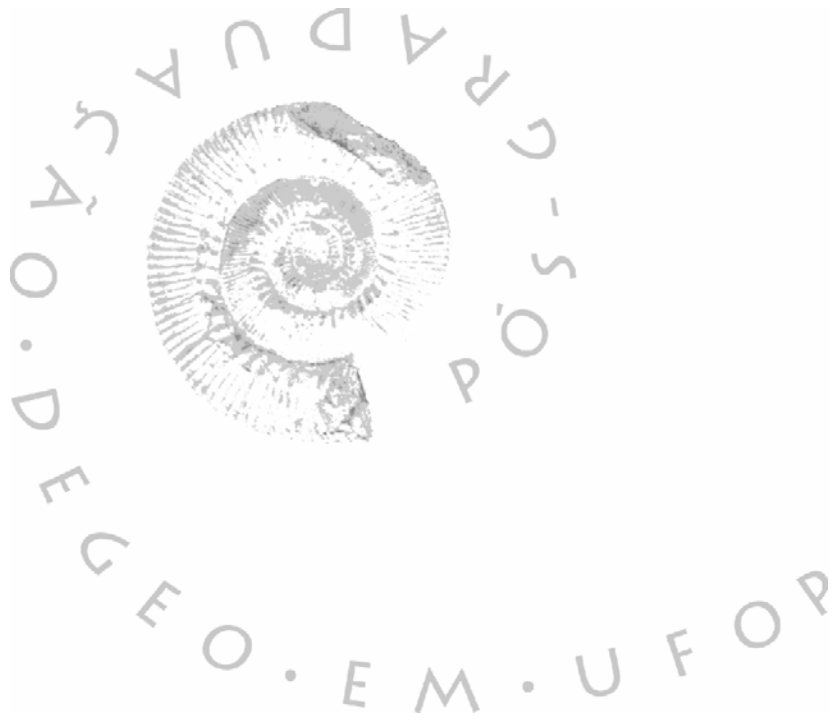
Vice-Diretor

Marco Túlio Ribeiro Evangelista

DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA

Chefe

César Augusto Chicarino Varajão



EVOLUÇÃO CRUSTAL E RECURSOS NATURAIS

CONTRIBUIÇÕES ÀS CIÊNCIAS DA TERRA – SÉRIE D, VOL. 16

TESE DE DOUTORAMENTO

Nº 24

**TRATAMENTO TÉRMICO DE BERILO INCOLOR (GOSHENITA) E
COLORIDO (ÁGUA-MARINHA, HELIODORO E MORGANITA)**

Gabriel de Oliveira Polli

Orientador

Antônio Claret Soares Sabioni

Co-orientador

Hubert Mathias Peter Roeser

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais do Departamento de Geologia da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial à obtenção do Título de Doutor em Ciências Naturais, Área de Concentração:
Petrogênese/Depósitos Minerais/Gemologia

OURO PRETO

2006

Universidade Federal de Ouro Preto – <http://www.ufop.br>
Escola de Minas – <http://www.em.ufop.br>
Departamento de Geologia – <http://www.degeo.ufop.br/>
Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais
Campus Morro do Cruzeiro s/n – Bauxita
35.400-000 – Ouro Preto, Minas Gerais
Tel. (31) 3559-1600 – Fax: (31) 3559-1606 – E-mail: pgrad@degeo.ufop.br

Os direitos de tradução e reprodução reservados.

Nenhuma parte desta publicação poderá ser gravada, armazenada em sistemas eletrônicos, fotocopiada ou reproduzida por meios mecânicos ou eletrônicos ou utilizada sem a observância das normas de direito autoral.

ISSN 85-230-0108-6

Depósito Legal na Biblioteca Nacional

Edição 1^a

Catálogo elaborado pela Biblioteca Prof. Luciano Jacques de Moraes do
Sistema de Bibliotecas e Informação – SISBIN – Universidade Federal de Ouro Preto

P774t

Polli, Gabriel de Oliveira.

Tratamento térmico de berilo incolor (goshenita) e colorido (água-marinha, heliodoro e morganita) [manuscrito]. / Gabriel de Oliveira Polli. – 2006.

xxii, 173f.; il. color. (Contribuições às Ciências da Terra, série D, vol. 16, n. 24).

Orientador: Prof. Dr. Antônio Claret Soares Sabioni.

Co-orientador: Prof. Dr. Hubert Mathias Peter Roeser.

Tese (Doutorado). Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Departamento de Geologia. Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais.
Área de Concentração: Petrogênese/ Depósitos Minerais/ Gemologia.

1. Geologia – Teses. 2. Berilo – Teses. 3. Berilo – Análise térmica – Teses. 4. Berilo – Propriedade física – Teses. 5. Berilo – Composição química – Teses. I. Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Departamento de Geologia. II. Título.

CDU: 584.646.

Fonte de catalogação: sisbin@sisbin.ufop.br

Dedicatória

Dedico esta conquista à minha família: meu pai Arlindo (*in memorian*), minha mãe Ivany, esposa Conceição, filhas Gabriela e Ludmila, irmão Abenoel, vó Tereza (*in memorian*), tia Meire, D. Nilce...

"O valor das coisas não está no tempo em que elas duram, mas na intensidade com que acontecem.

Por isso existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis."

(Fernando Pessoa)

Agradecimentos

Agradeço a todos, pessoas e instituições, que direta ou indiretamente contribuíram de maneira construtiva para o desenvolvimento e conclusão desta tese de doutoramento:

- Universidade Federal de Ouro Preto (Programa de Capacitação de Docentes), Escola de Minas (Diretoria e Conselho Departamental), Departamento de Geologia e Assembléia Departamental.
- Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais.
- Laboratório de Difusão em Materiais/DEFIS/ICEB/UFOP.
- Laboratórios do DEGEO: Gemologia, Difração de Raios X, Lâminas Delgadas e Seções Polidas.
- Laboratórios do DEQUI/ICEB/UFOP: Análise Térmica, Difração de Raios X e Mössbauer.
- Laboratório *Pierre Sue (LPS)*, Centro de Estudos Atômicos (CEA), *Saclay* (França), e Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear – CDTN/CNEN, Belo Horizonte.
- Laboratório de Espectroscopia de Absorção no Infravermelho, Universidade de *Louvain*, Bélgica.
- Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear, Universidade de *Louvain*, Bélgica.
- *Department of Subatomic and Radiation Physics, University of Gent*, Bélgica.
- Laboratório de Materiais Cerâmicos, Escola de Engenharia/UFMG.
- Laboratório de Balança Eletrônica/CPMTC/IGC/UFMG.
- Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise, Departamento de Física/ICEX/UFMG.
- Laboratório de Análise Térmica – CCDM/UFSCar/UNESP, São Carlos (SP).
- Biblioteca do DEGEO/DEMIN.
- Fundação Gorceix.
- Antônio Claret Soares Sabioni (Orientador) e Hubert Mathias Peter Roeser (Co-Orientador).
- César Mendonça Ferreira, Antonio Luciano Gandini, Ana Cláudia Mousinho Ferreira, Ester Figueiredo de Oliveira, Geraldo Magela da Costa, Kátia Monteiro Novack, Rúbia Ribeiro Viana, Jean-Marie Dereppe, Vander Luiz Vasconcelos, Eddy DeGrave e Abá Israel Cohen Persiano.
- Professores do DEGEO que cumpriram a minha carga horária enquanto estive afastado para a realização do doutorado, funcionários do DEGEO e da Secretaria da Pós-graduação.
- Colegas da pós-graduação: Daniela, Newman, Cláudio, Sílvia, Ariana, Inês, Hamilton...

Sumário

AGRADECIMENTOS	ix
LISTA DE FIGURAS	xiii
LISTA DE TABELAS	xvii
RESUMO	xix
ABSTRACT	xxi
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivos	3
1.2. Contexto	3
1.3. Justificativas e Relevância	6
CAPÍTULO 2. COR E TRATAMENTO TÉRMICO DE GEMAS	9
2.1. Fatores que Influenciam a Cor	9
2.2. Tratamento Térmico	12
2.3. Tratamento por Difusão ou Termoquímico	15
2.4. Tratamento Térmico de Berilo	17
CAPÍTULO 3. BERILO	23
3.1. Cristalografia, Mineralogia e Geologia	24
3.2. Composição Química e Estrutura Cristalina	26
CAPÍTULO 4. MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1. Procedências das Amostras	33
4.2. Limpeza e Seleção das Amostras	34
4.3. Tratamento Térmico	36
4.4. Análises Térmicas	37
4.4.1 Análise Termodilatométrica	39
4.4.2 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial Simultâneas	41
4.5. Densitometria – Densidade Relativa	43
4.6. Refratometria – Índices de Refração	45
4.7. Difração de Raios X	48
4.8. Microsonda Eletrônica	51
4.9. Análise por Ativação Neutrônica Instrumental	54
4.10. Ressonância Magnética Nuclear	61
4.11. Espectroscopia Mössbauer	64
4.12. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho	69
4.13. Espectroscopia de Absorção Óptica	74
4.14. Tratamento por Difusão ou Termoquímico	77

4.15. Espectrometria por Retroespalhamento de Rutherford	77
CAPÍTULO 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	81
5.1. Tratamento Térmico	81
5.2. Análise Termodilatométrica	83
5.3. Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial Simultâneas	85
5.4. Densitometria – Densidade Relativa	93
5.5. Refratometria – Índices de Refração	97
5.6. Difração de Raios X	101
5.7. Microsonda Eletrônica	114
5.8. Análise por Ativação Neutrônica Instrumental	119
5.9. Ressonância Magnética Nuclear	126
5.10. Espectroscopia Mössbauer	131
5.11. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho	141
5.12. Espectroscopia de Absorção Óptica	152
5.13. Tratamento por Difusão ou Termoquímico	159
5.14. Espectrometria por Retroespalhamento de Rutherford	160
CAPÍTULO 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES	161
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	165
BANCA EXAMINADORA (<i>Ficha de Aprovação</i>)	175

Lista de Figuras

Figura 3.1 – Pleocroísmo na água-marinha (Gonsalves 1949) e os diversos tipos de lapidação utilizados para esta gema (Gandini <i>et al.</i> 2001)	25
Figura 3.2 – Esquemas da estrutura do berilo com a distribuição do elemento alumínio e dos tetraedros de SiO ₄ e BeO ₄ : a) projeção da face basal (0001) e b) projeção correspondente à face do prisma de primeira ordem {0001}, com o eixo cristalográfico <i>c</i> vertical (Gandini <i>et al.</i> 2001)	28
Figura 3.3 – Esquemas paralelos ao eixo <i>c</i> apresentando o posicionamento espacial das moléculas de H ₂ O tipo I e H ₂ O tipo II na estrutura do berilo (Gandini 1999, modificado de Aurisicchio <i>et al.</i> 1994)	30
Figura 4.1 – Exemplos de amostras de berilo natural (sem tratamento) utilizadas nas análises físico-químicas	35
Figura 4.2 – Forno tubular bipartido, acoplado a um controlador de temperaturas, pertencente ao Laboratório de Difusão em Materiais do DEFIS/ICEB/UFOP, utilizado em todos os ensaios de tratamento térmico	37
Figura 4.3 – Espectro eletromagnético, segundo Nassau (1983), à esquerda, e Fritsch & Rossman (1987), à direita. Aumentando a temperatura aumenta a energia e diminui o comprimento de onda da luz emitida; onde <i>sw</i> é ultravioleta onda-curta (254nm) e <i>lw</i> é ultravioleta onda-longa (366nm) (Nassau 1994)	76
Figura 5.1 – Exemplos de amostras de berilo submetidas a tratamento térmico em atmosfera de ar estático	82
Figura 5.2 – Análises termodilatométricas (<i>TDA</i>) das variedades de berilo azul, incolor, rosa e verde	84
Figura 5.3 – Perdas de massa e comportamento térmico de três amostras de água-marinha azul, utilizando taxa de aquecimento de 20°C/min, cadinhos de alumina, atmosfera com fluxo de 100cm ³ /min de nitrogênio e material de referência pó de alumina	86
Figura 5.4 – Perdas de massa e comportamento térmico de duas amostras de morganita, utilizando taxa de aquecimento de 20°C/min, cadinhos de alumina, atmosfera com fluxo de 100cm ³ /min de nitrogênio e material de referência pó de alumina	86
Figura 5.5 – Perdas de massa e comportamento térmico de seis amostras de goshenita, utilizando taxa de aquecimento de 20°C/min, cadinhos de alumina, material de referência pó de alumina, atmosfera com fluxo de 100cm ³ /min de nitrogênio (a, c, e) e atmosfera com fluxo de 100cm ³ /min de ar sintético (b, d, f)	87
Figura 5.6 – Perdas de massa e comportamento térmico de cinco amostras de água-marinha verde, utilizando taxa de aquecimento de 20°C/min, cadinhos de alumina, atmosfera com fluxo de 100cm ³ /min de nitrogênio e material de referência pó de alumina	88
Figura 5.7 – Perdas de massa e comportamento térmico de duas amostras de heliodoro, utilizando taxa de aquecimento de 20°C/min, cadinhos de alumina, atmosfera com fluxo de 100cm ³ /min de nitrogênio e material de referência pó de alumina	89
Figura 5.8 – Comportamento da densidade relativa da variedade goshenita submetida a tratamento térmico, durante 1h, em diferentes temperaturas	94
Figura 5.9 – Comportamento da densidade relativa da variedade água-marinha verde submetida a tratamento térmico, durante 1h, em diferentes temperaturas	95

Figura 5.10 – Comportamento da densidade relativa da variedade goshenita submetida a tratamento térmico com temperatura fixa de 800°C e diferentes tempos de tratamento	96
Figura 5.11 – Comportamento da densidade relativa da variedade água-marinha verde submetida a tratamento térmico com temperatura fixa de 800°C e diferentes tempos de tratamento	96
Figura 5.12 – Densidade relativa x índices de refração (n_o e n_e) em amostras das variedades goshenita e água-marinha verde, antes do tratamento térmico	100
Figura 5.13 – Densidade relativa x índices de refração (n_o e n_e) em amostras das variedades goshenita e água-marinha verde, depois de submetidas a tratamento térmico	100
Figura 5.14 – Difrátogramas de raios X da água-marinha azul AZAM01 em diferentes temperaturas	105
Figura 5.15 – Difrátogramas de raios X da água-marinha verde VDMG01 em diferentes temperaturas	106
Figura 5.16 – Difrátogramas de raios X da água-marinha verde VDSM01 em diferentes temperaturas	107
Figura 5.17 – Difrátogramas de raios X da goshenita INMG01 em diferentes temperaturas	108
Figura 5.18 – Difrátogramas de raios X do heliodoro AOEQ01 em diferentes temperaturas	109
Figura 5.19 – Difrátogramas de raios X da morganita RSMG01 em diferentes temperaturas	110
Figura 5.20 – Efeito da temperatura sobre os parâmetros da cela unitária (a) e os coeficientes de expansão térmica (b) de uma amostra de água-marinha azul-esverdeada (Viana 2002, 2004; Viana <i>et al.</i> 2002b)	112
Figura 5.21 – Efeito da temperatura sobre os parâmetros a (triângulos vazios) e c (triângulos preenchidos) da cela unitária em amostras de água-marinha azul procedentes de Pedra Azul e Araçuaí (MG). A linha sólida indica o melhor ajuste linear para os dados. Coeficiente de correlação entre 0,90 e 0,99 (Viana 2002, Viana <i>et al.</i> 2002b)	113
Figura 5.22 – Teores (%) dos óxidos Cs ₂ O, Na ₂ O e FeO em amostras de berilo natural (sem tratamento térmico) de várias localidades, analisados por microsonda eletrônica	116
Figura 5.23 – Variação das concentrações dos metais alcalinos Cs, Na e Rb, com Cs em ordem crescente	122
Figura 5.24 – Variação das concentrações dos metais alcalinos Cs, Na e Rb por ocorrências minerais	124
Figura 5.25 – Variação das concentrações dos metais alcalinos Cs, Na e Rb em função das cores do berilo	125
Figura 5.26 – Teores de hidrogênio e lítio, obtidos por RMN, em variedades de berilo, sem tratamento térmico	128
Figura 5.27 – Hidrogênio em amostras de goshenita e água-marinha verde submetidas a tratamento térmico, durante 1h, em atmosfera de ar estático e diferentes temperaturas	130
Figura 5.28 – Hidrogênio em amostras de goshenita e água-marinha verde submetidas a 800°C, em atmosfera de ar estático e durante diferentes tempos de tratamento	131
Figura 5.29 – Espectros Mössbauer obtidos a 295K (esquerda) e 500K (direita) em amostras de berilo azul (AZSM01 – Santa Maria de Itabira, MG) sem tratamento térmico (a) e aquecidas a 850°C (b) e 1.000°C (c). As cruzes representam os dados experimentais e as linhas representam os ajustes aos subspectros e suas somas	133
Figura 5.30 – Espectros Mössbauer de água-marinha azul (Viana 2002, Viana <i>et al.</i> 2001a,b, 2002a)	134

Figura 5.31 – Espectros Mössbauer obtidos a 295K (esquerda) e 500K (direita) em amostras de berilo verde (VDSM01 – Santa Maria de Itabira, MG) sem tratamento térmico (a) e aquecidas a 750°C (b) e 900°C (c). As cruces representam os dados experimentais e as linhas representam os ajustes aos subespectros e suas somas	137
Figura 5.32 – Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente em amostras de berilo amarelo, provenientes das minas de Angico (a) e Mucaia (b). O espectro (c) é para a amostra depois de aquecida a 400°C. As cruces representam os dados experimentais e as linhas representam os ajustes aos subespectros e suas somas (Da Costa <i>et al.</i> 2006)	140
Figura 5.33 – Espectros de <i>FTIR</i> de amostras de berilo de cores e regiões diferentes, sem tratamento térmico	142
Figura 5.34 – Espectros de <i>FTIR</i> de amostras de água-marinha azul, antes e depois de tratamento térmico	147
Figura 5.35 – Espectros de <i>FTIR</i> de amostras de água-marinha verde, antes e depois de tratamento térmico	148
Figura 5.36 – Espectros de <i>FTIR</i> de amostras de berilo amarelo e heliodoro, antes e depois de tratamento térmico	149
Figura 5.37 – Espectros de <i>FTIR</i> de amostras de morganita, antes e depois de tratamento térmico	150
Figura 5.38 – Espectros de <i>FTIR</i> de amostras de goshenita, antes e depois de tratamento térmico	151
Figura 5.39 – Espectros de absorção óptica em amostras de água-marinha azul	153
Figura 5.40 – Espectros de absorção óptica em amostras de água-marinha verde	153
Figura 5.41 – Espectros de absorção óptica em amostras de heliodoro	154
Figura 5.42 – Espectros de absorção óptica em amostras de morganita	157
Figura 5.43 – Amostras de goshenita INMG01 natural (sem tratamento) e com revestimento de cor estável na superfície, obtido por tratamento termoquímico	160

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 – Exemplos de valores de gemas antes e depois de tratadas	2
Tabela 2.1 – Faixas espectrais visíveis e suas respectivas cores complementares	11
Tabela 2.2 – Exemplos de temperaturas usuais para tratamento térmico de gemas	14
Tabela 2.3 – Sumário dos tratamentos e melhoramentos possíveis para variedades de berilo	17
Tabela 2.4 – Métodos de tratamento e melhoramento usuais em variedades de berilo	18
Tabela 2.5 – Cotações por quilates em US\$ no mercado atacadista e exportador de berilo	18
Tabela 2.6 – Configurações eletrônicas de manganês e ferro, conforme os subníveis de energia	19
Tabela 3.1 – Sumário das principais propriedades e características cristalográficas, mineralógicas e geológicas do berilo (Roberts <i>et al.</i> 1974, Mauriño 1976, Dana & Hurlbut Jr 1976, Betejtin 1977, Tröger 1979, Webster 1983, Deer <i>et al.</i> 1966, Klein & Hurlbut Jr 1993, Schumann 1990, Gandini <i>et al.</i> 2001, De Carvalho 2004)	24
Tabela 3.2 – Dados da literatura sobre fórmulas estruturais e elementos usualmente incorporados ..	27
Tabela 3.3 – Relações entre a fórmula geral do berilo $[A]X_3Y_2T_6O_{18}$, sua estrutura e a presença de álcalis como impurezas (Gaines <i>et al.</i> 1997, adaptado por De Carvalho 2004)	29
Tabela 3.4 – Causas de cor em variedades de berilo (Fritsch & Rossman 1988)	31
Tabela 4.1 – Siglas adotadas para a nomenclatura das amostras quanto à cor da variedade de berilo	33
Tabela 4.2 – Siglas adotadas para a nomenclatura das amostras quanto ao depósito ou procedência	34
Tabela 4.3 – Padrões e materiais referência utilizados para certificação das análises por microsonda eletrônica	54
Tabela 4.4 – Parâmetros de aquisição e limites de detecção para os elementos analisados por INAA nas condições do Reator OSIRIS, do Laboratório Pierre Süe (LPS) do Commissariado de Energia Atômica (CEA), Saclay, França (Joron <i>et al.</i> 1997)	60
Tabela 4.5 – Características das amostras de berilo, antes e depois do tratamento térmico, durante 1 hora em atmosfera de ar estático, utilizadas nos ensaios de espectroscopia Mössbauer	68
Tabela 4.6 – Modos normais de vibração da molécula de H ₂ O livre (Herzberg 1945)	71
Tabela 4.7 – Modos normais de vibração da molécula de CO ₂ livre (Blak 1979)	72
Tabela 4.8 – Procedências e cores das amostras de berilo utilizadas nos ensaios de FTIR	73
Tabela 4.9 – Procedências e cores das amostras de berilo analisadas por Espectroscopia de Absorção Óptica	75
Tabela 5.1 – Resultados dos tratamentos térmicos obtidos em amostras de 5 variedades de berilo ..	83
Tabela 5.2 – Temperaturas relativas ao início da provável <i>mudança de fase</i> em 5 variedades de berilo	83
Tabela 5.3 – Coeficientes de dilatação térmica linear (α), determinados por análise termo-dilatométrica (TDA)	84
Tabela 5.4 – Perdas de massa em 16 amostras das variedades de berilo água-marinha (azul e verde), goshenita, heliodoro e morganita	89

Tabela 5.5 – <i>TG-DTA</i> de amostras de berilo, provenientes de pegmatitos de Minas Gerais, com três intervalos de perdas de massa	91
Tabela 5.6 – <i>TG-DTA</i> de amostras de berilo, provenientes de pegmatitos de Minas Gerais, com identificação de dois intervalos de perdas de massa	92
Tabela 5.7 – Teores mínimo e máximo de Cs, Rb, Na e Fe em amostras das variedades água-marinha (azul e verde), goshenita, heliodoro e morganita, obtidos por análise por ativação neutrônica instrumental (<i>INAA</i>)	92
Tabela 5.8 – Determinações de densidade relativa (<i>d</i>) em balança eletrônica analítica <i>Sartorius</i> LP620S	93
Tabela 5.9 – Índices de refração e birrefringência em amostras das variedades goshenita e água-marinha verde, antes e depois de submetidas a tratamento térmico	98
Tabela 5.10 – Parâmetros <i>a</i> e <i>c</i> da cela unitária, volume da cela unitária (V) e a densidade calculada (d)	102
Tabela 5.11 – Densidade relativa (d), índices de refração (<i>n</i>), birrefringência (b) e parâmetros da cela unitária (<i>a</i> , <i>c</i>) das amostras água-marinha verde VDMG01 e da goshenita INMG01, antes e depois do tratamento térmico	111
Tabela 5.12 – Parâmetros (<i>a</i> , <i>c</i>) e volume da cela unitária (V) e a densidade calculada (d) de amostras de água-marinha azul e verde, antes e depois do tratamento térmico	111
Tabela 5.13 – Teores (%) de óxidos em amostras de berilo natural (sem tratamento térmico), analisados por microsonda eletrônica.	115
Tabela 5.14 – Teores (%) de óxidos em amostras de berilo submetidas a tratamento térmico, analisados por microsonda eletrônica	119
Tabela 5.15 – Elementos maiores, menores e traço em variedades de berilo, obtidos em análise por ativação neutrônica instrumental (<i>INAA</i>)	120
Tabela 5.16 – Materiais de referência certificados e limites de detecção utilizados para avaliar os resultados das análises de <i>INAA</i>	121
Tabela 5.17 – Teores de hidrogênio e lítio, obtidos por RMN, em variedades de berilo natural	127
Tabela 5.18 – Teores de hidrogênio, detectados por RMN, em amostras de goshenita e água-marinha verde submetidas a tratamento térmico	129
Tabela 5.19 – Parâmetros Mössbauer das amostras de água-marinha azul (AZSM01) e verde (VDSDM01)	132
Tabela 5.20 – Parâmetros Mössbauer de água-marinha azul (Viana 2002, Viana <i>et al.</i> 2001b, 2002a)	135
Tabela 5.21 – Exemplos de espectros de absorção óptica do ferro (Fe^{2+} e/ou Fe^{3+}) em variedades de berilo	155
Tabela 5.22 – Bandas de absorção óptica em berilo azul, verde, incolor e rosa, identificadas por Blak (1979)	156

Resumo

A comercialização de grande parte do mineral-gema berilo depende de tratamento térmico, amplamente utilizado para água-marinha (azul e verde), morganita e heliodoro, com o objetivo de melhorar ou modificar a cor natural e, assim, agregar valor à gema. Na aplicação do tratamento térmico, devem ser levadas em consideração as mudanças físico-químicas do material, para não produzir modificações indesejáveis e irreversíveis. Cuidados com relação à temperatura (aquecimento e resfriamento) e duração do tratamento são importantes para que as integridades química e estrutural do berilo sejam preservadas. Do ponto de vista óptico, a mudança ou uniformização da cor pode ser obtida, na maioria das vezes, com tratamentos de até 1 ou 2 horas de duração e temperaturas entre 350 e 900°C, aproximadamente, dependendo da variedade e procedência.

Estima-se que mais de 90% das gemas de água-marinha e morganita, disponível no mercado mundial, são tratadas termicamente. A maioria sem qualquer referência da posição de extração do material nos corpos pegmatíticos, muitas vezes, sem informações seguras sobre a procedência e, portanto, torna-se impraticável investigar a relação quimismo/posicionamento no corpo/procedência geográfico-geológica. Dentro desse contexto, foram realizados 239 ensaios de tratamento térmico, 3 tratamentos por difusão e 22 análises térmicas (termodilatometria e termogravimetria) em amostras de 5 variedades de berilo e investigadas as alterações no comportamento do material, proporcionadas pelo tratamento. Foram aplicados 15 tipos de análises físico-químicas para caracterizar as amostras e utilizadas 383 amostras de berilo amarelo, azul, incolor, rosa e verde, de 19 procedências diferentes (9 MG, 7 PB, 2 RN e 1 CE), adquiridas em garimpos, feiras livres, pessoas físicas e lojas especializadas em gemas.

A uniformização das cores azul e rosa bem como as mudanças de cor verde/esverdeada para azul, de amarelo para azul ou incolor, de rosa para incolor, foram obtidas nos tratamentos realizados. Normalmente, dependendo da variedade e/ou depósito, a cor do berilo pode ser modificada até ~800–900°C, mas a composição química e as propriedades físicas permanecem quase constantes. Mas, a partir de 800°C e/ou com tempo de tratamento prolongado (acima de 3h), os tratamentos térmicos com atmosfera de ar estático em amostras de água-marinha (azul e verde), goshenita, heliodoro e morganita, produziram modificações significativas na cor e diafanidade, atribuídas a uma possível *transformação de fase* do material, quando o berilo torna-se branco e translúcido, com aspecto de porcelana, que não é encontrado na natureza. Análises térmicas, valores de densidade relativa e índices de refração, quantidades de hidrogênio (ressonância magnética nuclear) e água (espectroscopia por absorção no infravermelho) confirmaram esta mudança físico-química. Entretanto, todas as análises de difração de raios X não registraram qualquer alteração de fase no material.

Os teores de SiO₂, Al₂O₃, Cs₂O, Na₂O, FeO, MgO, K₂O, MnO, Cr₂O₃, CaO, Rb₂O e TiO₂,

obtidos por microsonda eletrônica, e dos elementos Na, Rb, Cs, Sc, La, Sm, Eu, Tb, U, Hf, Ta, Mo, W, Fe, Co, Ni, Au, Zn, Sb e Br, detectados nas análises por ativação neutrônica instrumental, permitiram estabelecer correlações com as cores das amostras. Os espectros de absorção óptica e, principalmente, os espectros Mössbauer à temperatura ambiente e 500K em amostras de berilo azul e verde indicaram a presença de Fe^{2+} em três sítios cristalográficos (octaédrico, tetraédrico e canais estruturais) e pouco Fe^{3+} em sítios octaédricos. As quantidades de Fe^{2+} e/ou Fe^{3+} nesses sítios estruturais definem a cor das variedades água-marinha (azul e verde) e heliodoro.

Nas condições utilizadas, a introdução de cor por difusão não se aplica ao berilo incolor, porque o mineral não suporta as altas temperaturas e os tempos prolongados que são necessários para ocorrer a difusão do material dopante. Entretanto, tornou possível o revestimento da superfície com uma cor estável.

Abstract

The commercialization of great part of the gem-mineral beryl depends on thermal treatment (heating), which is thoroughly used for blue and green aquamarine, morganite and heliodore, in order to get better or to modify the natural color and then, to increase the value to the gem. For the application of the thermal treatment, the eventual physical-chemical changes in the material should be taken into account, in order to avoid undesirable and irreversible modifications. Special care, regarding the temperature (heating and cooling) and duration of the treatment are important, in order to preserve the chemical and structural integrity of the beryl. On the optical point of view, the change or homogenization of the color can be obtained mostly by treatment during 1 or 2 hours, at temperatures between 350°C and 900°C approximately, depending on the variety and the source of the specimen.

It is estimated that more than 90% of the aquamarine and morganite gems available in the world gemstone market, are thermically treated. For most of them there is no reference about the extraction position of the specimen within the pegmatite body. Many times without information about the local origin, and turning impracticable to investigate the relation of the chemistry to the position within the pegmatite and to the geographic-geological source. Within this context, 239 thermal treatment experiments, 3 diffusion treatments, and 22 thermal analyses (thermodilatometry and thermogravimetry) of 5 varieties of beryl samples have been carried out. Also the modifications in the behavior of the material after by the treatment have been investigated. Fifteen types of physical-chemical analyses have been applied to characterize the samples. For this, 383 samples of yellow, blue, colorless, pink and green beryl from 19 different sources (9 Minas Gerais, 7 Paraíba, 2 Rio Grande do Norte and 1 Ceará), acquired from mines, fairs, traders and stores specialized in gemstones were used.

The homogenization of the blue and pink colors, as well as the changes in color from green/greenish to blue, from yellow to blue or colorless, and from pink to colorless, were obtained in the treatments. Depending on the variety and/or the origin, the color of the beryl may be modified at temperatures below 800–900°C, but the chemical composition and the physical properties remain nearly unchanged. However, from 800°C, and/or at elongated time exposure (above 3 hours), in static air atmosphere, the treatments have produced significant modifications in color and diaphaneity of blue and green aquamarine, goshenite, heliodore and morganite, possibly due to *phase transformation* of the material, by the time the beryl turned white and translucent, resembling porcelain, not found in the nature. Thermal analyses, relative density values and refraction indexes, hydrogen contents (by nuclear magnetic resonance), and water contents (by infrared absorption spectroscopy) have confirmed

this physical-chemical change. Nevertheless, all the X-ray diffraction analyses have not registered any phase alteration in the material.

The contents of SiO₂, Al₂O₃, Cs₂O, Na₂O, FeO, MgO, K₂O, MnO, Cr₂O₃, CaO, Rb₂O and TiO₂, obtained by microprobe analysis, and the contents of Na, Rb, Cs, Sc, La, Sm, Eu, Tb, U, Hf, Ta, Mo, W, Fe, Co, Ni, Au, Zn, Sb and Br, detected by instrumental neutron activation analysis allowed to establish a relation with the colors of the samples. The optical absorption spectra, and mainly, Mössbauer spectra at room temperature and 500K, in samples of blue and green beryl, indicated the presence of Fe²⁺ in three crystallographic sites (octahedral, tetrahedral and structural channels) and little Fe³⁺ in octahedral sites. The amounts of Fe²⁺ and/or Fe³⁺ in these structural sites define the color of blue and green aquamarine, and heliodore varieties.

Under specific conditions used in this work, the color introduction by diffusion treatment could not be applied to colorless beryl, because the mineral does not support the high temperatures and the long exposure time necessary to incorporate the chromophore elements by diffusion, but it turned possible a covering of the surface. However, it has yielded a surface covering with a stable color.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Existe, por parte da comunidade técnico-científica, uma realidade que é a grande quantidade de gemas tratadas disponível no mercado de gemas e, principalmente, uma expectativa em relação ao imenso volume de gemas de cores muito escuras, muito claras ou incolores, que ainda dependem de métodos específicos de tratamento ou *enhancement* (melhoramento) da aparência (cor, diafaneidade, fenômenos ópticos), durabilidade e viabilidade comercial.

A tecnologia do tratamento de gemas permite que espécimes de preços mais baixos por razões de cor pouco atrativa, inclusões ou outras características negativas, possam ser transformadas em gemas de melhor qualidade gemológica pela modificação ou eliminação desses aspectos indesejáveis, isto é, melhorando a beleza e, conseqüentemente, a sua valorização mercadológica.

O tratamento de gemas como meio de embelezamento, geralmente tem ampla aceitação no mercado internacional. É uma tecnologia intensamente pesquisada nos países desenvolvidos, porém não se encontra disponível para o mercado por razões de ordem econômica, ou seja, quem domina a tecnologia não tem interesse em transferi-la. Assim sendo, a sua prática usualmente é realizada de maneira empírica, sem o domínio do conhecimento técnico-científico, o que ocasiona perdas enormes no rendimento do processo, com conseqüentes prejuízos por não se obter o melhor resultado (DNPM 1994).

Entende-se por tratamento ou *enhancement* (melhoramento) qualquer outro processo, que não lapidação e polimento, que melhore a aparência (cor, diafaneidade ou transparência, fenômenos ópticos), durabilidade, aproveitabilidade ou viabilidade de comercialização de uma gema (AGTA 1997). Quando se refere a uma gema que passou por um processo de tratamento ou de melhoramento diz-se que ela foi tratada ou melhorada. Seja qual for o tipo de tratamento ou melhoramento o objetivo final é sempre o de agregar valor à gema e, conseqüentemente, a importância social pode ganhar maiores proporções se considerados os possíveis benefícios àquelas pessoas que vivem da extração e comercialização de gemas, disponíveis em grandes quantidades, mas que, sem tratamento, têm valor mais baixo ou não têm aceitação no mercado.

A diferença entre o preço da gema, antes e depois do tratamento ou melhoramento, pode ser pequena e, muitas vezes, relevante. Os valores apresentados na Tabela 1.1 são preços de referência de um *boletim de preços* de periodicidade anual, atualizado com qualquer modificação significativa nos valores das gemas ocorrida no período e informada por meio de um “alerta” encaminhado aos usuários cadastrados, e não recomendações de compra e venda, responsabilidade específica dos envolvidos na

negociação. Os preços indicados pelos *boletins de preços* representam à média dos valores praticados pelo mercado atacadista e exportador. O valor final vai depender da influência isolada e/ou do conjunto de vários fatores intrínsecos e extrínsecos, tais como, tipo de gema, propriedades físico-químicas da gema, raridade e outros atrativos da gema ou da peça em si, tipo(s) de tratamento(s) ou melhoramento utilizado(s), durabilidade e viabilidade econômica do material etc. e, principalmente, das negociações entre comprador e vendedor.

Tabela 1.1 – Exemplos de valores de gemas antes e depois de tratadas (Gemworld International 1996-1997) *.

Gema	Cor original	Valor (US\$/quilate)	Cor após o tratamento	Valor (US\$/quilate)
Água-marinha	verde-azulado	60	azul	150
Ametista	violeta-claro	2	amarelo – alaranjado	8
Morganita	rosa-claro	5	rosa-intenso	25
Safira	azul-claro	60	azul-intenso	800
Safira	incolor	1	várias cores	20 – 400
Topázio	amarelo	150	rosa	225
Turmalina	verde muito escuro	15	azul ou verde-médio	45
Zircão	castanho	10	esverdeado ou amarelado	70

(*) Valores médios estimados em cotações no atacado para exportação.

Devido às características intrínsecas do material, defeitos estruturais ou inclusões, amostras de origens diferentes reagem de formas diferentes aos tratamentos e, por isto, torna-se difícil estabelecer parâmetros precisos para o tratamento de uma determinada gema. Assim, por exemplo, para duas águas-marinhas de aparência idêntica, podem ser obtidos resultados diferentes para um mesmo tratamento térmico. Portanto, todas as etapas do processo devem ser realizadas com cautela, conforme procedimentos específicos e recomendáveis para a gema e o tipo de tratamento, para não produzir modificações indesejáveis e irreversíveis no material.

A cor desempenha um papel fundamental quanto à beleza, tradição de mercado e avaliação de uma gema. É importante destacar também a capacidade que certas gemas têm, em permitir modificações totais ou parciais de suas cores, da uniformidade de suas cores e/ou de suas diafanidades (transparências), quando submetidas a processos de melhoramento ou de tratamento. Esses processos podem melhorar diretamente a aparência do material pela mudança da cor, da diafanidade, ou por esconder ou disfarçar imperfeições ou, indiretamente, por produzir uma semelhança com outro material e desse modo produzir uma simulação ou imitação.

A maioria dos laboratórios gemológicos e das organizações do mercado de gemas coradas, tais como, GIA (*Gemological Institute of America*), ICA (*International Colored Gemstone Association*), AGTA (*American Gem Trade Association*) e CIBJO (*Confédération Internationale de la Bijouterie, Joaillerie, Orfèvrerie, des Diamants, Perles et Pierres*), tem aprovado normas regulamentadoras e recomendam que os tratamentos de gemas sejam revelados em todos os níveis de comercialização. Por

outro lado, integrantes do comércio continuam a debater o que deveria ser divulgado e como isto poderia ser revelado.

1.1 – OBJETIVOS

Realizar estudos com os objetivos de englobar os aspectos que, direta ou indiretamente, dizem respeito às alternativas de tratamento térmico para agregar valor ou o aproveitamento econômico de gemas incolores e coloridas (amarelo, amarelo-ouro, azul, rosa e verde) do grupo do berilo. Ou seja, desenvolver estudos bibliográficos e laboratoriais que visam reunir informações tecnológicas e científicas sobre o estado da arte do tratamento térmico e a caracterização física, química e gemológica das variedades água-marinha (azul e verde), goshenita, heliodoro e morganita.

Técnicas analíticas e ensaios de laboratório foram empregados na investigação da cor e/ou diafanidade em amostras de berilo, antes e depois do tratamento térmico, com as finalidades de:

- a) contribuir para os estudos sobre composição química, propriedades físicas e comportamento termal das variedades de berilo água-marinha (azul e verde), goshenita, heliodoro e morganita;
- b) demonstrar a importância econômica de se tratar essas gemas cientificamente;
- c) estudar o comportamento da cor e/ou da diafanidade (transparência) da gema quando submetida a tratamento térmico, incluindo, mecanismo de cor, condições físico-químicas adequadas, tempo de duração do tratamento, tipo de atmosfera e natureza do material em contato com as amostras etc.;
- d) entender ou elucidar os efeitos produzidos pelo tratamento térmico e os mecanismos das modificações na cor e/ou diafanidade em variedades de berilo;
- e) utilizar e desenvolver metodologias técnico-científicas visando obter cores originais mais intensas, uniformes e estáveis, compatíveis com as exigências do mercado de gemas;
- f) testar metodologias técnico-científicas de tratamento térmico empregadas para outras gemas e
- g) utilizar o tratamento por difusão (termoquímico) visando colorir gemas incolores ou coloridas, com cores variadas ou mais intensas, uniformes e estáveis.

Como consequência, contribuir para a formação mão-de-obra especializada em tratamento térmico, bem como, promover a valorização mercadológica de variedades de berilo pela aplicação de técnicas de tratamento térmico, transformando materiais economicamente inviáveis ou de baixa qualidade e, portanto, de preço mais baixo, em gemas de maior valor no mercado.

1.2 – CONTEXTO

Há pouco tempo atrás, os gemólogos procuravam desenvolver os seus trabalhos nas áreas de identificação (água-marinha, rubi, safira, diamante...) e classificação de gemas (se natural, sintética, artificial ou imitação). Atualmente, gemólogos e integrantes do mercado (comerciantes e clientes) exigem e a comunidade técnico-científica procura dar respostas para outras perguntas. Por exemplo.

- a) A gema foi ou não submetida a processo(s) de tratamento ou de melhoramento?
- b) Qual método foi utilizado? Ou, quais métodos foram aplicados?

c) Qual é a faixa de estabilidade do(s) tratamento(s)? Ou, o resultado do tratamento é estável ou não?

d) Qual a temperatura e o tempo de duração que melhor correspondem ao(s) tratamento(s)?

Na maioria das vezes essas perguntas continuam sem respostas, tendo em vista o pouco conhecimento técnico-científico sobre a caracterização das gemas antes e depois de submetidas a algum tipo de tratamento ou melhoramento e, principalmente, naqueles casos onde mais de um método ou processo foram aplicados. As respostas tornam-se cada vez mais escassas à medida que o volume de gemas tratadas aumenta diariamente, multiplicam-se os tratamentos realizados empiricamente e, em particular, quando realizados clandestinamente.

A capacitação técnico-científica em tratamento de gemas irá viabilizar a entrada daquelas de qualidade mais baixa no mercado, a partir de melhorias nas suas qualidades intrínsecas. Entretanto, apesar da importância da pesquisa tecnológica e científica dos diversos tipos específicos de tratamento ou melhoramento de gemas, até recentemente, no Brasil pouco tinha sido desenvolvido nessa área.

Nos últimos anos, graças à iniciativa de pesquisadores de universidades e centros de pesquisa e aos financiamentos de projetos por instituições públicas federais e estaduais, diversos processos de melhoramento de gemas têm sido cientificamente desenvolvidos, o que abre novas perspectivas para o setor gemológico nacional.

Avanços na tecnologia têm trazido grandes progressos na habilidade para conceder cor a gemas naturais assim como para produzir gemas sintéticas. Simultaneamente estão sendo desenvolvidas tecnologias para distinguir cores naturais (originais) de artificiais assim como materiais naturais de sintéticos.

Diversas idéias sobre a cor das gemas podem ser destacadas de Rossman (1981). Primeiro, se a cor de uma gema pode ser correlacionada a uma das várias origens. Segundo, que muitas fontes de cor que ocorrem naturalmente também podem ser reproduzidas ou tratadas em laboratório. Terceiro, que a nossa habilidade para determinar a origem da cor, tem crescido rapidamente tanto quanto os progressos das tecnologias disponíveis para a pesquisa gemológica. Quarto, que as tecnologias usadas em tratamento de gemas estão cada vez mais sendo aperfeiçoadas. Como o interesse em gemas coradas continua a expandir, é provável que a identificação das origens de cor vá ganhar, igualmente, maior importância nos estudos físico-químicos de minerais-gemas.

Atenção especial deverá ser dedicada à distinção entre cores naturais e as produzidas artificialmente. Em qualquer caso, o estudo da cor em minerais-gemas fornece-nos uma riqueza do entendimento sobre as propriedades físicas e químicas destes materiais. Tais estudos, também, estabelecem as bases científicas para as tecnologias que possibilitam a caracterização de materiais geológicos, bem como de suas modificações. Assim, as técnicas dos pesquisadores aumentam as opções e, os gemólogos, devem aprimorar o seu conhecimento em desenvolvimento tecnológico, lado

a lado com as tecnologias que vem sendo usadas para outros materiais, bem como para caracterização de materiais gemológicos (Rossman 1981).

Desde os anos 70 tem havido um enorme crescimento no uso de tratamentos de materiais gemológicos e, conseqüentemente, na época da primeira edição do livro *Gemstone Enhancement* de Kurt Nassau (1984), em que já se discutiu se um quarto ou um terço de todas as gemas coradas vistas no comércio de joalheira tinham sido tratadas. Na segunda edição (1994), a discussão já foi outra, ou seja, se este número é menor que dois terços ou maior que três quartos.

Para cada tipo de gema é importante conhecer e identificar o(s) tipo(s) de tratamento(s) ou melhoramento(s) que pode(m) ser utilizado(s). Ainda que certos métodos de tratamentos mais simples sejam conhecidos desde a Antigüidade, experiências ao acaso etc., o avanço no conhecimento nos campos da física e da química do estado sólido, resultaram em uma variedade de novas e sofisticadas técnicas de melhoramento (Nassau 1994). Além disso, técnicas abandonadas em épocas anteriores podem ser utilizadas novamente.

Em conseqüência da variação na composição e no comportamento das gemas naturais, geralmente não se pode estabelecer parâmetros precisos de tratamento a uma amostra qualquer. A aplicação de técnicas de tratamento deve-se levar em conta esta possibilidade de variedade de composição e de comportamento. Recomenda-se a execução de um teste prévio com fragmentos ou pedaços do material que se pretende tratar, obedecendo a parâmetros que serão ou poderão ser utilizados/repetidos.

Existem numerosos processos de tratamento e de melhoramento de gemas (Lindberg 1972; Nixon 1977; Nassau 1983, 1984, 1990, 1994; O'Donoghue 1988; Fritsch & Rossman 1990; Kammerling *et al.* 1990; AGTA 1993, 1997; Kammerling & Moses 1995; Polli 1999), tais como, tingimento, impregnações, revestimentos, irradiação e tratamento térmico, dentre outros. Todos são amplamente aceitos no mercado internacional onde a comercialização das gemas tratadas é recomendada, por exemplo, pela *CIBJO* (Nassau 1994, Sabioni & Ferreira 1996). Alguns tratamentos, por terem sido extensa e constantemente utilizados ao longo dos anos, raramente noticiam-se seu uso, tal como exemplo, a eliminação de tons verdes de água-marinha por aquecimento. Outros são tão “drásticos” que sua divulgação é considerada essencial, como por exemplo, tratamento de diamante por irradiação.

Enquanto alguns tratamentos são realizados em gemas lapidadas, outros são realizados em *pedras* (termo usualmente utilizado no comércio de materiais gemológicos) ou gemas brutas (não lapidadas). Isto pode apresentar problemas para o lapidário quando o tratamento é destruído no processo de lapidação, como por exemplo, gemas tratadas por difusão que necessitam repolimento. Além disto, muitos processos descritos envolvem substâncias potencialmente explosivas, tóxicas, corrosivas ou condições arriscadas (Nassau 1994), portanto é fundamental que estes tratamentos ou melhoramentos sejam realizados ou orientados por pessoas qualificadas e treinadas a respeito.

Os detalhes técnicos de certo número de técnicas de tratamentos foram descobertos durante os métodos de fabricação de gemas sintéticas (Nassau 1980). Ou seja, foram aplicadas para as sínteses exatamente o que acontece com as gemas naturais, uma vez que ambas têm essencialmente as mesmas características químicas e estruturais. Os resultados com gemas sintéticas são mais reproduzíveis, visto que suas composições são consistentemente uniformes, assim como impurezas desnecessárias são cuidadosamente evitadas e as concentrações são otimizadas para a melhor aparência (Nassau 1994).

Os anos 80, do século passado, testemunharam o grande desenvolvimento na aplicação de novas tecnologias para a gemologia (Fritsch & Rossman 1990). Essas tecnologias proporcionaram novos e melhores métodos para produzir materiais gemológicos sintéticos e para tratar gemas naturais. Elas permitiram, também, numerosas opções para a identificação de gemas, em áreas onde métodos gemológicos clássicos não eram mais suficientes para fazer uma identificação conclusiva. Em particular, vários tipos de métodos analíticos e de espectroscopia provaram ser de importante valor prático, como por exemplo, absorção no infravermelho, absorção óptica, análise por ativação neutrônica instrumental, ressonância magnética nuclear, fluorescência de raios X, espalhamento *Raman*, catodoluminêscia, entre outros.

Além dos procedimentos gemológicos considerados de rotina e dos métodos analíticos citados anteriormente, outras técnicas de análise poderão ser acrescentadas. Conforme o caso e, dependendo do princípio de funcionamento da “ferramenta” (destrutivo, não destrutivo), vantagens e desvantagens do método, tipos de resultados fornecidos, dificuldades e facilidades para a interpretação dos dados, disponibilidade de equipamento etc., deverão ser utilizadas metodologias não só para a identificação e classificação do material gemológico em si, mas, também, para identificar aspectos físicos, ópticos ou químicos do material e que precisam ser conhecidos.

Qualquer tipo de resultado que possa ser obtido é importante, desde que ele seja confiável, analisado e interpretado de forma adequada e correta. Ele poderá determinar ou contribuir para uma solução do “problema”. Aplicar, por exemplo, metodologias que são utilizadas para a identificação de outras gemas. Entretanto, isto não quer dizer que se dá certo com rubi, safira ou diamante, vai dar certo, também, para esmeralda, água-marinha,morganita, mas certa similaridade entre as partes poderá definir, ou não, o sucesso do processo.

1.3 – JUSTIFICATIVAS E RELEVÂNCIA

No Brasil, um dos principais países produtores de minerais-gema, são encontradas/produzidas cerca de uma centena de gemas diferentes, com destaque para água-marinha, considerada a mais típica do país. Minas Gerais é o maior produtor mundial de gemas coradas, responsável por, aproximadamente, 25% da produção total (FAPEMIG 2000). Grande parte é exportada em seu estado natural, com valor muito inferior ao do produto final. Além da produção de minerais com qualidade gemológica, a maior quantidade da produção nacional é de minerais de cores pouco atrativas ou incolores que

apresentam potencial para utilização como gemas, após convenientemente submetidos a tratamentos especiais (Sabioni 2000). Estima-se que mais de 90% de água-marinha e morganita de qualidade gemo-lógica, comercializadas no mercado mundial, são tratadas termicamente (Sabioni & Ferreira 1996).

O não beneficiamento de nossa matéria prima, no país, por falta de tecnologia, ou de investimentos, gera sérios prejuízos à economia nacional (Sabioni 2000). Matéria-prima é o que não falta, mas quando se trata de exportação de jóias, Minas Gerais, por exemplo, não atinge 5% do mercado brasileiro, quantia insignificante no cenário mundial (FAPEMIG 2000). Parte das gemas mineiras é incolor em seu estado natural e necessita de tratamentos especiais para adquirir cor, beleza e valorização de mercado.

O grande problema é que a maioria dos minerais-gemas de Minas Gerais é exportada em seu estado bruto. A *pedra* bruta é muito barata em relação à beneficiada (lapidada e/ou tratada). O tratamento e a lapidação normalmente são feitos fora do estado, na maioria das vezes no exterior e, muitas vezes, retornam a Minas, tratadas, lapidadas ou em forma de jóias (FAPEMIG 2000).

Por intermédio da pesquisa científica e tecnológica, formação de recursos humanos etc., a área de gemologia poderia resultar em mais empregos nas atividades de garimpo, lapidação, tratamento, *designer* e comercialização de gemas.

A situação em que se encontra o aproveitamento de nossos depósitos gemológicos (minerais-gemas); as expectativas do meio científico e do mercado de gemas; a disponibilidade de equipamentos no Centro de Tecnologia de Gemas do Laboratório de Gemologia do Departamento de Geologia (DEGEO) da Escola de Minas e no Laboratório de Difusão em Materiais do Departamento de Física (DEFIS) do Instituto de Ciências Exatas e Biológicas (ICEB), ambos da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP); a experiência do grupo de pesquisa na área de tratamento térmico liderado pelo Prof. Dr. Antônio Claret Soares Sabioni; a disponibilidade de viabilizar parcerias no Brasil e no exterior para realização de diferentes tipos de análises físico-químicas; dentre outros fatores, serviram de estímulo para o desenvolvimento deste estudo.

CAPÍTULO 2

COR E TRATAMENTO TÉRMICO DE GEMAS

2.1 – FATORES QUE INFLUENCIAM A COR

Para o ser humano, a cor tem uma importância vital para a percepção do mundo que está a sua volta, em todas as áreas de sua atuação, a percepção e a noção das cores são fundamentais e necessárias (Findlay 1977, Pires 1991, Thompson 1992a). As cores proporcionam certo impacto em nossas mentes a tal ponto que nós temos associado cores, não somente com os elementos palpáveis do mundo, mas com o abstrato também, são qualidades indefiníveis, tais como, atitude, emoção, personalidade e estado de espírito (Thompson 1992a). Na realidade, a cor penetra no mundo do homem, e a sua percepção é altamente individual e a apreciação do objeto colorido, tal como uma gema, é absolutamente única ou rara (Brown 1993).

Qualquer cor pode ser perfeitamente descrita conhecendo-se *matiz*, *tom* (*intensidade* ou *tonalidade*) e *saturação* (Manson 1982). *Matiz* é o principal aspecto e se refere ao tipo de cor ou combinação de cores do material, *tom* é a medida da cor no que se refere à sensação de claro/escuro e *saturação* é a posição numa escala que se estende do vívido (*vivid*) ao sem vida (*dull*), vem a ser a força, a pureza, a intensidade do matiz (IBGM 2001). Entretanto, o termo *cor* é usado normalmente para descrever três aspectos (Nassau 1983):

- a) a propriedade física de um determinado objeto. Como por exemplo, *a esmeralda é verde*;
- b) a característica da luz. *A esmeralda transmite eficientemente luz verde enquanto absorve completamente as outras cores* e
- c) a classe de percepção de cor. *A capacidade do cérebro de interpretar de maneira específica, como os olhos percebem a luz transmitida da esmeralda, resultando numa percepção do verde.*

Basicamente, a cor de um objeto depende de como ele absorve, transmite ou reflete os vários comprimentos de ondas sob a qual ele está exposto (Lindberg 1972, Thompson 1992b). A *absorção seletiva da luz* de acordo com o comprimento de onda, consequência dos vários processos eletrônicos cujas energias correspondem a determinados comprimentos de onda da luz visível, concedem aos minerais as suas cores características (Loeffler & Burns 1976).

Para Brown (1983), as cores observadas nas gemas não são resultantes de uma simples combinação de matiz, intensidade e saturação. O assunto é muito mais complexo. Enquanto a determinação de matiz, intensidade e saturação produzirão uma base representável para a determinação da cor da gema, as figuras ou símbolos nos quais estes valores serão expressos não refletem outros fatores importantes na sedução ou encanto da gema, tais como, o grau e a qualidade da

diafaneidade, a dispersão inerente desenvolvida, as propriedades pleocróicas, ou a “vida” exibida pela gema como conseqüência da correta lapidação.

Uma mesma gema pode aparecer com três cores diferentes para o mesmo observador quando submetidas a três fontes diferentes de luz (Hofer 1992). Dependendo se a fonte de luz é incandescente, fluorescente ou luz do dia, a aparência da gema pode variar consideravelmente (Thompson 1992b). A própria gema modificará a entrada da luz em várias direções, geralmente por absorção de uma parte e transmitindo o restante. A luz transmitida é então recebida pelo olho humano e transformada em uma percepção de cor pelo cérebro, logo é importante entender as funções da fonte de luz e do olho humano (Fritsch & Rossman 1987).

A percepção de cada observador é uma conseqüência da complexa interação entre o tipo de fonte de iluminação, a estrutura atômica da gema a ser examinada, o olho humano (funcionando como um coletor de comprimentos de ondas residuais emitidos pela gema iluminada) e a interpretação individual, psicológica, fisiológica e neurológica do observador daqueles comprimentos de ondas residuais visíveis detectados pelo olho (Webster 1983, Hofer 1992, Thompson 1992b, Brown 1993).

A cor observada em uma gema representa uma interpretação individual do cérebro daqueles residuais vermelho, verde e azul, de acromáticos comprimentos de ondas, detectados pelos cones e bastonetes do olho, segundo sua absorção seletiva para uma fonte de iluminação pela estrutura atômica da gema (Thompson 1992b, Brown 1993).

A cor pode ser considerada como a característica óptica mais importante das gemas (Lindberg 1972, Nassau 1976, Brown 1983, Schumann 1990, Souza 1991). Assim ela desempenha uma parte extremamente importante na beleza e popularidade das gemas (Anderson 1993), tais como, vermelho carmesim do rubi, azul da safira e água-marinha, verde-grama das esmeralda, incolor do diamante etc.

Sob o ponto de vista físico, a cor está diretamente relacionada com a luz. A percepção da luz pelo olho humano (Yu 1978, Brown 1983, Webster 1983, Fritsch & Rossman 1987, Hofer 1992, Thompson 1992b) se dá por intermédio de células fotossensíveis existentes na retina. As células em forma de bastonetes, que são sensíveis à intensidade luminosa e que têm maior sensibilidade à luz, e as células em forma de cones, que são sensíveis à frequência da onda luminosa e possuem menor sensibilidade à luz.

As cores são perceptíveis somente acima de determinada intensidade luminosa. Se a intensidade de luz é baixa, como por exemplo, numa sala pouco clara, não haverá sensação de cor e os objetos aparecerão em sombras de cor cinza devido ao uso das células em forma de bastonetes, que são as responsáveis pela visão sob baixa luminosidade (Lindberg 1972, Fritsch & Rossman 1987, Thompson 1992b). As cores que nós percebemos resultam de uma combinação de respostas vindas dos três diferentes tipos de cones (que têm uma absorção máxima no vermelho, no azul e no verde,

respectivamente), os quais dependem da ligação dos seus níveis de reação ao estímulo de luz (Fritsch & Rossman 1987, Thompson 1992b).

Findlay (1977) propõe que os nossos olhos percebem a frequência (f) ou oscilação da luz, mas não os comprimentos de ondas (λ), diferentemente do que tem sido difundido. Segundo este autor, é errado afirmar que observamos as cores de determinados comprimentos de ondas, mas é correto afirmar que percebemos as cores de certas frequências e, cada frequência de luz, produz uma sensação diferente de cor. Entretanto, a frequência está condicionada a λ , ou seja, $f = v/\lambda$, sendo v a velocidade.

A luz, quando atravessa um corpo sólido transparente, é refratada de acordo com seu comprimento de onda, sendo os raios correspondentes à cor vermelha, de maior comprimento, os menos desviados, e os de comprimento de onda curta, de cor violeta, os mais desviados (Anderson 1993). Entretanto, é importante registrar, que muita coisa pode acontecer com a luz que incide em uma gema lapidada, isto é, ela pode ser refletida, refratada, difratada, dispersada (ou espalhada), absorvida ou simplesmente transmitida. Embora a absorção seja de longe o fator mais importante na determinação da cor, o que deve ser compreendido é que muitas combinações destes diferentes processos são possíveis, como por exemplo, uma gema incolor (sem absorção) pode adquirir cor por difração (Fritsch & Rossman 1987).

As gemas aparecem coloridas simplesmente porque absorvem parte da luz branca, quando alguns comprimentos de onda (cores) são mais intensamente absorvidos que outros (Anderson 1993). Isto é o que se conhece com a denominação de *absorção seletiva da luz*. Os comprimentos de onda que não são absorvidas chegam ao olho do observador, e seu conjunto forma o que chamamos cor da gema. Para cada cor resultante que está sendo transmitida, existe uma cor complementar absorvida (Tabela 2.1).

Tabela 2.1 – Faixas espectrais visíveis e suas respectivas cores complementares (Skoog & West 1982).

Faixa espectral			Cor	Cor complementar
(nm)	(cm^{-1})	(eV)		
400 – 435	25.000 – 22.988	3.097 – 2.848	violeta	verde-amarelado
435 – 480	22.988 – 20.833	2.848 – 2.581	azul	amarelo
480 – 490	20.833 – 20.408	2.581 – 2.528	azul-esverdeado	laranja
490 – 500	20.408 – 20.000	2.528 – 2.478	verde-azulado	vermelho
500 – 560	20.000 – 17.857	2.478 – 2.212	verde	púrpura
560 – 580	17.857 – 17.241	2.212 – 2.136	verde-amarelado	violeta
580 – 595	17.241 – 16.807	2.136 – 2.082	amarelo	azul
595 – 650	16.807 – 15.384	2.082 – 1.906	laranja	azul-esverdeado
650 – 750	15.384 – 13.333	1.906 – 1.652	vermelho	verde-azulado

Quando a luz atravessa a amostra, uma fração é absorvida e a outra transmitida. A energia do raio emergente (P) pode ser medida em relação à energia do raio incidente (P_0) por intermédio de duas

maneiras (Potts 1987). A *transmitância* (**T**) é a fração de luz emergente da amostra $\rightarrow T = P/P_0$ e é normalmente expressa em porcentagem (%). Transmitância 100% significa que não existe absorção de luz pela amostra e transmitância 0% quando é opaca para a luz. Reciprocamente, a *absorbância* (**A**) é a medida da energia da luz absorvida pela amostra $\rightarrow A = -\log_{10}(T) = \log_{10}(P_0/P)$. Transmitância e absorbância são expressas em termos de energia de raios de luz, mais propriamente suas intensidades, uma vez que na prática, é a energia por unidade de área que chega ao detector que é medida.

A distância que o raio de luz percorre na gema pode influenciar a absorção da cor e, portanto, o lapidário deve levar este fato em consideração. As gemas levemente coloridas geralmente são lapidadas com espessuras maiores, ou suas facetas guardam um certo arranjo de tal forma que o caminho da absorção aumenta, e a cor se torna mais forte ou intensa. Enquanto que os materiais de cores mais escuras devem ser lapidados com espessuras menores (Schumann 1990).

A cor de algumas gemas altera-se com o tempo. Geralmente as mudanças de cor provenientes de causas naturais não são comuns. Por outro lado, o homem, freqüentemente, utiliza métodos de tratamentos para aumentar a intensidade ou a distribuição da cor de certas gemas. Estudos sobre as origens das cores naturais em materiais gemológicos têm crescido em sofisticação nos últimos anos, assim como as possíveis modificações pelos diversos processos de tratamentos. Estas pesquisas demonstram que muitos mecanismos podem contribuir para a coloração de uma gema. Além disso, estas referências sobre *gemstone enhancement*, que usualmente implicam em *color enhancement*, possibilitam entender melhor o que acontece durante o tratamento e, se as mudanças na aparência, podem ou não ser conseguidas (Fritsch & Rossman 1987).

2.2 – TRATAMENTO TÉRMICO

Ainda não foi determinado com segurança quando o tratamento térmico de gemas foi utilizado pela primeira vez. Diversas formas de tratamento térmico (Nassau 1994) foram ou são utilizadas desde a Grécia e Roma antigas, muito antes da Era Cristã. No início esse tratamento era aplicado a gemas coloridas, visando à perda da cor, a fim de transformá-las em imitações de diamante. Com o passar dos anos modificou-se esta tendência, sendo que este tratamento, atualmente, é usado para conferir e/ou melhorar a cor e/ou a transparência de gemas.

O tratamento térmico consiste em provocar alterações nas propriedades físicas e químicas, por intermédio do uso de temperatura e atmosfera adequadas para atingir os objetivos, isto é, produzir melhorias na cor e/ou na transparência de uma gema. Em outras palavras, é o processo que, pela aplicação do calor em condições adequadas, permite a transformação de gemas de qualidade inferior, por razões de cor e/ou transparência, em gemas de qualidade gemológica de maior valor unitário (Sabioni & Ferreira 1996).

Os objetivos e os resultados obtidos variam de acordo com o material gemológico, método específico de tratamento, atmosfera e temperaturas utilizadas (Kammerling & Moses 1995). Além da

sua utilização isolada, o tratamento térmico pode também ser associado a outros processos de tratamento, como por exemplo, a irradiação (Isotani *et al.* 1987, Sabioni & Ferreira 1996).

Quando, além da temperatura e atmosfera, são utilizados aditivos químicos, o processo é denominado *tratamento termoquímico*. Essa denominação é geral, e pode ser aplicada ao tratamento que envolve apenas temperaturas e atmosferas, se essas forem reativas (reductoras e oxidantes).

Para o tratamento térmico são utilizados desde artefatos primitivos ou rudimentares até fornos sofisticados, aquecidos eletricamente ou por fluidos gasosos, onde um bom controle de temperatura é possível, e consistentes resultados do tratamento podem ser esperados para uma determinada matéria prima (Nassau 1994). Muitos destes fornos apresentam riscos, não somente pela alta temperatura, mas, também, pela alta voltagem e pelos gases explosivos ou tóxicos que podem ser usados ou produzidos. Maiores informações sobre fornos e temperaturas adequadas para diferentes materiais gemológicos podem ser obtidas, por exemplo, em Isotani *et al.* (1987), Nassau (1994) e Sabioni & Ferreira (1996).

A maioria das gemas necessita de um aquecimento lento e gradual, de modo a evitar o aparecimento de fraturas, por exemplo. Por causa da vasta gama de inclusões que podem ser encontradas nos minerais e nas gemas, é conveniente realizar um teste prévio com fragmentos ou pedaços da gema que se deseja tratar.

Como as inclusões de uma gema podem apresentar coeficientes de dilatação diferentes, sendo na maioria das vezes maiores que o da gema, quando elas são submetidas a temperaturas superiores às da sua formação, ocorrerá uma zona de alta pressão ao seu redor que pode ocasionar o fraturamento do material. Em muitos casos essas fraturas podem ser diagnósticas do tratamento térmico. Do mesmo modo, fraturas preexistentes podem ocasionar a destruição da gema, em decorrência de seu alargamento (Nassau 1994). Portanto, se possível, é conveniente remover do material a ser tratado a parte que contem as fraturas ou pelo menos tomar os devidos cuidados que a situação merece.

O tratamento térmico pode proporcionar diferentes resultados e os seus objetivos, variam de acordo com a qualidade e a origem do material a ser tratado. Além disto, gemas de uma mesma jazida, por exemplo, podem requerer tratamentos diferenciados. Para Sabioni & Ferreira (1996), de um modo geral, no tratamento térmico de gemas naturais procura-se atingir um ou mais dos seguintes objetivos:

- a) *melhoramento de uma cor*. Exemplo: clarear ou escurecer a cor de uma gema;
- b) *uniformização da cor*. Recomendável para o caso de gemas que apresentam mais de uma cor ou quando a única cor encontra-se distribuída de maneira não homogênea;
- c) *mudança de cor*. Exemplo: transformação de água-marinha verde a verde-azulada em apenas azul;
- d) *adição de cor*. Exemplo: alteração de safira incolor em colorida por dopagem (difusão no estado sólido) com impurezas (substâncias) cromóforas;
- e) *desenvolvimento* ou *eliminação de asterismo* e
- f) *melhoramento da transparência* (diafaneidade) por dissolução de inclusões.

Os parâmetros mais importantes que devem ser determinados em cada tratamento térmico, listados por Nassau (1994) e Sabioni & Ferreira (1996), são os seguintes:

- a) a temperatura máxima a ser atingida;
- b) o tempo durante o qual a temperatura máxima será mantida;
- c) a taxa ou velocidade de aquecimento da temperatura do forno;
- d) as taxas de resfriamento e todos os estágios observados durante o resfriamento do forno;
- e) a natureza química da atmosfera do forno (reduzora, oxidante, neutra etc.);
- f) a pressão da atmosfera e
- g) a natureza do(s) material(is) em contato com a gema.

Todos os fatores citados anteriormente podem variar durante o processo de tratamento. Alguns deles podem não ser relevantes em função da gema a ser tratada. Entretanto, para se produzir uma dada cor em uma gema por tratamento térmico, deve-se testar uma ampla variedade de condições, até encontrar o processo ou método mais adequado, que pode ser totalmente diferente para amostras com a mesma aparência, de localidades (gêneses) diferentes ou não, mas com conteúdos de inclusões e impurezas diferenciados (Nassau 1994).

Para determinar a viabilidade ou aplicabilidade de um determinado tratamento térmico, o material a ser tratado deve ser submetido, previamente, a uma caracterização química, física e microestrutural (Sabioni & Ferreira 1996). Mas apesar de ser bem desenvolvida nos países industrializados, a *tecnologia do tratamento térmico de gemas* é inacessível ao mercado por razões de ordem econômica. E, por esta razão, nos países tradicionalmente produtores de gemas (países asiáticos, Brasil e outros), em geral, o tratamento térmico é feito sem conhecimento científico-tecnológico, com baixos rendimentos e prejuízos elevados.

As temperaturas utilizadas no tratamento térmico dependem dos objetivos pretendidos e da natureza do material a ser tratado (Tabela 2.2). De um modo geral para os diversos tipos de tratamentos térmicos de interesse prático, as temperaturas variam entre 150°C e 1.900°C (Sabioni & Ferreira 1996).

Tabela 2.2 – Exemplos de temperaturas usuais para tratamento térmico de gemas.

Material	Temperaturas para Tratamento Térmico (°C)										
	0	200	400	600	800	1.000	1.200	1.400	1.600	1.800	2.000
Berilo			*****								
Coríndon				*****							
Quartzo		*****									
Topázio		*****									
Turmalina			*****								
Zircão				*****							

Segundo Sabioni & Ferreira (1996), os tratamentos térmicos de gemas podem corresponder a processos que ocorrem na natureza ou não. Quando o tratamento térmico aplicado é similar a um processo natural, o produto obtido, adquire uma cor que não é facilmente distinguida daquela de uma gema natural de coloração idêntica. As modificações dos espectros de absorção, que ocasionam mudanças nas cores das gemas, são devidas a fenômenos físico-químicos, como a eliminação ou criação de inclusões, a mudança no estado de oxidação de impurezas, a interação entre impurezas e defeitos pontuais e outros, que ocorrem no material em consequência do tratamento térmico. As cores das gemas tratadas são tão estáveis quanto às das gemas naturais, o mesmo ocorrendo com a sua durabilidade e, de acordo com as normas estabelecidas pela *CIBJO*, elas podem ser comercializadas sem a menção “tratadas” (*CIBJO* 1995).

2.3 – TRATAMENTO POR DIFUSÃO OU TERMOQUÍMICO

Um processo de tratamento térmico de gemas que tem se tornado importante no mercado internacional de gemas é o *tratamento por difusão ou tratamento termoquímico*. Esse processo não tem correspondente na natureza e consiste em introduzir impurezas na gema, por difusão no estado sólido, a altas temperaturas. A introdução de impurezas é feita imergindo a gema em uma mistura de pós de óxidos metálicos (alumina ou óxido de alumínio, óxido de titânio, podendo ainda ter ou não óxidos de metais de transição), geralmente dentro de um cadinho, seguido de tratamento térmico a alta temperatura e em atmosfera adequada.

O tratamento termoquímico envolve a difusão de elementos cromóforos a altas temperaturas, muitas vezes próximas ao ponto de fusão, como por exemplo, no caso da safira, são superiores a 1.700°C. Esse processo ocorre em uma faixa estreita junto à superfície da gema, e, em virtude dessa pequena espessura, pode ser total ou parcialmente removida durante o repolimento (*Kane et al.* 1990). O tratamento por difusão emprega temperaturas elevadas para difundir componentes que causam cor ou asterismo dentro de um nível pouco espesso na superfície do material, entretanto, diferentemente dos revestimentos, a substância difundida é realmente incorporada dentro da estrutura cristalina do material (*Kammerling & Moses* 1995). Até poucos anos atrás, a literatura registrava apenas a aplicação desse processo em variedades de coríndon, quando foram acrescentados os resultados de difusão em topázio incolor (*Da Costa et al.* 2000, *Lemos* 2000, *Sabioni et al.* 2000, *Sabioni* 2001).

Uma vez aquecida a gema ocorre uma expansão na sua estrutura cristalina, facilitando a entrada de íons em uma fina camada logo abaixo da superfície. A temperatura deve ser mantida, de modo que não seja muito alta, danificando a gema, nem muito baixa, o que tornaria o processo lento e dispendioso. Outro fator importante a ser considerado é o tempo durante o qual a gema deve ser submetida a uma dada temperatura (*Kane et al.* 1990). De um modo geral, quanto maior a temperatura e seu tempo de exposição, maior será a espessura da camada colorida.

Durante o processo, podem ser realizados vários estágios de aquecimento, inclusive sucessivos reaquentamentos. Geralmente este tipo de tratamento, em virtude das altas temperaturas envolvidas, deixa na superfície da gema marcas de fusão, que podem ser eliminadas por intermédio de repolimento, porém, isto deve ser feito com cuidado, para não remover a camada colorida que é muito delgada. Para determinados minerais-gema é possível tratar gemas lapidadas sem a necessidade de relapidação ou polimento a *posteriori*, como por exemplo, a difusão em topázio incolor (Sabioni *et al.* 2000, Sabioni 2001).

Uma das principais preocupações de joalheiros e gemólogos é quanto ao comportamento da gema tratada quando submetida ao uso diário, limpeza ou reparos. Estudos realizados por Kane *et al.* (1990) em safiras tratadas indicaram que as gemas são insensíveis a processos rotineiros de limpeza (ultra-som, vapor e fervura com detergente). No entanto as operações com jóias montadas que envolviam altas temperaturas necessitavam de um novo polimento, que em virtude das finas camadas coloridas, poderiam resultar na perda ou diminuição da cor. Como parte integrante desses estudos, safiras tratadas por difusão foram mergulhadas em nitrogênio líquido a fim de produzir um choque térmico, mas nada sofreram. Conclusão, como a origem da cor das gemas tratadas por difusão e das safiras naturais são as mesmas, o tratamento por difusão produz gemas com cores tão estáveis e duráveis quanto as naturais.

As safiras tratadas por difusão quando observadas contra a luz transmitida, segundo Sabioni & Ferreira (1996), podem ser facilmente identificadas, pois suas arestas apresentam-se com cor mais escura do que a da região central das facetas. Entretanto, as normas internacionais que regulamentam o comércio de gemas tratadas estabelecem que elas devam ser comercializadas com a menção *gemas naturais tratadas por difusão*.

O processo de difusão no estado sólido desenvolvido no Laboratório de Difusão em Materiais do DEFIS/ICEB/UFOP, sob a coordenação do Prof. Dr. Antônio Claret Soares Sabioni (Lemos 2000, Sabioni *et al.* 2000, Sabioni 2001), oferece várias vantagens, tais como:

- a) a técnica consiste na modificação de uma camada superficial da gema, a partir da introdução de impurezas metálicas, em condições controladas a altas temperaturas;
- b) o objetivo é colorir e modificar a cor de gemas naturais;
- c) a cor a ser obtida depende das *impurezas metálicas* utilizadas no processo. É possível produzir um amplo espectro de cores, do laranja-avermelhado ao azul, passando pelo verde, amarelo ou fumê;
- d) todo o processo é realizado no Laboratório de Difusão em Materiais, a baixo custo;
- e) o tratamento é aplicado na gema já lapidada, sem a necessidade de relapidação/polimento posterior;
- f) ao contrário da técnica usual de irradiação, o processo termoquímico obtém bons resultados em topázios incolores de diferentes jazidas ou procedências e
- g) o produto é estável e durável, resistindo ao manuseio.

2.4 – TRATAMENTO TÉRMICO DE BERILO

Estima-se que mais de 90% das gemas água-marinha e morganita comercializadas no mercado mundial são tratadas termicamente (Sabioni & Ferreira 1996). Entretanto, o emprego do tratamento térmico é feito, usualmente, de maneira empírica. A utilização dessa técnica, sem o domínio do conhecimento técnico-científico, ocasiona perdas acentuadas ao rendimento do processo, cujos prejuízos são incalculáveis. A título de informação, trabalhos efetuados na região nordeste de Minas Gerais, nas áreas de produção de água-marinha, registraram aproveitamentos não superiores a 5% do montante de gemas submetidas a esse tipo de tratamento (DNPM 1994).

É oportuno e necessário reiterar que o objetivo pretendido, com qualquer tipo de tratamento ou melhoramento de gemas, é o de agregar valor monetário ao material (vide exemplos na Tabela 1.1). Da mesma forma, enfatizar que o tratamento térmico pode intensificar, uniformizar, descolorir ou alterar a cor original do berilo (Tabela 2.3 e Tabela 2.4) e, por exemplo, tornar o rosa da morganita mais intenso e o azul da água-marinha mais uniforme, transformar o verde da água-marinha e o amarelo do heliodoro em azul (água-marinha) etc. Como consequência, a diferença entre o preço da gema, antes e depois do tratamento, vai depender dos resultados obtidos com o tratamento, que por sua vez vão determinar uma nova classificação para a gema tratada e, portanto, uma mudança de posição na *Tabela de Preços* (Tabela 2.5).

Tabela 2.3 – Sumário dos tratamentos e melhoramentos possíveis para variedades de berilo (Nassau 1994) e respectivos resultados. O **s** significa estável, o **u** instável ou pode ser instável, o **f** perde a cor ou pode desbotar-se, o **r** reversível por outro processo de tratamento e o **u*** instável somente no sentido que pode ser perdido na relapidação ou repolimento.

Tratamento térmico:

- a) remover amarelo: verde para azul (água-marinha); amarelo para incolor; laranja para rosa; todos (s, r).
- b) remover rosa (morganita) (s, r).
- c) remover azul *Maxixe*: azul para rosa; remover negro, enfumaçado ou violeta; verde para amarelo; todos (s, r).
- d) 'fraturamento' ('*crackle*') para tingimento (u).

Tratamento por irradiação:

- a) adicionar cor amarela: azul para verde (água-marinha); incolor para amarelo; rosa para laranja; todos (s, r).
- b) adicionar ou intensificar rosa (morganita) (s, r).
- c) adicionar azul *Maxixe*: cores fracas para azul intenso; amarelo para verde-intenso; ambos (f, r).
- d) adicionar negro, enfumaçado ou violeta (f, r).

Outros tratamentos:

- a) crescimento sintético (u*).
 - b) tingimento (s ou u, f).
 - c) preenchimento incolor de fratura e cavidade.
 - d) preenchimento colorido de fratura e cavidade.
 - e) gemas compostas (s ou u, f).
 - f) revestimentos, *foil* etc. (u, f).
-

Tabela 2.4 – Métodos de tratamento e melhoramento usuais em variedades de berilo (AGTA 1997).

Gema	Tratamento ou <i>enhancement</i>	Código	Frequência	Estabilidade	Tipo de cuidado	Recomendação especial
Água-marinha	aquecida para remover componentes amarelos e desse modo produzir uma cor azul mais pura (intensa)	E	usualmente	excelente	normal	
Berilo azul (tipo <i>Maxixe</i>)	azul irradiado de rosa-pálido ou incolor	T	sempre	pobre	extra especial	cor desbota evitar luz, calor ou aquecimento
Berilo amarelo	produzido por irradiação	T	usualmente	variável	normal a especial dependendo do método	certos espécimes podem desbotar sob luz ou calor/aquecimento
Berilo rosa	aquecido para remover componente amarelo e desse modo produzir uma cor rosa mais pura (intensa)	E	comumente	excelente	normal	
Berilo amarelo	nenhum	N			normal	
Berilo incolor	nenhum	N			normal	
Berilo verde	nenhum	N			normal	
Berilo vermelho	nenhum	N			normal	
Esmeralda	impregnação com óleo incolor em cavidades e/ou fraturas para melhorar a aparência	O	usualmente	satisfatória a boa	especial	evitar mudanças de temperatura.
	traços ou evidências de melhoramento antigo ou anterior	O				
	Impregnação com parafina incolor e resinas não selantes naturais e sintéticas em cavidades e/ou fraturas para melhorar a aparência	E			especial	evitar mudanças de temperatura, exposição ou limpeza a vapor, contato com produtos químicos e limpeza com ultra-som.
	preenchimento de cavidades e/ou fraturas superficiais com uma substância selante	T				
tingida com corante e/ou óleo colorido	T					

N = *Natural*. É usado no caso particular de uma gema natural que, com certeza, não recebeu nenhum melhoramento ou tratamento.

E = *Enhancement*. Indica que a gema é rotineiramente ou tradicionalmente submetida a processo(s) de melhoramento.

T = *Treatment*. Quando a gema foi submetida a método(s) de tratamento que proporciona(m) alteração(ões) física e/ou química no material.

O = *Oiling*. Significa preenchimento de fraturas e/ou cavidades com óleo incolor, substância oleosa ou resina sintética não endurecida (sem selante).

Tabela 2.5 – Cotações por quilates em US\$ no mercado atacadista e exportador de berilo (IBGM 2001).

Gema	Peso (quilate, ct)	Fraca (Terceira)	Média (Segunda)	Boa (Primeira)	Excelente (Extra)
Água-marinha (azul)	de 0,5 a 1	1 – 4	4 – 12	12 – 50	50 – 100
	1 a 3	2 – 15	15 – 60	60 – 120	120 – 200
	3 a 5	3 – 20	20 – 70	70 – 150	150 – 300
	5 a 10	a partir de 10	25 – 80	80 – 200	200 – 350
	10 a 25	a partir de 8	25 – 80	80 – 220	220 – 350
Berilo verde (água-marinha)	25 a 50	a partir de 8	25 – 70	70 – 200	200 – 320
	de 1 a 5	1 – 4	4 – 12	12 – 40	40 – 80
	5 a 10	2 – 8	8 – 25	25 – 40	40 – 90
	10 a 20	3 – 15	15 – 35	35 – 40	40 – 100
Heliodoro	20 a 50	3 – 15	15 – 30	30 – 40	40 – 90
	de 1 a 3	1 – 4	4 – 12	12 – 20	20 – 30
	3 a 5	2 – 12	12 – 20	20 – 35	35 – 50
	5 a 10	3 – 20	20 – 30	30 – 40	40 – 80
Morganita	10 a 20	3 – 20	20 – 30	30 – 40	40 – 120
	de 1 a 3	1 – 4	4 – 12	12 – 20	20 – 40
	3 a 5	2 – 12	12 – 20	20 – 40	40 – 80
	5 a 10	3 – 20	20 – 30	30 – 50	50 – 100
	10 a 20	3 – 20	20 – 35	35 – 50	50 – 120

A Influência do Estado de Valência

O estado de valência de um íon exerce uma forte influência junto a matiz e a intensidade da cor. Embora um certo número de estados de valências seja possível para cada elemento, somente alguns são importantes na gemologia (Fritsch & Rossman 1987). O manganês, por exemplo, é conhecido em estados de valências de Mn^0 até Mn^{7+} , mas geralmente ocorre em gemas como Mn^{2+} e Mn^{3+} (Tabela 2.6).

Tabela 2.6 – Configurações eletrônicas de manganês e ferro, conforme os subníveis de energia.

Elemento Químico	Peso Atômico (Z)	Configurações
Manganês	25	$Mn \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$
		$Mn^{2+} \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$
		$Mn^{3+} \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4$
Ferro	26	$Fe \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$
		$Fe^{2+} \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$
		$Fe^{3+} \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$

Berilo que contém Mn^{2+} exibe um matiz rosa (morganita), enquanto berilo contendo Mn^{3+} ocorre como vermelho vivo (bixbita, variedade gemológica não reconhecida pelo *IMA*). Uma carga diferente do mesmo elemento geralmente produz uma matiz diferente. No caso do manganês, absorção da luz em um material ocorre com muito maior eficiência se este material contém Mn^{3+} em vez de Mn^{2+} . A razão para tais diferenças tem relação com a probabilidade de ocorrência de certas transições, e é explicada por princípios de mecânica quântica (Fritsch & Rossman 1987) que foge ao escopo deste trabalho. Normalmente Fe^{3+} e Mn^{2+} são cromóforos que colorem apenas com cores fracas, mas não é regra. Como as transições de Mn^{2+} (e Fe^{3+}) têm uma baixa possibilidade de ocorrência, elas dão origem a absorções de baixa intensidade no espectro visível (Burnes 1983) e, conseqüentemente, a cores pálidas. Transições de Mn^{3+} e a maioria de outros íons metálicos ocorrem com muito maior probabilidade, produzindo absorções mais fortes ou intensas e cores mais vivas ou brilhantes.

Vários métodos de tratamento podem ter uma grande influência na cor de materiais gemológicos pela modificação do estado de valência dos íons metálicos que eles contêm. Por exemplo, Fe^{3+} pode ser modificado em Fe^{2+} pelo aquecimento em condições redutoras e dessa maneira transformar água-marinha verde em água-marinha azul.

Para Isotani *et al.* (1987), o tratamento térmico entre 200°C e 600°C transforma a cor de um berilo verde em azul. A mudança da cor é acompanhada pelo crescimento da banda de absorção óptica em 820nm e pelo decréscimo da banda de absorção no ultravioleta. O mecanismo proposto para esta transformação é a redução do Fe^{3+} em Fe^{2+} .

Isotani *et al.* (1987) relacionaram a intensidade relativa definida como $I/(I_0-1)$, onde I_0 é a absorbância inicial da banda 820nm, com o tempo de aquecimento, em quatro temperaturas $\rightarrow 411^\circ\text{C}$, 492°C , 525°C e 600°C – e notaram que a 600°C bastam cerca de 50 minutos para alcançar o máximo aproveitamento da conversão do Fe^{3+} em Fe^{2+} . Isto em outras palavras significa que o máximo de azul pode ser alcançado da amostra de berilo verde por tratamento térmico a 600°C em 50 minutos.

Irradiação (raios X, raios gama etc.), que pode facilmente remover elétrons de átomos, muito freqüentemente produz o efeito oposto do tratamento térmico e, assim, transformar água-marinha em heliodoro (Goldman *et al.* 1978). Na verdade, o único caminho ou a única maneira de tratamento que pode afetar a cor causada por íons metálicos dispersos é pela alteração do seu estado de valência (Fritsch & Rossman 1987).

Segundo Nassau (1994), a mudança (oxidação) $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ (equação 1) pode ocorrer em berilo, onde ela é envolvida na mudança de água-marinha verde em água-marinha azul por aquecimento. A água-marinha verde contém ferro em dois diferentes sítios. Quando em um sítio intersticial dentro de canais estruturais no berilo, o Fe^{2+} produz uma cor azul que não é afetada por calor. A maioria destas espécies contém também algum Fe^{3+} substituindo Al^{3+} , que produz a cor do berilo dourado (*golden beryl*, heliodoro) ou, junto com o azul Fe^{2+} , origina o verde da água-marinha. Por aquecimento, o Fe^{3+} no canal pode ganhar um elétron liberado de um elétron aprisionado e, nesse caso, muda para Fe^{2+} pelo inverso da equação 1, ou seja, a redução $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ (equação 2). Esse Fe^{2+} substitucional não contribui na causa de cor por absorções da luz. Deste modo, o aquecimento descolore berilo amarelo para incolor e converte água-marinha verde em água-marinha azul. A irradiação pode, agora, retornar ao amarelo ou a cor verde pela reação da equação 1; e o aquecimento pode, uma outra vez, restabelecer o incolor ou estado azul pelo inverso desta equação, e repetir a seqüência novamente.

Ao manganês é atribuído o rosa da morganita e o vermelho intenso da bixbita. A cor rosa produzida pelo Mn^{2+} desbota perante aquecimento a aproximadamente 500°C , mas pode também ser modificada a uma temperatura mais baixa se algum ferro, que produziu o amarelo, estiver presente. O vermelho intenso, causado pelo Mn^{3+} isolado substituindo Al^{3+} , é estável para aquecimentos de até 1.000°C . Entretanto, se o Li^+ estiver presente, substituindo o Be^{2+} adjacente ao Mn^{3+} , o aquecimento a 500°C induz o Mn^{3+} a converter-se em Mn^{2+} , por intermédio da perda de um elétron (que é aprisionado em outro lugar da rede cristalina) e, como conseqüência, a perda ou mudança da cor.

O ferro pode causar um amplo espectro de cores em berilo, incluindo amarelo, verde e azul, e pode estar presente em sítios estruturais (tetraédrico e octaédrico) e canais. Substituindo o alumínio, o Fe^{3+} produz a cor amarela, ou não absorve luz, se presente como Fe^{2+} e, por esta razão, o berilo é incolor. O aquecimento proporciona a mudança de Fe^{3+} para Fe^{2+} e, em conseqüência, resulta na mudança do berilo amarelo ou amarelo-ouro (heliodoro) para berilo incolor (goshenita). O ferro que

está localizado nos canais produz a cor azul que não é afetada por aquecimento. Se Fe^{2+} e Fe^{3+} estiverem presentes, o aquecimento pode transformar a água-marinha verde, que outrora era a gema considerada mais desejável, em água-marinha azul, normalmente a preferida. O aquecimento de berilo que contem ferro e manganês, geralmente altera a cor laranja ou rosa para um rosa (morganita) mais apreciável.

Alguns cuidados devem ser tomados durante o aquecimento do material berilo para que não ocorra o fraturamento não desejado. Temperaturas entre 250°C e 500°C são convenientes para essa gema, se submetida a umas poucas horas em temperaturas mais baixas e poucos minutos em temperaturas mais altas. As temperaturas abaixo de 400°C são as mais seguras. Amostras de berilo da Índia e do Brasil podem requerer temperaturas mais altas, como por exemplo, 700°C . Condições (atmosfera) redutoras são freqüentemente utilizadas, mas normalmente não são necessárias.

Todas as mudanças de cor no berilo, produzidas por tratamento térmico, são estáveis à luz solar, mas podem ser revertidas com irradiação por raios gama ou raios X, bombardeamento de elétrons etc. Se o ferro estiver presente sob a forma de Fe^{2+} em um sítio substitucional, então a irradiação produz amarelo, verde e laranja, respectivamente, a partir de incolor, azul e rosa.

Outro tipo de cuidado que deve ser tomado é para não superaquecer o berilo. Um aspecto leitoso pode ser originado em temperaturas muito baixas, tais como de 550°C , se muita água estiver presente no material. Por outro lado, pode não haver alteração mesmo para aquecimentos acima de 1.000°C , como por exemplo, em amostras de berilo vermelho livre de água, proveniente de *Utah* (EUA), ou em material sintético produzido pelo método de fluxo.

CAPÍTULO 3

BERILO

O nome berilo tem sua origem na palavra grega *βερύλλος* (*beryllos*), cujo significado está relacionado à coloração mais comum deste mineral, o verde-claro-azulado (Sauer 1982). O berilo é conhecido desde o início dos tempos e, sua presença, sempre foi marcante em todas as civilizações, seja pela sua utilização como gema, seja por seu uso industrial (Tradições, Mitos & Lendas 2001) como uma das maiores fontes de berílio (Be), metal leve utilizado na fabricação de escudos de calor, parte de sistemas de orientação, giroscópios, plataformas estáveis, acelerômetros, etc. (Sauer 1982, Klein & Hurlbut Jr. 1993, Schumann 1995).

As primeiras referências históricas, sobre a utilização do berilo em jóias primitivas, remontam ao paleolítico (Tradições, Mitos & Lendas 2001). Para Sinkankas (1981), as primeiras informações mineralógicas foram apresentadas por R. J. Haüy em 1801 e J. B. R. Lisle em 1872, que descreveram, respectivamente, as variações das formas cristalográficas e sua representação por meio de um conjunto de letras. Porém, somente no século XX, com estudos mais avançados de sua estrutura interna, como os de Bragg & West (1926), é que a disposição dos átomos na rede cristalina do mineral foi caracterizada em definitivo como pertencente ao sistema cristalino hexagonal.

O berilo pode ser encontrado em diferentes tipos de depósitos. O berilo gema, geralmente, está associado a pegmatitos graníticos cuja mineralogia básica é semelhante à do granito, isto é, formada por quartzo, feldspatos e micas, mas pode, também, ser encontrado em depósitos secundários, como aluviões e colúvios. Já o berilo industrial é comum na zona gráfica ou mural dos pegmatitos, enquanto que a zona intermediária pode ser portadora tanto de cristais de berilo industrial quanto de qualidade gemológica, embora em dimensões menores (Cameron *et al.* 1949).

A aplicação do berilo como gema está diretamente relacionada às propriedades ópticas mais importantes: transparência (diafaneidade) e cor do material. De acordo com a cor, as variedades gemológicas de berilo são: *água-marinha* – azul, azul-esverdeado, verde-azulado, verde-amarelado, verde; *esmeralda* – verde-grama; *heliodoro* (também conhecido como *berilo dourado*) – amarelo-limão, amarelo-dourado, amarelo-esverdeado, amarelo-acastanhado, âmbar; *morganita* – rósea a rosa-salmão; berilo vermelho (*bixbita*) – vermelho-groselha a vermelho-salmão; *goshenita* – incolor ou “branca”.

O Brasil, desde a sua descoberta, teve a sua história confundida com a exploração de berilo. Atualmente é considerado um dos maiores produtores mundiais, tanto das variedades gemológicas quanto do berilo industrial. Em Minas Gerais, por exemplo, são extraídas esmeraldas, as mais imponentes águas-marinhas, símbolo gemológico do Brasil, morganita, heliodoro e morganita.

3.1 – CRISTALOGRAFIA, MINERALOGIA E GEOLOGIA

O berilo pertence ao sistema hexagonal, com o alto grau de simetria bipiramidal-dihexagonal, classe 6mm (ou 6/m2/m2/m) e grupo espacial P6/mcc. As principais propriedades e características cristalográficas, mineralógicas e geológicas encontram-se resumidas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Sumário das principais propriedades e características cristalográficas, mineralógicas e geológicas do berilo (Roberts *et al.* 1974, Mauriño 1976, Dana & Hurlbut Jr 1976, Betejtin 1977, Tröger 1979, Webster 1983, Deer *et al.* 1966, Klein & Hurlbut Jr 1993, Schumann 1995, Gandini *et al.* 2001, De Carvalho 2004).

CRISTALO-GRÁFICAS	Simetria	sistema hexagonal	classe 6mm ou 6/m2/m2/m	grupo espacial P6/mcc	
	Ângulos axiais	$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 90^\circ$	$\gamma = 120^\circ$	
	Cela unitária	$a = 9,200$ a $9,230\text{Å}$	$c = 9,187$ a $9,249\text{Å}$	relação axial $a:c = 1:0,996$	
	Hábito	prismático com terminações multifacetadas, algumas vezes exibindo 12 lados em seção transversal, com estrias ao longo do eixo c . Também com hábito tabular			
	Principais reflexões RX	2,867Å (100)	3,254Å (95)	7,980Å (90)	
MINERALÓGICAS	Químicas	Fórmula	$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$		
		Impurezas	álcalis: Li, Na, K, Rb, Cs H_2O , Ca, Mg, Mn, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr, V, CO_2 , He, Ar, Ti, P, Ba, Zr, Sr, Sc, Zn		
		Calcinação	calcinado libera água e/ou voláteis		
		Solubilidade	insolúvel na maioria dos ácidos, exceto ácido fluorídrico		
		Mecânicas	Tenacidade	quebradiço; pulveriza-se facilmente ao choque mecânico	
	Fratura		Assimétrica de irregular a conchoidal		
	Clivagem		pinacoidal basal imperfeita {0001}		
	Traço		branco		
	Dureza relativa		7½ - 8,0 (Escala de Möhs)		
	Densidade relativa	2,62 a 2,67 quando puro, podendo chegar a 2,91 em álcali-berilo			
	Ópticas	Brilho	vítreo		
		Diafaneidade	transparente a translúcido		
		Cores	amarelo, amarelo-ouro, azul, azul-esverdeado, incolor, rosa, verde e vermelho		
		Dados ópticos	$n_w = 1,557$ a $1,599$	$b = 0,004$ a $0,009$	uniaxial negativo dispersão = 0,014 $n_e = 1,560$ a $1,602$ $2V_z$ de 0 a $17^\circ \rightarrow$ biaxialidade anômala
		Pleocroísmo	água-marinha azul (distinto)	incolor a azul, azul-claro, azul-celeste	
água-marinha azul/verde (distinto)			verde-amarelo a incolor, verde-azulado		
bixbita (distinto)			púrpura, incolor		
esmeralda natural (distinto)			verde, verde-azulado e verde-amarelado		
Espectro de absorção	esmeralda sintética (distinto)	verde-amarelo, verde-azulado			
	heliodoro (fraco)	amarelo-dourado, amarelo-limão			
Fluorescência	morganita (distinto)	rosa-pálido e rosa-azulado			
GEOLO-GICAS	Ocorrência	jazidas primárias	drusas em granitos e pegmatitos graníticos, sienitos nefelínicos, mica xistos, mármore, greisen, veios hidrotermais e pneumatolíticos ou como acessório em rochas ígneas ácidas		
		jazidas secundárias	aluviões e colúvios		
	Paragênese	quartzo, cassiterita, turmalina, feldspato, micas, topázio, crisoberilo, fenaquita, fluorita, espodumênio, ferrocolumbita, tantalita, trífilita, etc.			

O berilo possui 4 eixos cristalográficos dos quais 3 são coplanares formando ângulos de 120° entre si. O quarto eixo posiciona-se ortogonalmente aos demais. O hábito pode ser prismático longo ou curto, adquirindo um aspecto tabular. É comum apresentar-se em cristais individuais, euédricos perfeitos e, raramente, em agregados. Em geral, apresenta predominância das faces do prisma (10 $\bar{1}$ 0) em combinação com as do pinacóide basal (0001), sendo menos comuns as faces das bipirâmides

($1\bar{2}11$) e ($10\bar{1}1$) e do prisma dihexagonal ($11\bar{2}0$). As faces dos prismas, normalmente, são estriadas verticalmente. Às vezes, cristais gemológicos oriundos de corpos de substituição em pegmatitos exibem prismas dihexagonais e terminação complexa com várias faces da pirâmide. As geminações ou maclas raramente ocorrem no berilo segundo os planos ($31\bar{4}1$) e ($11\bar{2}0$).

Trata-se de um mineral uniaxial negativo, mas pode desenvolver cristais ortorrômbicos biaxiais, com ângulo $2V$ de até 17° . Essa biaxialidade é anômala, sendo, provavelmente, resultante do aumento de tensões internas, causadas por substituições químicas e/ou defeitos surgidos durante o crescimento do cristal, por diminuição rápida da temperatura ou da pressão, ou ainda por deformação mecânica sofrida pelo material em decorrência da entrada de álcalis em sua estrutura (Dana & Hurlbut Jr. 1976, Foord & Mills 1978).

As orientações das inclusões minerais aciculares ou das cavidades de inclusões fluidas podem proporcionar ao berilo os fenômenos de asterismo, com seis ou doze pontas e acatassolamento (berilo olho-de-gato), realçados pela lapidação em forma de cabochão (Bauer 1968, Schumann 1995).

Devido ao pleocroísmo, a melhor posição para se lapidar uma água-marinha é colocar a mesa da gema lapidada perpendicular ao eixo óptico, que coincide com o eixo c cristalográfico, ou paralela a esse eixo (Figura 3.1). Essa escolha decorre de opção do mercado ou do próprio gosto do comprador, que prefere ora uma gema azul, ora uma gema com tom esverdeado. A variedade água-marinha pode ser lapidada em diversos tipos, destacando-se a forma em degraus (lapidação esmeralda), ou em tesoura, com a forma retangular, oval, navete e gota (Gandini *et al.* 2001).

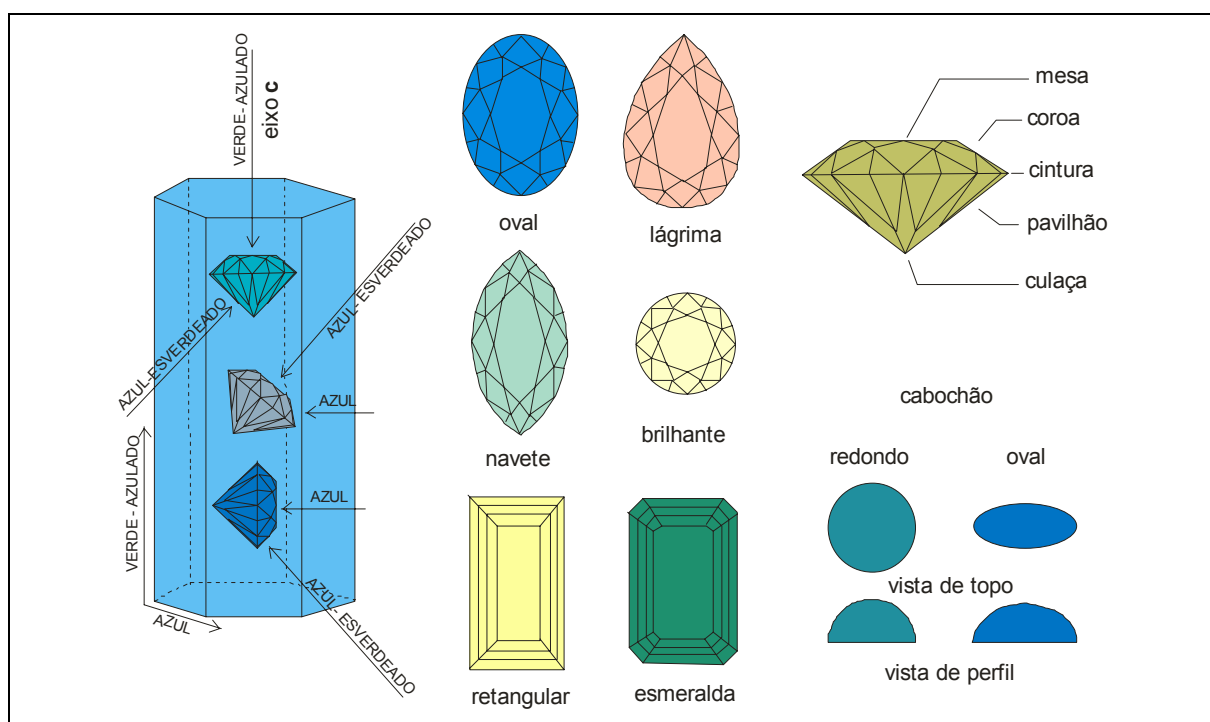


Figura 3.1 – Pleocroísmo na água-marinha (Gonsalves 1949) e os diversos tipos de lapidação utilizados para esta gema (Gandini *et al.* 2001).

3.2 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURA CRISTALINA

O berilo pertence à classe dos silicatos, subclasse ciclossilicatos e grupo do berilo, que inclui os aluminossilicatos de Be, Mg e Fe: sekaninaita (Fe^{2+} , Mg) $_2\text{Al}_3(\text{AlSi}_5\text{O}_{18})$, bazzita $\text{Be}_3(\text{Sc}, \text{Fe})_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, indialita $\text{Mg}_2\text{Al}_3(\text{AlSi}_5\text{O}_{18})$ e cordierita ($\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}$) $_2\text{Al}_3\text{AlSi}_5\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Gaines *et al.* 1997).

As espécies minerais do grupo do berilo são silicatos de berílio e alumínio, representadas pela fórmula cristaloquímica geral $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, com valores aproximados de $\text{BeO} \cong 14\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cong 19\%$ e $\text{SiO}_2 \cong 67\%$ (Deer *et al.* 1966) ou $\text{R}^{1+} \text{Be}_3 \text{R}^{3+} \text{R}^{2+} \text{Si}_6\text{O}_{18}$, onde $\text{R}^{1+} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$; $\text{R}^{3+} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Sc}$ e $\text{R}^{2+} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg}$ (Schaller *et al.* 1962). Nenhuma análise, porém, dá resultados que correspondam exatamente a esta fórmula (Correia-Neves *et al.* 1984). As impurezas usuais, que compõem uma parte substancial da maioria das variedades de berilo, são álcalis (Na, Li, Cs, Rb, K) e em menor abundância H_2O , Ca, Mg, Mn, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr, CO_2 , He e Ar (Beus 1966). São comuns as presenças de álcalis em uma porcentagem de até 11%, H_2O em uma porcentagem de até 4%, além de traços dos elementos Fe, Mg, Mn, Ti, V, Cr, P, Ba, Zr, Sr, Sc, Zn, Ca (Deer *et al.* 1966) e outros. Além disso, outras análises permitem concluir que a substituição $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Be}^{2+}$ favorece, fortemente, o mecanismo de entrada de álcalis nos canais da rede cristalina, paralelos ao eixo cristalográfico *c* (Deer *et al.* 1966).

As variações na composição química do berilo, particularmente o conteúdo em álcalis e H_2O , estão intimamente correlacionadas com as características geoquímicas e paragenéticas dos sistemas geológicos onde as variedades de berilo são geradas (Beus 1966). Deste modo, a variação no teor de álcalis do berilo pegmatítico tem sido a base para a classificação de pegmatitos portadores de berilo, tais como, Beus (1966), Černý (1975) e Correia-Neves *et al.* (1984).

Devido à sua complexidade química e estrutural, existe um número expressivo de trabalhos envolvendo a fórmula estrutural, os elementos usualmente incorporados e localizações. Os principais trabalhos estão resumidos na Tabela 3.2, onde se pode observar que há controvérsias em relação à posição estrutural dos íons, principalmente dos metais alcalinos.

A característica principal na estrutura do berilo (Figura 3.2) consiste na presença de anéis hexagonais compostos de seis tetraedros de Si–O (Deer *et al.* 1966), compostos de canais ou canalículos contínuos, paralelos ao eixo *c* do cristal e que podem estar preenchidos por íons (Aurischio *et al.* 1994) e/ou moléculas (água, por exemplo). Para Deer *et al.* (1966), no interior dos anéis de cada grupo SiO_4 , dois átomos de oxigênio são compartilhados por dois outros tetraedros de SiO_4 adjacentes, de modo que o radical dos anéis seja representado por $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$, com uma relação Si:O igual a 1:3. Os átomos de alumínio (Al^{3+}) e berílio (Be^{2+}) estão posicionados, alternadamente, entre os anéis, sendo cada átomo de alumínio coordenado por um grupo octaédrico de seis átomos de oxigênio $[\text{AlO}_6]^{9-}$ e cada átomo de berílio coordenado por quatro átomos de oxigênio $[\text{BeO}_4]^{6-}$, formando um tetraedro distorcido. Os oxigênios dos anéis $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ vizinhos se unem tanto lateral como verticalmente pelo alumínio e berílio.

Tabela 3.2 – Dados da literatura sobre fórmulas estruturais e elementos usualmente incorporados.

Fórmula estrutural	Elementos usualmente incorporados (localização)	Referência(s)
	pode ocorrer até 15% de substituição $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Be}^{2+}$	Belov (1958)
	substituição $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Be}^{2+}$ Na^+ e Cs^+ (canais)	Bakakin & Belov (1962)
	n varia de 0 a 1, correspondendo a 4% em peso $\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ sítios 2a (0,0,¼) e 2b (0,0,0)	Bakakin & Belov (1962) Deer <i>et al.</i> (1966) Gibbs <i>et al.</i> (1968) Wood & Nassau (1968)
$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	substituição $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+}$ substituição $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Be}^{2+}$ OH^- (canais)	Beus (1966) Evans & Mrose (1966)
	H_2O , Cs^+ , K^+ e Rb^+ (sítio 2a) OH^- e Na^+ (sítio 2b)	Sherriff <i>et al.</i> (1991a)
	H_2O (sítio 2b) Na^+ (sítio 2a)	Aurischio <i>et al.</i> (1994)
$\text{R}^{1+} \text{Be}_3 \text{R}^{3+} \text{R}^{2+} \text{Si}_6 \text{O}_{18}$	$\text{R}^{1+} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$ $\text{R}^{3+} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Sc}$ $\text{R}^{2+} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg}$	Schaller <i>et al.</i> (1962)
$\text{Be}_3 \text{Al}_2 \text{Si}_6 \text{O}_{18}$ (Na, Cs) $\text{Be}_2 \text{Al} (\text{Al}, \text{Li}) \text{Si}_6 \text{O}_{18}$ (Na, K, Cs) $\text{Be}_3 \text{R}^{3+} \text{R}^{2+} \text{Si}_6 \text{O}_{18}$	série isomórfica $\text{R}^{3+} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Sc}$ $\text{R}^{2+} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg}$	Schaller <i>et al.</i> (1962)
$\text{Be}_3 \text{Al}_2 \text{Si}_6 \text{O}_{18}$	álcalis (Na, Li, Cs, Rb, K) Ca, Mg, Mn, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr, H_2O , CO_2 , He, Ar	Beus (1966)
	álcalis (Li, Na, Cs, Rb, K) e H_2O Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg, Mn, Ti, V, Cr, P, Ba, Zr, Sr, Sc, Zn, Ca	Deer <i>et al.</i> (1966)
	metais alcalinos e de transição podem localizar-se intersticialmente entre dois Be^{2+} ou dois Al^{3+}	Feklichev (1963) Bakakin <i>et al.</i> (1970)
$\text{A}_{2-3} \text{B}_2 [\text{Si}_5 (\text{Si}, \text{Al})] \text{O}_{18}$	H_2O e Cs^+ (sítio 2b) Na^+ (sítio 2a)	Hawthorne & Černý (1977)
	as insuficiências dos íons Be^{2+} , Al^{3+} e Si^{4+} são preenchidas por H_2O e metais alcalinos	Schwarz (1987)
	A = Be, Mg, Fe B = Al, Sc, Fe	Gaines <i>et al.</i> (1997)
$[\text{A}] \text{X}_3 \text{Y}_2 \text{T}_6 \text{O}_{18}$	A = vacâncias e canais: H_2O , OH^- , Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} , K^+ , Cs^+ , Rb^+ , $\text{Li}^+(?)$ X = sítio tetraédrico: Be^{2+} , Al^{3+} , Li^+ , Si^{4+} Y = sítio octaédrico: Al^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Te^{4+} , Sc^{3+} T = sítio tetraédrico: Si^{4+}	Gaines <i>et al.</i> (1997)
$\text{Al}_2 \text{Be}_3 \text{Si}_6 \text{O}_{18} \cdot z\text{H}_2\text{O}$	berilo "normal", tipo I	solução sólida de sistema ternário
$\text{R}_f \text{Al}_2 \text{Be}_2 \text{Li} \text{Si}_6 \text{O}_{18} \cdot z\text{H}_2\text{O}$	berilo "tetraédrico", tipo II	$\text{R}_f = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}, \text{Na}$
$\text{R}_f \text{Al} \text{Me}^{2+} \text{Be}_3 \text{Si}_6 \text{O}_{18} \cdot z\text{H}_2\text{O}$	berilo "octaédrico", tipo III	$\text{Me}^{2+} = \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ti}^{4+}$

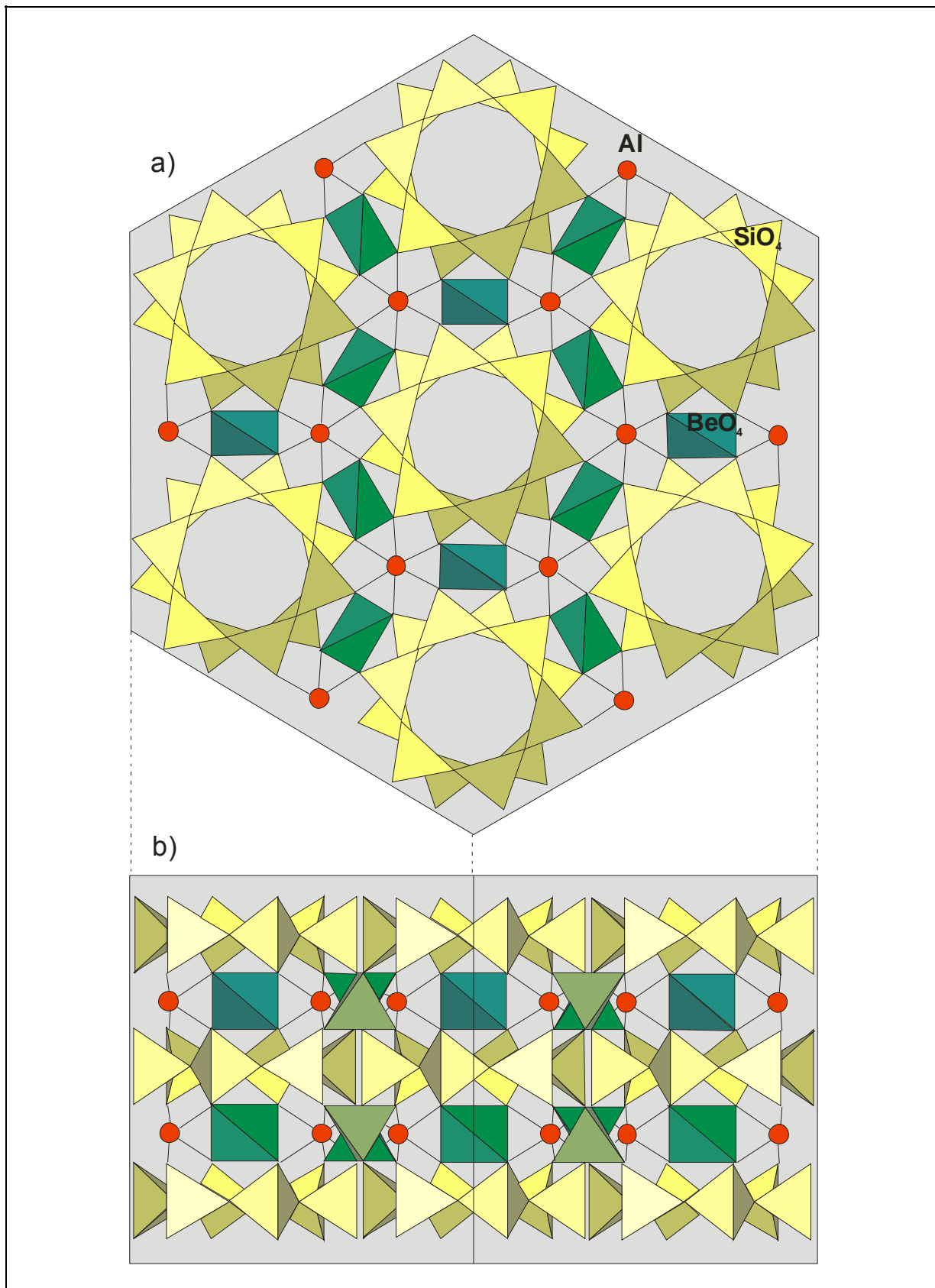


Figura 3.2 – Esquemas da estrutura do berilo com a distribuição do elemento alumínio e dos tetraedros de SiO₄ e BeO₄: a) projeção da face basal (0001) e b) projeção correspondente à face do prisma de primeira ordem {10 $\bar{1}$ 0}, com o eixo cristalográfico *c* vertical (Gandini *et al.* 2001).

Para Gaines *et al.* (1997), a fórmula geral do grupo berilo poderia ser $A_{2-3}B_2[Si_5(Si,Al)]O_{18}$, onde **A** = Be, Mg, Fe e **B** = Al, Sc, Fe. Considerando-se as causas de cor do berilo, fator dominante de suas variedades gemológicas, sua fórmula cristaloquímica seria expressa por $[A]X_3Y_2T_6O_{18}$, associando as várias substituições isomórficas na estrutura do mineral e os elementos alcalinos sob a forma de íons mono e bivalentes (Tabela 3.3). Desta forma, o **A** representa os íons e/ou moléculas que ocupam as vacâncias e canais, tais como, H_2O , OH^- , Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} , K^+ , Cs^+ , Rb^+ , $Li^+(?)$; o **X** os sítios tetraédricos de Be^{2+} , Al^{3+} , Li^+ , Si^{4+} ; o **Y** os sítios octaédricos de Al^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , V^{5+} , Te^{4+} , Sc^{3+} ; e o **T** os sítios tetraédricos de Si^{4+} . Três tipos de substituições são distinguidos: 1) substituição octaédrica do Al^{3+} , 2) substituição tetraédrica do Be^{2+} e 3) limitada substituição tetraédrica do Be^{2+} e substituição octaédrica do Al^{3+} . Deficiência em Al^{3+} octaédrico é comum com substituições bivalentes resultando em ocupação do sítio **A** por compensação de carga. Berilo com alto teor em Al^{3+} tende a apresentar substituição significativa de Be^{2+} por Li^+ , enquanto que o de baixo teor em Al^{3+} tende a apresentar o sítio **X** completamente ocupado por Be^{2+} . O Al^{3+} , no caso de excesso, pelo seu caráter anfótero, entra nos tetraedros, substituindo Be^{2+} e Si^{4+} , enquanto o Si^{4+} , quando ocorre em excesso, pode substituir o Be^{2+} no tetraedro $[BeO_4]^{6-}$.

Tabela 3.3 – Relações entre a fórmula geral do berilo $[A]X_3Y_2T_6O_{18}$, sua estrutura e a presença de álcalis como impurezas (Gaines *et al.* 1997, adaptado por De Carvalho 2004).

Elemento da Fórmula Geral	Posicionamento na Estrutura do Mineral	Impurezas e Suas Representações
A	Vacâncias e canais	Na⁺ e Ca⁺ – raramente ocorrem nos espaços entre os anéis – comumente entre dois grupos H–O–H
		K⁺ – ocorre em posições cognatas ao grupo H–O–H – às vezes, nas posições ocupadas pelo íon Rb ⁺
		Rb⁺ – ocorre em canais entre grupo H–O–H e três oxigênios de um anel ditrigonal, fortemente deformado
		Cs⁺ – análogo ao Rb ⁺ , com uma leve distorção nos anéis
		Fe²⁺ – ocorre nos canais ou ocupando vacâncias quando existe uma deficiência em Al^{3+}
		OH⁻ – nota-se também a sua presença
X	Sítio tetraédrico	Be²⁺ – ocorre sob a forma de tetraedros $[BeO_4]^{6-}$ ou junto ao Si^{4+} nos tetraedros $[SiO_4]^{4-}$ – quando há deficiência em Si^{4+} ou Al^{3+} ocorre preferencialmente à substituição do Al^{3+}
		Li⁺ – ocorre nas posições do Be^{2+}
		Si⁴⁺ – mais raramente, pode substituir o Be no tetraedro $[BeO_4]^{6-}$
Y	Sítio octaédrico	Al³⁺ – ocorre em octaedros $[AlO_6]^{9-}$ – no caso de excesso, pelo seu caráter anfótero, entra nos tetraedros, substituindo Si^{4+} e Be^{2+}
		Fe²⁺, Fe³⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Cr³⁺, Sc³⁺, V³⁺, Te⁴⁺ – ocorrem substituindo o Al^{3+} nos octaedros $[AlO_6]^{9-}$
		Li⁺ – ocorre em posições do Al^{3+} , não substitui, mas pode ocupar certas vacâncias quando existir alguma deficiência
T	Sítio tetraédrico	Si⁴⁺ – ocorre em tetraedros $[SiO_4]^{4-}$ – em excesso, pode substituir o Be no tetraedro $[BeO_4]^{6-}$

Em certas variedades de berilo, além do Na^+ e Li^+ podem ser encontrados também íons de raio iônico maior, como K^+ e Ca^{2+} , mas, no entanto, o Rb^+ é menos freqüente. Nos casos de berilo com álcalis, o Li^+ substitui o Al^{3+} nas posições octaédricas e o Al^{3+} substitui algum Be^{2+} nas posições tetraédricas. A carga positiva adicional é, então, fornecida pelos cátions alcalinos de raios iônicos maiores situados nos canais da estrutura. Desta maneira, Schaller *et al.* (1962), consideraram o berilo como uma série isomorfa entre o $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ e $(\text{Na,Cs})\text{Be}_2\text{Al.ALi.Si}_6\text{O}_{18}$.

Wood & Nassau (1968) e Aurisicchio *et al.* (1994) identificaram, por intermédio de espectroscopia de absorção no infravermelho, dois tipos de arranjos das moléculas de água nos canais estruturais de berilo. Água tipo I quando o eixo do dipolo H-H está posicionado paralelo ao eixo *c* do berilo e água do tipo II quando o eixo do dipolo H-H é perpendicular ao eixo *c* (Figura 3.3). Este fato implica na presença de álcalis como impureza nos canais, produzindo a atração eletrostática que provoca a rotação da molécula de água, de forma que o íon O^{2-} fique ao lado do álcali.

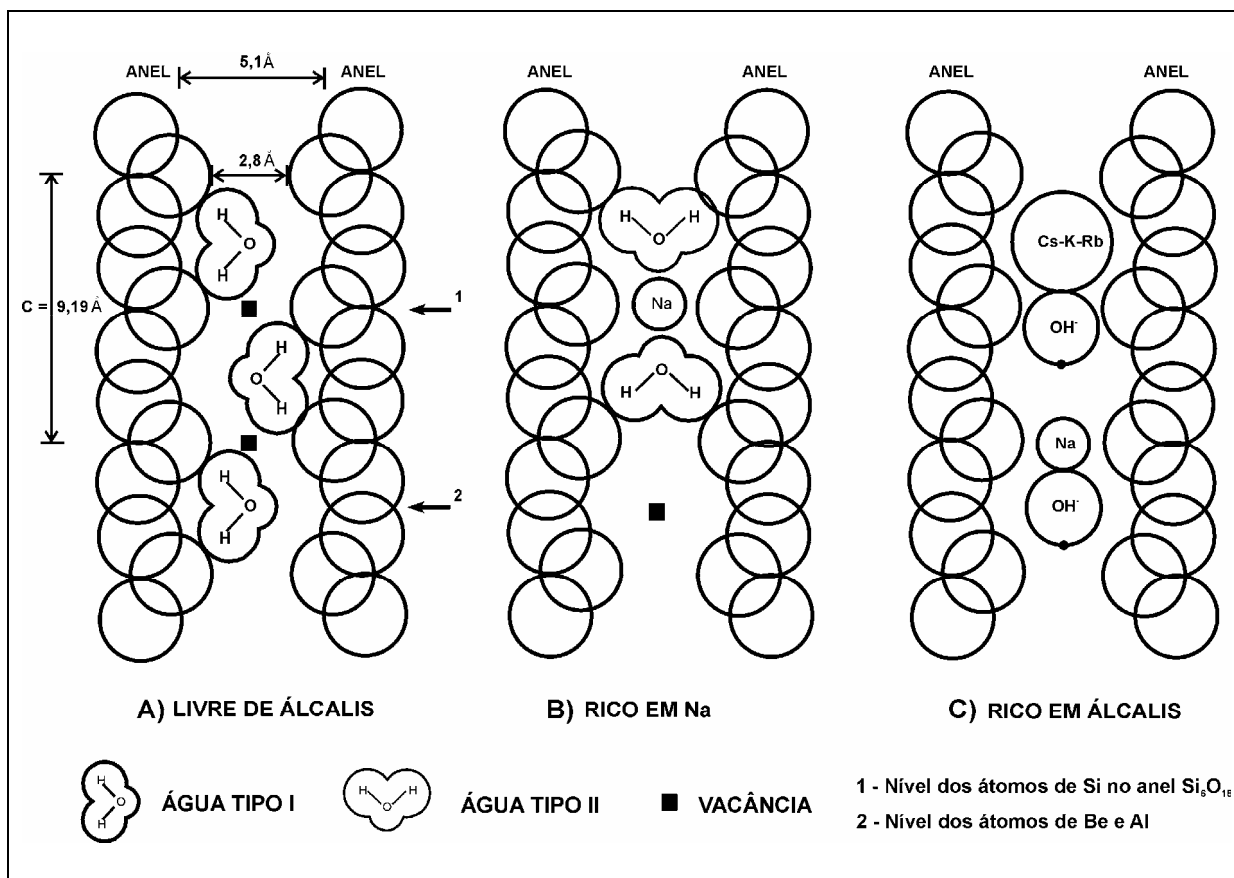


Figura 3.3 – Esquemas paralelos ao eixo *c* apresentando o posicionamento espacial das moléculas de H_2O tipo I e H_2O tipo II na estrutura do berilo (Gandini 1999, modificado de Aurisicchio *et al.* 1994).

A grande variedade de cores em berilo (amarelo, azul, incolor, rosa, verde, vermelho) está relacionada principalmente à presença de certos metais de transição, tais como, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Cr^{3+} e V^{3+} (Tabela 3.4), que podem substituir o Al^{3+} , o Be^{2+} , ou ambos. Deficiência em Al^{3+} resulta na substituição e incorporação de íons mono e bivalentes (Gaines *et al.* 1997). Na morganita, a cor pode

variando de rosa a salmão, devido à presença de Mn^{2+} (Wood & Nassau 1968). O Fe é um dos principais cromóforos em berilo azul, verde e amarelo, cuja cor depende do número de coordenação (valência), posição na estrutura do mineral e da quantidade relativa entre Fe^{2+} e Fe^{3+} (Viana 2002, Viana *et al.* 2001a,b; 2002a,b). As cores do heliodoro (amarelo-dourado, amarelo-esverdeado, amarelo-acastanhado ou âmbar) e do berilo amarelo são atribuídas à transferência de carga entre Fe^{3+} e seus oxigênios vizinhos ($O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$) (Loeffer & Burns 1976, Goldman *et al.* 1978), provocando uma forte absorção do azul do espectro visível (Mathew *et al.* 1998).

Tabela 3.4 – Causas de cor em variedades de berilo (Fritsch & Rossman 1988).

Cor	Variedade	Causa	Referências Bibliográficas
Azul-escuro	<i>Maxixe</i>	NO_3^- centros de cor devido à irradiação	Andersson (1979)
Azul-escuro	tipo <i>Maxixe</i>	CO_3^- centros de cor devido à irradiação	Andersson (1979)
Azul-claro	água-marinha azul	Fe^{2+} em canais da estrutura	Goldman <i>et al.</i> (1978)
Azul muito escuro	água-marinha azul	transferência de carga intervalência (IVCT) $Fe^{2+} - O - Fe^{3+}$	Goldman <i>et al.</i> (1978)
Verde (amarelo + azul)	água-marinha verde	transferência de carga $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ e Fe^{2+} nos canais da estrutura	Rossman (<i>un-pub. data In: Fritsch & Rossman 1988</i>)
Amarelo a laranja	heliodoro	transferência de carga $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$	Loeffer & Burns (1976) Goldman <i>et al.</i> (1978)
Rosa	morganita	Mn^{2+} em coordenação octaédrica	Wood & Nassau (1968)
Verde-grama Verde-claro	esmeralda "berilo hortelã"	Cr^{3+} e/ou V^{3+} em coordenação octaédrica	Wood & Nassau (1968)
Vermelho	bixbita	Mn^{3+} em coordenação octaédrica	Shigley & Foord (1984)

A influência do ferro na cor do berilo tem sido estudada por vários autores e não há concordância sobre o efeito da valência e/ou número de coordenação. Wood & Nassau (1968) propuseram que a interação entre Fe^{2+} nos canais da estrutura e Fe^{3+} nos sítios octaédricos produz cor azul no berilo. Já a cor azul-escuro, para Goldman *et al.* (1978), é devida à transferência de carga intervalência entre Fe^{2+} (canais) e Fe^{3+} (sítios octaédricos), produzindo uma forte absorção do vermelho do espectro visível.

As cores azul, azul-esverdeada, verde-azulada e verde da água-marinha estão relacionadas à presença de íons Fe^{2+} associados ou não a Fe^{3+} (Schaller *et al.* 1962, Deer *et al.* 1966, Wood & Nassau 1968, Schmetzer *et al.* 1974, Price *et al.* 1976, Parkin *et al.* 1977, Goldman *et al.* 1978, Blak *et al.* 1982, Fontan & Fronsolet 1982, Mathew *et al.* 1998): 1) como substituição no sítio octaédrico do alumínio; 2) como substituição no sítio tetraédrico do berílio; 3) encaixados nos canais da estrutura e 4) como resultado da transferência de carga entre íons $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ adjacentes, em qualquer um dos sítios supracitados.

Na literatura há divergências em relação à posição estrutural dos íons ferro que causam as cores azul e verde da água-marinha. A cor azul é resultante da presença de 0,1 a 0,3% (em peso) de Fe^{2+} no sítio B (0,0,0) dos canais axiais (Wood & Nassau 1968), o Fe^{2+} no sítio A (0,0,¼) dos canais

ou substituindo o Al^{3+} em sítios octaédricos não produz cor no berilo (Nassau 1994) e o Fe^{3+} , em coordenação octaédrica substituindo Al^{3+} , causa cor verde ou amarela (Wood & Nassau 1968). Schmetzer *et al.* (1974) propuseram que além dos íons ferro produzirem cor na água-marinha, o íon Mn^{2+} no sítio octaédrico pode também ser cromóforo desta espécie mineral. Parkin *et al.* (1977) e Goldman *et al.* (1978) propuseram que a transferência de carga $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ causa cor azul. Blak *et al.* (1982) mostraram por intermédio de estudos de ressonância paramagnética de elétrons que, em berilo azul, o Fe^{3+} substitui o Al^{3+} e, em berilo verde, o Fe^{3+} está localizado nos canais estruturais entre os anéis de silício.

A cor da água-marinha varia de azul muito pálido a azul-médio, azul-esverdeado ou verde. Os espectros Mössbauer obtidos por Viana (2002) e Viana *et al.* (2001a,b, 2002a,b), à temperatura ambiente e a 80K apresentam predominância de íons cromóforos Fe^{2+} e sugerem a existência de ferro tanto no sítio octaédrico quanto nos canais estruturais. Observaram que os íons Fe^{2+} podem estar localizados em sítios octaédricos substituindo o Al^{3+} , em sítios tetraédricos substituindo o Be^{2+} e/ou em canais estruturais. Os íons Fe^{3+} muito provavelmente ocupam sítios octaédricos substituindo o Al^{3+} . Concluíram que as cores azul e verde da água-marinha podem ser explicadas pelas proporções relativas de Fe^{3+} , em coordenação octaédrica, e de Fe^{2+} em canais da estrutura do berilo. Da quantidade total de ferro, o conteúdo de Fe^{3+} é de 10% em berilo azul-escuro e cerca de 30% em berilo azul-esverdeado. Portanto, o Fe^{2+} é o principal íon cromóforo, mas a presença simultânea de Fe^{3+} pode causar mudança da cor azul mais escura para azul-esverdeada, conseqüentemente, as amostras de cor azul-escuro têm pouco Fe^{3+} , enquanto que as de cor verde mais intenso têm mais Fe^{3+} octaédrico ou menos Fe^{2+} em canal.

Esta interpretação pode auxiliar a elucidar o mecanismo do tratamento térmico de água-marinha verde, utilizado para viabilizar a mudança de verde para azul. Goldman *et al.* (1978) e Blak *et al.* (1982) têm proposto que o aquecimento proporciona a redução de Fe^{3+} para Fe^{2+} . Como o Fe^{2+} octaédrico não produz cor intensa, o verde desaparecerá e o azul será melhorado por esta redução (Viana 2002, Viana *et al.* 2001a,b; 2002a,b).

CAPÍTULO 4

MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 – PROCEDÊNCIAS DAS AMOSTRAS

Sabe-se que é de extrema importância a coleta de amostras bem posicionadas nos corpos pegmatíticos, uma vez que sua localização está diretamente relacionada com a química dos minerais. No entanto, como o objetivo nesta tese é o tratamento térmico de variedades de berilo, melhorar ou modificar o aspecto visual da cor natural, visando o maior aproveitamento econômico deste mineral-gema, bem como, investigar as mudanças na composição química e/ou no comportamento físico do material, proporcionadas pelo tratamento, as amostras utilizadas foram adquiridas em garimpos, feiras livres e lojas especializadas em gemas, e, portanto, não foi possível guardar essa relação quimismo/ posicionamento no corpo/ procedência geográfico-geológica, o que não compromete os fins desta pesquisa.

A distribuição geográfica e geológica das amostras é ampla. Para facilitar a identificação, as amostras foram referenciadas por um conjunto de letras e números, empregado para a nomenclatura de todas as amostras deste trabalho. Este código da amostra é formado pela combinação de duas letras iniciais referentes à cor do berilo (Tabela 4.1), seguidas de duas letras relativas à procedência ou depósito (Tabela 4.2) e dois algarismos que correspondem à quantidade de amostras selecionadas para aquela cor (variedade) e procedência. Por exemplo, o código AZSM02 contém as seguintes informações: AZ trata-se de uma amostra de berilo azul, variedade água-marinha azul; SM proveniente do Garimpo do Jatobá, localizado no município de Santa Maria de Itabira (MG); 02 correspondem à segunda amostra do lote; amostra natural ou sem tratamento térmico. Se a amostra foi submetida a tratamento térmico, foram acrescentados os dígitos da temperatura, em graus centígrados, separados da primeira parte por um hífen. Assim, por exemplo, o código AZSM02-500 significa que a amostra AZSM02 foi aquecida a 500°C.

Tabela 4.1 – Siglas adotadas para a nomenclatura das amostras quanto à cor da variedade de berilo.

Sigla	Cor do berilo	Variedade
AM	amarelo	berilo amarelo
AO	amarelo-ouro	heliodoro ou berilo dourado
AZ	azul	água-marinha azul
IN	incolor	goshenita ou berilo incolor
MX	azul <i>Maxixe</i>	berilo <i>Maxixe</i> ou berilo tipo <i>Maxixe</i>
RS	rosa	morganita ou berilo rosa
VD	verde	água-marinha verde ou berilo verde

Tabela 4.2 – Siglas adotadas para a nomenclatura das amostras quanto ao depósito ou procedência.

Sigla	Localização – Procedência	Pegmatito, Garimpo ou Fornecedor
DB	Águas Vermelhas (MG)	Pegmatito Duas Barras
LT	Itauninha (MG)	Lavra do Tatu
AM	Nordeste de Minas Gerais	Ita Gemas Jóias, Pedras Preciosas e Coleções – Ouro Preto (MG)
BC	Nordeste de Minas Gerais	César Mendonça Ferreira – Ouro Preto (MG)
LO	Nordeste de Minas Gerais	Vila Rica Lapidação e Ourivesaria – Ouro Preto (MG)
MG	Nordeste de Minas Gerais	Carlos Stones (“Cau”) – Teófilo Otoni (MG)
MM	Nordeste de Minas Gerais	Ita Gemas Jóias, Pedras Preciosas e Coleções – Ouro Preto (MG)
PP	Padre Paraíso (MG)	Fernando Antônio Nogueira Oliveira – Ouro Preto (MG)
SM	Santa Maria de Itabira (MG)	Garimpo do Jatobá
CB	Cubati (PB)	Pegmatito Alto São Gonsalo
JS	Junco do Seridó (PB)	Ana Cláudia Mousinho Ferreira – Campina Grande (PB)
MA	Malta (PB)	Ana Cláudia Mousinho Ferreira – Campina Grande (PB)
NP	Nova Palmeira (PB)	Ana Cláudia Mousinho Ferreira – Campina Grande (PB)
SL	Santa Luzia (PB)	Ana Cláudia Mousinho Ferreira – Campina Grande (PB)
SV	São Vicente do Seridó (PB)	Ana Cláudia Mousinho Ferreira – Campina Grande (PB)
TP	Taperoá (PB)	Pegmatito Serra da Pitombeira
EQ	Equador (RN)	Pegmatito Alto do Giz
EQ	Equador (RN)	Pegmatito Alto dos Amâncios
QX	Quixeramobim (CE)	Ana Cláudia Mousinho Ferreira – Campina Grande (PB)

4.2 – LIMPEZA E SELEÇÃO DAS AMOSTRAS

A limpeza e seleção de todas as amostras foram realizadas no Laboratório de Gemologia do Departamento de Geologia (DEGEO) da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). Inicialmente foram lavadas com água para retirada dos resíduos de outros minerais do depósito. Em seguida foram analisadas com lupas de 10X, lupas binoculares ou microscópio óptico com o objetivo de verificar a eventual presença de diferentes tipos de inclusões. Posteriormente, foram realizadas análises macroscópica e óptica das amostras, com objetivo de determinar características físicas, morfológicas e ópticas, tais como, diafaneidade, presença de fraturas, existência de faces nos fragmentos de berilo, anisotropia, tonalidade e saturação de cor, etc.

Após a caracterização macroscópica, microscópica, óptica e gemológica, os fragmentos de berilo no estado bruto (Figura 4.1) foram agrupados conforme a procedência e a variação da tonalidade e saturação dos matizes amarelo, azul, incolor, rosa e verde. Foram investigadas 5 variedades de berilo (água-marinha azul, água-marinha verde, goshenita, heliodoro e morganita) e utilizadas 383 amostras provenientes de 19 depósitos/procedências diferentes (1 CE, 9 MG, 7 PB, 2 RN), das quais 239 foram submetidas a tratamento térmico, 22 a processos de análises térmicas, e 2 a tratamento por difusão ou tratamento termoquímico.



Figura 4.1 – Exemplos de amostras de berilo natural (sem tratamento) utilizadas nas análises físico-químicas. Tamanhos diferentes, apresentando comprimentos de 0,5cm a 4,0cm (VDMG01), demais $\leq 1,8$ cm.

4.3 – TRATAMENTO TÉRMICO

Normalmente as amostras ou gemas de berilo são submetidas a tratamento térmico. A água-marinha azul é tratada para “melhorar” a cor. A água-marinha verde ou esverdeada é aquecida para “adquirir” a cor azul. O heliodoro para “sofrer” descoloração ou, dependendo do local ou depósito onde foi coletado, pode adquirir a cor azul. A morganita de cor clara pode ser melhorada com aquecimento ou tornar-se incolor.

O aquecimento é certamente um dos métodos mais utilizados para tratamento de gemas pela sua simplicidade, segurança e excelente estabilidade final. A instalação ou dispositivo para tratamento térmico deve permitir a colocação, ou quando necessário, a retirada da amostra da região mais quente do forno em tempos relativamente curtos e atender algumas condições básicas, tais como:

- a) controle rigoroso da temperatura junto à amostra. É recomendável a utilização de um controlador confiável de temperatura, ou um termopar para o forno e outro para a amostra;
- b) atmosfera controlada (oxidante, redutora ou neutra). A atmosfera pode ser dinâmica, com os gases fluindo no interior do forno, ou estática, com a atmosfera encapsulada e
- c) controle da taxa de aquecimento e de resfriamento do forno. Especialmente quando o material não suporta choque térmico.

Para o tratamento térmico de berilo podem ser empregados desde dispositivos rudimentares até fornos sofisticados, mas em todos, é necessário uma seqüência operacional que é a seguinte:

- a) seleção das amostras. Devido às características intrínsecas do berilo (clivagem, fraturas, inclusões fluidas, etc.) é conveniente realizar um teste prévio com fragmentos da gema que se deseja tratar;
- b) caracterização física (propriedades térmicas e estruturais), química (composição) e microestrutural (inclusões);
- c) tomada de decisão. A gema pode ou não ser tratada?;
- d) definição dos parâmetros do processo de tratamento (temperatura, tipo de atmosfera, duração de exposição ao aquecimento, etc.) em função dos dados de caracterização e dos objetivos pretendidos;
- e) execução do tratamento térmico;
- f) análise e caracterização pós-tratamento e
- g) ensaios de durabilidade e de estabilidade do tratamento e da gema.

O choque térmico ocasionado pelo aquecimento ou resfriamento rápido pode ser extremamente danoso em temperaturas de algumas centenas de graus centígrados. Inserir ou retirar as amostras da “região mais quente do forno” requer movimentos lentos e muito cuidado para não trincar, quebrar ou “explodir” o material. Em todos os ensaios de tratamento térmico, realizados para este trabalho, cuidados especiais foram tomados com o objetivo de evitar o fraturamento e/ou a desintegração física do material por choque térmico. As amostras foram colocadas em cadinhos de cerâmica e introduzidas lentamente no interior do forno até a região mais quente. Cada inserção foi

realizada de forma gradativa até atingir a temperatura mais alta. A retirada das amostras já aquecidas, também foi feita de maneira gradual, possibilitando um resfriamento lento e, quando as amostras já estavam fora do forno, o cadinho era colocado sobre uma placa de cerâmica refratária.

Nos processos de tratamento térmico foram utilizadas amostras de diferentes tamanhos e formatos: fragmentos de cristais, placas ou fatias serradas paralelas ou ortogonais ao eixo *c* do cristal, prismas com alongamentos paralelos ou perpendiculares ao eixo *c*, etc. Amostras utilizadas nos ensaios de tratamento térmico e/ou preparadas para os diferentes tipos de análises realizados.

Para a caracterização físico-química das variedades água-marinha azul, água-marinha verde, goshenita, heliodoro e morganita, antes e depois do tratamento térmico, 239 amostras de berilo foram submetidas a aquecimento. Todos os ensaios foram realizados em um forno tubular bipartido, acoplado a um controlador de temperaturas EDGCON 5P 220V da EDG Equipamentos (Figura 4.2), pertencente ao Laboratório de Difusão em Materiais do Departamento de Física (DEFIS) do Instituto de Ciências Exatas e Biológicas (ICEB) da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP).

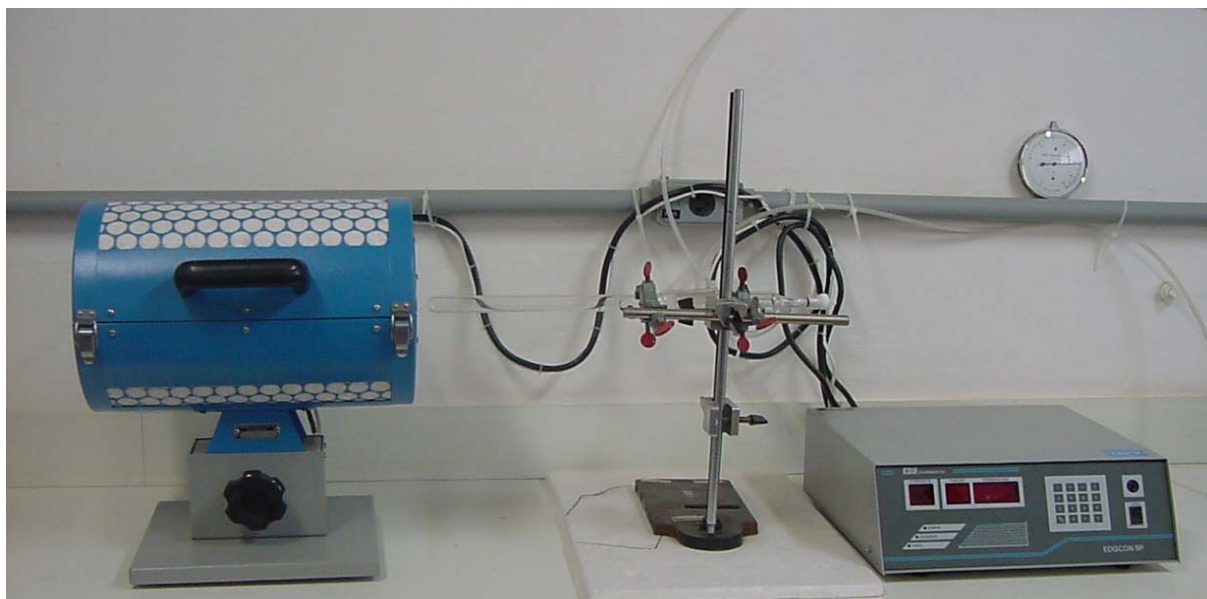


Figura 4.2 – Forno tubular bipartido, acoplado a um controlador de temperaturas, pertencente ao Laboratório de Difusão em Materiais do DEFIS/ICEB/UFOP, utilizado em todos os ensaios de tratamento térmico.

Com o objetivo de verificar a influência dos parâmetros temperatura e tempo de duração do tratamento foram executados dois tipos de tratamento térmico, ambos em atmosfera de ar estático: 1) temperaturas diferentes de 100 em 100°C, entre 100 e 1.200°C, e 1 hora de duração para o tratamento e 2) temperatura 800°C e tempo de 1, 2, 3, 6 ou 15 horas de tratamento.

4.4 – ANÁLISES TÉRMICAS

A fim de melhorar o aproveitamento do tratamento térmico de certas variedades de berilo, foram realizados ensaios de análise térmica e estudos sistemáticos que incluem a descrição da

estabilidade e comportamento químico do berilo em temperatura ambiente até temperaturas elevadas (1.100 a 1.300°C). O conhecimento dos comportamentos químico e estrutural do berilo submetido a altas temperaturas (>800°C) é importante não só para o tratamento térmico do berilo, como também para produzir certa cor no berilo incolor, por intermédio de tratamento termoquímico ou por difusão, ou melhorar o matiz e a saturação da cor de um berilo colorido. Essas possibilidades são de grande interesse econômico para o aproveitamento das variedades água-marinha (azul e verde), goshenita, heliodoro e morganita.

O conhecimento do comportamento do berilo a alta temperatura é da maior relevância, não só científica, mas também comercial. Os tratamentos térmicos de berilo incolor e colorido requerem um conhecimento prévio do intervalo de temperatura no qual o material pode ser aquecido, sem que ocorram mudanças físicas (estruturais, ópticas) indesejáveis aos objetivos dos tratamentos.

A *análise térmica* é definida como um grupo de técnicas, por intermédio das quais as propriedades físicas ou químicas de uma substância e/ou de seus produtos de reação são medidas em função da temperatura ou tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura (Ionashiro & Giolito 2004). O programa pode consistir em aquecimento ou resfriamento (dinâmico), ou manter a temperatura constante (isotérmica) (Duarte 2004). Dentre estas técnicas estão as associadas às variações de massa (termogravimetria e termogravimetria derivada), de temperatura (análise térmica diferencial), de entalpia (calorimetria exploratória diferencial), dimensionais (termodilatometria) e técnicas múltiplas (termogravimetria e análise térmica diferencial simultâneas) (Ionashiro & Giolito 2004).

Na literatura são encontradas algumas variações quanto à terminologia, tais como, análise termodiferencial (ATD), análise termogravimétrica (ATG) e varredura calorimétrica diferencial (VCD) (Mackenzie 1982). Entretanto, toda nomenclatura utilizada em análise térmica foi estabelecida pelo Comitê de Nomenclatura da Confederação Internacional de Análise Térmica (ICTAC) em 1992. No Brasil, a Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria (ABRATEC) é responsável pela tradução dos termos técnicos em acordo com as instruções dadas pelo ICTAC. Essa normalização obedece também à União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), a Organização Internacional de Padrões (ISO) e à Sociedade Americana de Testes de Materiais (ASTM). Assim, por exemplo, Ionashiro & Giolito (2004) consideram como aceitáveis as abreviaturas em inglês, que não coincidem com as das traduções para português, e recomendam a terminologia a seguir.

- O termo *análise térmica* abrange um grupo de técnicas, por intermédio das quais uma propriedade física de uma substância e ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura.
- Termogravimetria (*TG – Thermogravimetry*) é a técnica na qual a massa de uma amostra é medida em função da temperatura ou do tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura e, o registro, é a curva termogravimétrica ou curva *TG*.

- Termogravimetria Derivada (*DTG – Derivate Thermogravimetry*) é a técnica que fornece a primeira derivada da curva termogravimétrica (*TG*), em função do tempo ou da temperatura e, o registro, é a curva termogravimétrica derivada ou curva *DTG*.
- Análise Térmica Diferencial (*DTA – Differential Thermal Analysis*) é a técnica na qual a diferença de temperatura entre a substância e o material referência é medida em função da temperatura, enquanto a substância e o material referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura e, o registro, é a curva térmica diferencial ou curva *DTA*. O termo diferencial deve ser a forma adjetiva de diferença.
- Calorimetria Exploratória Diferencial (*DSC – Differential Scanning Calorimetry*) é a técnica na qual mede-se a diferença de energia fornecida à substância e a um material referência, em função da temperatura enquanto a substância e o material referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura.
- Termodilatometria (*DIL – Dilatometry*) é a técnica na qual as dimensões de uma substância são medidas em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura (aquecimento).
- Técnicas simultâneas. Este termo é utilizado quando há aplicação de duas ou mais técnicas ao mesmo tempo sobre a mesma amostra. Exemplo: termogravimetria e análise térmica diferencial simultâneas ou *TG-DTA* simultâneas.

4.4.1 – Análise Termodilatométrica

A Análise Termodilatométrica (*TDA – Thermodilatometry Analysis*) é a técnica na qual as mudanças nas dimensões de uma amostra são monitoradas em função da temperatura ou do tempo, enquanto a amostra é submetida a uma carga mecânica adicional (Netzsch 2004). Para Ionashiro & Giolito (2004), é a técnica na qual as dimensões de uma substância são medidas em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura.

A Dilatometria (*DIL – Dilatometry*) produz informações importantes a respeito da expansão e contração térmicas dos materiais durante o tratamento térmico. Por outro lado, a interpretação das modificações que ocorrem na amostra é, às vezes, difícil, principalmente, quando são utilizados apenas os dados de expansão térmica (Netzsch 2004). Dentre as inúmeras aplicações da termodilatometria destacam-se: coeficientes de expansão térmica, densidades, diagramas de fase, etapas de sinterização, expansão térmica linear e expansão térmica volumétrica (Wendhausen 2004).

A representação das curvas dilatométricas é feita colocando-se a expansão térmica (dL/L_0) nas ordenadas e o tempo ou a temperatura nas abscissas (Wendhausen 2004). Em outras palavras, dL é a variação no comprimento, dL/L_0 é a variação relativa ao comprimento e α é o coeficiente de expansão térmica linear (Netzsch 2004).

Preparação das Amostras

Para os ensaios de termodilatometria, a seleção e preparação inicial das amostras foram realizadas no Laboratório de Gemologia do Departamento de Geologia (DEGEO) da Escola de Minas da UFOP. Após a limpeza e caracterização macroscópica, os fragmentos de berilo no estado bruto foram agrupados com base na variação das tonalidades e intensidades das cores azul, incolor, rosa e verde. Assim foram selecionadas 4 amostras das variedades de berilo água-marinha azul (AZAM01), goshenita (INPP01), morganita (RSMM01) e água-marinha verde (VDSV01), provenientes de depósitos localizados, respectivamente, da região Nordeste de Minas Gerais, Padre Paraíso (MG), região de Araçuaí-Galiléia (MG) e São Vicente do Seridó (PB).

Em seguida, as amostras foram serradas e facetadas em forma de prismas, com dimensões aproximadas de 6mm de diâmetro e 12 a 15mm de comprimento segundo o eixo *c* do cristal. Para isto, foram utilizados serra circular diamantada e discos para lapidação de gemas, disponíveis no Laboratório de Gemologia do Departamento de Geologia (DEGEO) da Escola de Minas da UFOP.

O polimento das facetas dos prismas foi realizado no Laboratório de Laminação e Seção Polida do DEGEO e desenvolvido em três etapas:

- 1^a) pré-polimento por intermédio de movimentos circulares sobre placas de vidro cobertas com pó abrasivo composto de carbetto de silício mais grosseiro (1000) umedecido com água;
- 2^a) limpeza das amostras com água e, utilizando o mesmo procedimento anterior, com pó abrasivo composto de carbetto de silício mais fino (3000) e
- 3^a) limpeza das amostras com água e o polimento final em uma politriz DP 9 da Panambra/*Struers* de 125 e 250rpm, com disco revestido de pano e pasta de polimento *DP-Paste M - 1/4 μm* ou *AP-A Suspension 0,3 μm Alumina*, ambas da *Struers*.

Posteriormente, as amostras foram encaminhadas ao Laboratório de Análise Térmica do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e Universidade Estadual de São Paulo (UNESP), São Carlos (SP), para as análises termodilatométricas.

Análises

As análises termodilatométricas (*TDA*) foram realizadas no Laboratório de Análise Térmica do CCDM da UFSCar/UNESP, em um Termodilatômetro 402 ES, fabricado pela *Netzsch Gerätebau*. Este equipamento tem sensibilidade de 1 dígito por 2,5mm, pressão de contatos de 50N (padrão) e permite fase isoterma até 99 horas 59 minutos, resfriamento com ventilação forçada e ajuste de amostra entre 1 a 50mm. Foram utilizados os seguintes parâmetros analíticos: atmosfera de ar estático, temperaturas entre 13°C e 1.100°C, taxa de aquecimento de 10°C/min e porta-amostra de alumina.

Os resultados de uma análise termodilatométrica podem ser expressos sob a forma de uma tabela de dados e/ou de um gráfico que contem a curva termodilatométrica que expressa a relação entre a expansão térmica (dL/L_0) nas ordenadas e o tempo ou a temperatura nas abscissas.

4.4.2 – Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial Simultâneas

Os métodos termogravimétricos são técnicas de grande utilidade para o controle da qualidade e aplicações de investigação de substâncias de diferentes origens.

Segundo Vogel (1981), o princípio básico de aplicação destas técnicas consiste em avaliar as mudanças ocorridas na amostra, tais como, perda de peso, água, oxidação, etc. aumentando-se linearmente a temperatura com o tempo. Os resultados podem ser apresentados sob a forma de uma curva termogravimétrica (TG), que expressa a mudança de peso (%) em função da temperatura, de uma curva de análise térmica diferencial (DTA), que fornece a diferença de temperatura entre a substância e o material de referência ($^{\circ}C/mg$), e de uma curva termogravimétrica derivada (DTG), que é a primeira derivada de TG em função do tempo ($\%/min$) ou temperatura ($\%/^{\circ}C$).

Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)

É uma técnica com vasto campo de aplicação na caracterização do comportamento térmico dos materiais. Na mineralogia, a termogravimetria (TG) é uma técnica que permite a verificação de mudanças nas propriedades físicas e/ou químicas do mineral, em função das variações de temperatura, sendo de grande importância, uma vez que estabelece o grau de pureza de um determinado cristal.

Os instrumentos de termogravimetria consistem em uma balança analítica sensível, um forno, uma unidade de condicionamento da atmosfera e um sistema de manejo, coleta e tratamento de dados. Um número variado de termobalanças oferece informações quantitativas sobre as amostras em uma faixa de massa entre 1mg e 100g, sendo que a balança mais comum tem uma faixa entre 5 e 20mg. A maioria dos fornos tem temperaturas que vão desde a temperatura ambiente até $1.500^{\circ}C$ em atmosferas inertes ou reativas. O nitrogênio e o argônio são comumente usados para purgar o forno e prevenir a oxidação da amostra (Duarte 2004).

Na curva TG (Ionashiro & Giolito 2004), o **patamar** é a parte onde o peso é essencialmente constante. A **temperatura inicial** (T_i) é a temperatura na qual as variações acumuladas de peso totalizam o valor que a balança é capaz de detectar. A **temperatura final** (T_f) é a temperatura na qual as variações acumuladas de peso atingem valor máximo. O **intervalo de reação** é a diferença de temperatura entre T_f e T_i .

Análise Térmica Diferencial – DTA

A análise térmica diferencial (DTA) consiste na aplicação de aquecimento e resfriamento controlado da amostra pulverizada, normalmente de maneira linear em relação ao tempo, utilizando um material inerte de referência (padrão), como por exemplo, pó de alumina.

Quando for observada uma diferença nula de temperatura entre a amostra e o material inerte, resulta que não houve nenhuma mudança física ou química. Já no caso de serem observadas diferenças entre estas duas temperaturas é porque ocorreram alterações. Tais alterações podem apresentar-se sob a forma de curvas endotérmicas, com freqüentes picos agudos, resultantes da perda de cristalinidade ou de processos de fusão, ou sob forma de picos endotérmicos largos, provenientes da desidratação do mineral. As curvas endotérmicas geralmente estão associadas às alterações físicas no mineral, enquanto que as curvas exotérmicas estão relacionadas aos processos oxidantes (Vogel 1981).

Na curva *DTA* (Ionashiro & Giolito 2004), a **linha base** corresponde à porção ou porções da curva de *DTA*, nas quais ΔT é aproximadamente zero. O **pico** é a porção da curva *DTA* que se afasta da linha base e, posteriormente, retorna à mesma. Um **pico endotérmico** ou **endoterma** é aquele no qual a temperatura da amostra torna-se menor que a do material de referência, isto é, ΔT negativo. Já no **pico exotérmico** ou **exoterma** a temperatura da amostra torna-se maior que a do material referência e, portanto, ΔT é positivo. A **largura do pico** é o intervalo de tempo ou temperatura entre seus pontos de saída e retorno à linha base e, a **altura do pico**, é a distância entre a linha base interpolada e a extremidade do pico, obtida na perpendicular em relação ao eixo dos tempos ou temperaturas.

Preparação das Amostras

Para a termogravimetria (*TG*) e análise térmica diferencial (*DTA*) simultâneas foram utilizadas as mesmas amostras e os mesmos procedimentos de preparo. A seleção e preparação iniciais das 18 amostras das variedades de berilo foram realizadas no Laboratório de Gemologia do Departamento de Geologia (DEGEO) da Escola de Minas da UFOP.

Após a limpeza e caracterização macroscópica, os fragmentos de berilo no estado bruto foram agrupados com base na localização dos depósitos – Águas Vermelhas (MG), Padre Paraíso (MG), Santa Maria de Itabira (MG), região Nordeste de Minas Gerais, Cubati (PB), Nova Palmeira (PB), Taperoá (PB) e Equador (RN) – e na variação das tonalidades e saturação das cores amarelo, amarelo-ouro, azul, incolor, rosa e verde. Foram preparadas 18 amostras, sendo 3 da variedade água-marinha azul, 5 de água-marinha verde, 6 de goshenita, 2 de heliodoro e 2 de morganita. Posteriormente, as amostras foram moídas até atingir uma granulometria abaixo de 200 *mesh*. Para isto foi utilizado *gral* de ágata, disponível no Laboratório de Gemologia do DEGEO da Escola de Minas da UFOP.

Análises

Para os fins deste trabalho, a termogravimetria (*TG*) e análise térmica diferencial (*DTA*) simultâneas foram aplicadas visando à determinação do conteúdo de água e outros fluidos em amostras de 5 variedades de berilo, utilizadas nos ensaios de tratamento térmico. As determinações de *TG-DTA* foram realizadas no Laboratório de Análise Térmica do Departamento de Química (DEQUI) do ICEB/UFOP.

O equipamento utilizado foi o modelo *SDT 2960 Simultaneous DTA-TGA* da *TA Instruments*, que dispõem de uma termobalança, um forno horizontal para temperaturas de até 1.500°C e um porta-amostra de platina ou de alumina com capacidade de 50mg. Para cada ensaio termogravimétrico foi gerado um gráfico que contém três curvas: *TG* (perda de massa, em %), *DTA* (análise térmica diferencial, em °C/mg) e *DTG* (derivada da perda de massa, em %/min ou %/°C).

Para 15 amostras, sendo 3 de água-marinha azul, 5 de água-marinha verde, 3 de goshenita, 2 de heliodoro e 2 de morganita, os gráficos obtidos foram resultantes de uma taxa de aquecimento de 20°C/min, em cadinhos de alumina e atmosfera com fluxo de 100cm³/min de nitrogênio. Para 3 amostras de goshenita, foi utilizada, também, atmosfera com fluxo de 100cm³/min de ar sintético sob alta pressão, composto de 20 (±0,5)% oxigênio e 80 (±0,5)% de nitrogênio. O material de referência (padrão) para todas as amostras analisadas foi o pó de alumina.

4.5 – DENSITOMETRIA – DENSIDADE RELATIVA

A densidade relativa é uma das propriedades físicas mais importantes para a identificação de um mineral. Portanto, é de maior importância verificar o efeito da temperatura sobre esta propriedade.

A densidade depende essencialmente do:

- a) arranjo estrutural dos átomos. Nos polimorfos, a composição química é a mesma, mas o arranjo dos átomos é diferente, portanto, quanto mais “compacta” for a estrutura, maior será a densidade;
- b) peso atômico dos átomos que compõem o mineral. Nos compostos com estruturas cristalinas semelhantes, têm densidade maior os minerais constituídos de átomos mais pesados e
- c) raio iônico dos elementos constituintes. Quanto menor for o raio iônico dos elementos químicos mais compacto o empacotamento estrutural e maior a densidade.

A densidade de um mineral é a relação entre a sua massa e o seu volume, podendo ser expressa em gramas por centímetro cúbico (g/cm³). A relação entre o peso específico de um mineral e o peso específico da água a 4°C é chamada de densidade relativa (*d*), expressa por um número puro. Assim, se um mineral possui densidade relativa 2,70, isto significa que o seu peso é 2,70 vezes maior do que o da água a 4°C.

A obtenção da densidade relativa baseia-se no princípio de Arquimedes: “qualquer corpo mergulhado num líquido sofre um empuxo de baixo para cima, igual ao peso do líquido deslocado”. O valor numérico da densidade relativa é a relação do peso do objeto no ar e o peso de igual volume de água.

O termo densidade (*density*) é usado com frequência como sinônimo de densidade relativa (*specific gravity*). Mas, embora os valores numéricos atribuídos a cada um sejam particularmente idênticos, a densidade é massa por unidade de volume da substância e é expressa em gramas por

centímetro cúbico (g/cm³) (Sinkankas 1986). A densidade relativa é uma relação entre pesos e não tem unidade. A densidade relativa de uma amostra “pura”, isenta de fraturas e inclusões (sólidas e fluidas) macroscópicas, é determinada de acordo com a expressão

$$\text{Densidade relativa (d)} = \frac{P1}{P1 - P2} \times \text{densidade do líquido}$$

Onde:

P1 = peso da amostra colocada no ar (peso da amostra a seco);

P2 = peso da amostra submersa no líquido e

se o líquido for água destilada, deionizada e a 4°C, a densidade do líquido = 1,00.

Preparação das Amostras

Para determinação da densidade relativa de variedades de berilo, antes e depois de submetidas ao tratamento térmico, foram preparadas 15 amostras retiradas de um mesmo cristal de goshenita e 15 de um único cristal de água-marinha verde, ambos provenientes da região nordeste de Minas Gerais. Inicialmente as amostras foram serradas e facetadas em forma de prismas, com dimensões aproximadas de 9mm de diâmetro e 12mm de comprimento segundo o eixo *c* do cristal. Para isto, foram utilizados serra circular diamantada para gemas e discos para lapidação de gemas, disponíveis no Laboratório de Gemologia do Departamento de Geologia (DEGEO) da Escola de Minas da UFOP.

O polimento das facetas dos prismas foi realizado no Laboratório de Laminação e Seção Polida do DEGEO, utilizando o mesmo procedimento da preparação de amostras para as análises termodilatométricas (*TDA*), página 40.

Com a finalidade de verificar a influência dos parâmetros temperatura e tempo de duração do tratamento, foram realizados dois tipos de tratamento térmico. No primeiro, foram tratadas 20 amostras com temperaturas variando de 100 em 100°C, entre 100 e 1.000°C, e 1 hora de duração e, no segundo, 8 amostras a 800°C, durante 2, 3, 6 ou 15 horas de tratamento.

Análises

Como parte da caracterização mineralógica das variedades goshenita e água-marinha verde, antes e depois de submetidas ao tratamento térmico, foram realizadas medidas de densidade relativa em 15 amostras de cada variedade, utilizando dois tipos diferentes de balança:

- balança mecânica *Mettler Type H5* com capacidade para 160g e divisões de 10mg, pertencente ao Laboratório de Gemologia do DEGEO da Escola de Minas da UFOP e
- balança eletrônica analítica *Sartorius Ag. Göttingen*, modelo LP620S, com capacidade para 620g e divisões de 0,001mg, do Laboratório de Balanças do Centro de Pesquisa Manuel Teixeira da Costa (CPMTC) do Instituto de Geociências da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

A balança mecânica *Mettler Type H5* não tem acessórios para determinação de densidade relativa, mas permite que seja instalado um dispositivo similar ao de uma balança de *Jolly*. A precisão é bem melhor que a balança de *Jolly*, mas os procedimentos de leitura são demorados uma vez que as escalas de leitura são analógicas, os ajustes são manuais e, para cada amostra, são necessárias três pesagens e os cálculos a seguir:

P1 = peso sem a amostra = peso registrado na balança com o dispositivo montado e sem a amostra;

P2 = peso da amostra colocada no prato seco da balança;

P3 = peso da amostra submersa no líquido (água destilada, deionizada e a 4°C);

P4 = peso da amostra no ar = P2 – P1 e

P5 = peso da amostra no líquido (água) = P3 – P1.

Então,

$$\text{Densidade relativa (d)} = \frac{P4}{P4 - P5} \times \text{densidade do líquido (água)} = \frac{P4}{P4 - P5} \times 1,00$$

A balança eletrônica analítica *Sartorius LP620S* já dispõe de acessórios específicos para determinação de densidade relativa. Os dados são fornecidos em escalas digitais, a precisão da medida é bem melhor, o número de operações é menor e, portanto, os erros de leitura e de manuseio tornam-se menores ou insignificantes. São necessárias apenas duas pesagens e as operações de cálculo são mais simples que na metodologia anterior, ou seja:

P1 = peso da amostra no ar = peso da amostra colocada no prato seco da balança e

P2 = peso da amostra submersa no líquido (água destilada, deionizada e a 4°C).

Logo,

$$\text{Densidade relativa (d)} = \frac{P1}{P1 - P2} \times \text{densidade do líquido (água)} = \frac{P1}{P1 - P2} \times 1,00$$

A amostra tem que ser colocada submersa na água do *becker* com a precaução de evitar a formação de bolhas de ar tanto na superfície da amostra, quanto na estrutura de metal em que a amostra é colocada, uma vez que estas bolhas podem alterar significativamente a medida ou peso final.

4.6 – REFRAOMETRIA – ÍNDICES DE REFRAÇÃO

O índice de refração e a birrefringência são as propriedades físicas mais importantes para a identificação macroscópica de uma gema. Portanto, é da maior relevância verificar o efeito da temperatura sobre essas propriedades.

O **índice de refração (n)** é definido pela razão entre o valor da velocidade de propagação da luz no vácuo, ou aproximadamente no ar, e o valor da velocidade de propagação da luz no interior do

mineral. Nos minerais **ópticamente isótropos**, como as substâncias amorfas e os minerais do sistema cúbico, a velocidade de propagação da luz é igual em todas as direções e, portanto, o índice de refração é constante. Nos minerais **ópticamente anisótropos**, pertencentes aos demais sistemas cristalinos, a velocidade de propagação da luz varia com a direção cristalográfica.

Um raio luminoso ao atravessar um mineral anisótropo desdobra-se em dois raios, cada um com uma velocidade e, portanto, com um índice de refração característico para cada direção. O ângulo de refração é diferente para os dois raios e eles vão divergir ou, em outras palavras, a luz sofre dupla refração. A **dupla refração**, ou **birrefringência** (**b** ou Δn), é a diferença entre o índice de refração máximo e o índice de refração mínimo do mineral.

Nos minerais dos sistemas hexagonal, trigonal e tetragonal, existe uma direção, a do eixo cristalográfico principal, em que a luz não sofre dupla refração. Esses minerais são **ópticamente uniaxiais**, como berilo, apatita, quartzo, turmalinas, zircão. À medida que a direção de propagação da luz se desvia da direção do eixo, a luz sofre dupla refração cada vez maior. A dupla refração é máxima na direção perpendicular ao eixo de simetria principal. Nos minerais **ópticamente biaxiais**, isto é, minerais dos sistemas cristalinos triclinico, monoclinico e ortorrômbico, existem duas direções em que não ocorre dupla refração.

Nos minerais ou sólidos isótropos, a luz tem propagação uniforme em todas as direções, logo a indicatriz óptica é uma esfera de raio **n**, onde **n** é o índice de refração único e constante. Os minerais uniaxiais têm um eixo óptico, a indicatriz óptica é um elipsóide de rotação e apresentam dois índices de refração, o do raio ordinário (**n_o** ou **n_o**) de valor constante e o do raio extraordinário (**n_e** ou **n_e**) de valor variável. Os índices **n_e** e **n_o** são os principais do mineral, ou seja, são os valores extremos uma vez que existem outros índices de valores intermediários entre eles. A birrefringência é a diferença entre **n_o** e **n_e**. Quanto ao caráter ou sinal óptico, o **mineral uniaxial** é **positivo** quando **n_e** > **n_o** e, se for o contrário, **n_e** < **n_o**, o **mineral uniaxial** é **negativo**.

Nos minerais biaxiais, os três índices de refração principais são **n_α** (o de menor valor), **n_β** (o de valor intermediário) e **n_γ** (o de maior valor). Esses índices definem uma indicatriz óptica na forma de um elipsóide triaxial, onde os três eixos cristalográficos são desiguais ($a \neq b \neq c$). Nesse elipsóide há duas seções que formam círculos nos quais o índice de refração **n** é igual em todas as direções e, perpendicularmente a cada um destes dois círculos, existe um eixo óptico. O **ângulo 2V** entre os dois eixos ópticos pode ser medido microscopicamente, com auxílio da chamada platina universal, cujo valor é importante na identificação de minerais. O sinal óptico dos minerais biaxiais depende do índice **n_β**, ou seja, o **mineral biaxial** é **positivo** quando **n_β** for mais próximo de **n_α** [ou $(n_{\gamma} - n_{\beta}) > (n_{\beta} - n_{\alpha})$] e, se **n_β** for mais próximo de **n_γ** [ou $(n_{\gamma} - n_{\beta}) < (n_{\beta} - n_{\alpha})$], o **mineral biaxial** é **negativo**. A birrefringência é a diferença entre os índices de refração **n_α** e **n_γ**.

O berilo normalmente é uniaxial negativo e suas propriedades ópticas variam conforme a composição química, assim, com o aumento do teor de álcalis, ocorrem acréscimos consideráveis nos índices de refração, na densidade e na birrefringência. Os índices de refração das variedades de berilo são de aproximadamente 1,557 – 1,599, para o raio ordinário (n_o), e 1,560-1,602, para o raio extraordinário (n_e), este podendo variar de $\pm 0,009$ (Correia-Neves *et al.* 1984, Deer *et al.* 1992, Schumann 1995). A birrefringência (b) varia de 0,004 a 0,009 e é obtida pela diferença entre o maior valor de n_o e o menor de n_e . O berilo possui baixa dispersão, da ordem de 0,014 e, portanto, não é comum apresentar o fenômeno do fogo ou jogo-de-cores (Schumann 1995).

O refratômetro gemológico permite medidas de índices de refração de substâncias sólidas. Existem dois tipos básicos: o refratômetro digital da *GIA-GEM Instruments Corporation* e os refratômetros ópticos *Topcon* (Japão), *Hans-Günter Schneider* (Alemanha) e *Scientech Instrument* (Tailândia), que utilizam um iluminador com filtro monocromático.

A medida do índice de refração requer cuidados especiais tanto na preparação da amostra como nas operações de leitura no refratômetro. Para se obter uma boa definição da leitura do índice de refração, é necessário que a superfície seja plana, bem polida e limpa, e, realizar as leituras (medidas) com a gema em várias posições, ou seja, a amostra deve ser girada de 30° a 45° , no mesmo sentido e sucessivamente, em torno do eixo perpendicular à superfície que está apoiada no refratômetro.

As principais características do refratômetro óptico são:

- permite a determinação de índices de refração entre 1,300 e 1,810;
- necessita de um líquido de índice de refração maior que o da gema para fazer o contato desta com o refratômetro;
- utiliza um iluminador com luz monocromática na cor alaranjada do vapor de sódio para obtenção de leituras mais precisas (convenção internacional);
- no caso das gemas anisótropas, permite a determinação de dois índices de refração para cada posição da gema. A segunda leitura é obtida girando 90° o polarizador localizado sobre a ocular. Assim torna-se possível definir se a gema é uniaxial ou biaxial, o valor do índice intermediário no caso das gemas biaxiais, seu sinal óptico e, com maior precisão, o valor da birrefringência;
- se o índice de refração é o mesmo em todas as posições, a **gema é isótropa**;
- se o valor de um dos índices de refração é o mesmo em todas as posições, a **gema é uniaxial**. O índice de refração de valor constante é denominado n_o ou n_o (raio ordinário) e o índice de refração de valor variável é o n_e ou n_e (raio extraordinário). Entretanto, se a superfície utilizada for perpendicular ao eixo óptico da gema, a gema uniaxial apresenta uma repetição de valores dos dois índices, nas diferentes posições;
- se, na maioria das vezes, os valores dos dois índices de refração são variáveis a cada posição, a **gema é biaxial**. O índice de refração de valor máximo é denominado n_r e o índice de refração de

- valor mínimo é o n_{α} . O índice de refração de valor intermediário n_{β} é a média aritmética de todos os valores obtidos nas várias (mínimo de 10) posições da gema no refratômetro. Se a gema biaxial não apresentar anisotropia, o índice de refração lido é o n_{β} ;
- a birrefringência (**b** ou Δn) é a diferença entre o índice de refração máximo e o índice de refração mínimo obtidos nas várias posições ou medidas;
 - no caso de uma **gema uniaxial**, se nas várias posições, o índice de refração de valor constante (n_{ω}) for menor que o índice de refração de valor variável (n_{ϵ}), a gema é **ópticamente positiva**. Se n_{ω} for maior que n_{ϵ} , ela é **ópticamente negativa**;
 - no caso de uma **gema biaxial**, se o índice de refração de valor intermediário (n_{β}) for mais próximo do menor índice de refração (n_{α}) que do maior (n_{γ}), a gema é **ópticamente positiva**. Se o valor de n_{β} for mais próximo do n_{γ} ela é **ópticamente negativa** e
 - o valor da **dispersão óptica** é a diferença entre os dois índices menores ou entre os dois índices maiores, obtidos com a gema na mesma posição no refratômetro, mas utilizando iluminador ora luz vermelha e ora luz violeta.

O refratômetro digital não utiliza líquido de contato entre a gema e o refratômetro, permite a determinação de índices de refração entre 1,300 e 2,990, entretanto, no caso das gemas anisótropas, possibilita a leitura de apenas um índice de refração para cada posição da gema.

Análises

Como parte da caracterização das variedades goshenita e água-marinha verde foram realizadas medidas dos índices de refração n_{ω} e n_{ϵ} , utilizando as mesmas amostras preparadas para a densitometria (densidade relativa), página 44.

As medidas dos índices de refração foram efetuadas em refratômetros gemológicos *Topcon*, *Hans-Günter Schneider* e *Scientech Instrument*, disponíveis no Laboratório de Gemologia do Departamento de Geologia da Escola de Minas da UFOP. Para cada amostra analisada, foram realizadas medidas de índices de refração em 10 posições diferentes. Ou seja, o índice de refração n_{ω} é o maior valor obtido nas 10 medidas de valor constante, o índice de refração n_{ϵ} é o menor valor obtido nas 10 medidas de valor variável e a birrefringência é a diferença ($n_{\omega} - n_{\epsilon}$).

4.7 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os raios X são radiações eletromagnéticas que, como tais, podem ser polarizadas, difratadas, refratadas e refletidas (Formoso 1984). Os raios X, no espectro eletromagnético, estendem-se de 1.000Å ($1\text{Å} = 10^{-8}\text{cm}$), na parte dos comprimentos de onda longos, a 10^{-5}Å , nos comprimentos de ondas mais curtos, inferiores àqueles relativos aos raios γ atualmente conhecidos. Os raios X são produzidos a partir do bombardeio do ânodo por elétrons do cátodo, acelerados por alta voltagem.

A interação de raios X com os cristais permite a ocorrência do fenômeno de difração de raios X. A difração é devida essencialmente à existência de coincidência de fase, também denominada interferência construtiva, entre duas ou mais ondas eletromagnéticas. A difração de raios X pelos cristais resulta de um processo em que os raios X são dispersos pelos elétrons dos átomos sem mudança de comprimento de onda (Formoso 1984). Um feixe difratado é produzido por dispersão só quando algumas condições geométricas, expressas pela lei de Bragg, são satisfeitas, isto é, $n\lambda = 2d\sin\theta$, onde n é um número inteiro, λ é o **comprimento de onda** da radiação X, d é a **distância interplanar** e θ é o **ângulo de Bragg** entre o feixe incidente e os planos reticulares. A difração resultante de um cristal, compreendendo posições e intensidades das linhas de difração, é uma propriedade física fundamental da substância, servindo não só à identificação, como também, ao estudo de sua estrutura.

Na equação de Bragg, λ é conhecido porque, na difração de raios X, se usa radiação monocromática; θ pode ser medido no difratograma ou filme; e n , número de ordem de difração, também é conhecido. Dessa forma, d passa a ser o único valor não determinado. As distâncias interplanares de um mineral são características intrínsecas do material, de maneira que um conjunto de valores de d_{hkl} pode identificá-lo. Os ângulos θ , em que o cristal pode difratar raios X, dependem fundamentalmente dos espaçamentos interplanares d_{hkl} do retículo. Os valores de d , por outro lado, dependem das dimensões da estrutura, significando que as posições de todas as reflexões de raios X de um cristal dependem só das dimensões da cela unitária. A posição das reflexões e as intensidades relativas, que são dependentes, respectivamente, da cela unitária e do arranjo dos átomos (íons ou moléculas), são características da estrutura cristalina do mineral.

A caracterização de minerais pode ser feita com o auxílio da Difractometria de Raios X (*XRD – X-Ray Diffractometry*). O fato dos cristais funcionarem como rede de difração para os raios X, faz com que eles possam ser identificados pela mencionada radiação. Os espaçamentos interplanares (valores de d) constituem características físicas de um mineral, a exemplo da densidade, índice de refração, ângulo óptico, etc. de sorte que a identificação de um mineral, ou mesmo de um membro de uma série isomórfica, pode ser feita por um conjunto de valores de espaçamentos interplanares (Formoso 1984).

Bragg & West (1926) foram os primeiros a determinar os parâmetros axiais para o berilo, com valores de $a = 9,21\text{Å}$ e $c = 9,17\text{Å}$. Autores como Frank-Kamenetskii & Sosedko (1958), Schaller *et al.* (1962), Radeliffe & Campbell (1966) e Bakakin *et al.* (1967, 1970) sugerem que mudanças nos parâmetros axiais ocorrerem quando há substituições em sítios cristalográficos, assim como no posicionamento de íons nos canais. A razão c/a é normalmente utilizada para indicar o sítio em que as substituições ocorrem.

Preparação das Amostras

A obtenção de difratogramas de raios X e a determinação dos parâmetros axiais *c* e *a* foram realizadas neste trabalho com o objetivo de investigar e avaliar o comportamento de cinco variedades de berilo, utilizando amostras naturais e submetidas a tratamento térmico, particularmente quando ocorrem alterações na cor e/ou na diafanidade produzidas pelo tratamento. Assim, foram selecionadas e preparadas 99 amostras de berilo amarelo, amarelo-ouro, azul, azul *Maxixe*, incolor, rosa e verde, sendo 49 naturais e 50 submetidas a tratamento térmico, provenientes de 17 depósitos diferentes, a saber: Quixeramobim (CE), Águas Vermelhas (garimpo Duas Barras) (MG), Itauninha (Lavra do Tatu) (MG), Padre Paraíso (MG), Santa Maria de Itabira (garimpo Jatobá) (MG), região Nordeste de Minas Gerais, Cubati (PB), Junco do Seridó (PB), Malta (PB), Nova Palmeira (PB), Santa Luzia (PB), São Vicente do Seridó (PB), Taperoá (PB) e Equador (RN).

Para o preparo das amostras foi utilizado o método do pó. As amostras foram inicialmente fragmentadas com o auxílio de um Morteiro de *Abich* e, posteriormente, pulverizadas em *gral* de ágata até alcançarem uma granulometria inferior a 200 *mesh*. Quando necessário as amostras foram preparadas sob forma de uma mistura composta de berilo e padrão de NaCl ou de Si.

Análises

Os difratogramas de raios X de 21 amostras (7 naturais e 14 tratadas) de berilo foram obtidos em um difratômetro marca *Rigaku*, modelo *Geigerflex D/Max-B-Series*, com goniômetro horizontal, equipado com tubo de cobre ($\lambda = 1,541838\text{\AA}$) e filtro de Ni, pertencente ao Departamento de Geologia da Escola de Minas da UFOP. Os registros foram realizados com contagem de 1.000cps, utilizando fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ com voltagem de 45kV e corrente de 15mA, velocidade de varredura (goniômetro) de 1,2°/minuto e intervalo de exposição de 2 a 70° (2 θ).

Para a caracterização mineralógica depois do tratamento térmico, foram obtidos difratogramas de 4 amostras de água-marinha azul, 4 de água-marinha verde, 2 de goshenita, 2 de heliodoro e 2 de Morganita, submetidas a temperaturas entre 500 e 1.100°C, durante 1 ou 2 horas de tratamento.

Os parâmetros da rede cristalina de 78 amostras (42 naturais e 36 tratadas termicamente) foram determinados em um difratômetro *X-Ray Diffractometer Shimadzu*, modelo *XRD-6000*, com goniômetro horizontal, equipado com tubo de cobalto ($\lambda = 1,788965\text{\AA}$) e filtro de ferro, pertencente ao Departamento de Química (DEQUI) do Instituto de Ciências Exatas e Biológicas (ICEB) da UFOP. Os registros foram realizados com contagem de 1.000cps, utilizando condições de excitação com voltagem de 40kV e corrente de 20mA, medições no intervalo de exposição de 10 a 80° (2 θ) a uma taxa de 0,5°/minuto e padrões de NaCl ou de Si.

Os valores dos parâmetros da cela unitária a e c foram calculados por intermédio do *software JADE*, que se baseia nos valores dos possíveis índices da cada plano reticular, e *Unit Cell* (Holland & Redfern 1997). O desvio padrão da razão c/a ($\delta_{c/a}$) foi calculado pela expressão de Bevington (1969), onde δ_a é o desvio padrão do parâmetro axial a e δ_c é o desvio padrão do parâmetro axial c .

$$\boxed{\frac{(\delta_{c/a})^2}{(c/a)^2} = \frac{\delta_a^2}{a^2} + \frac{\delta_c^2}{c^2}} \rightarrow \boxed{\delta_{c/a} = \frac{c}{a} \sqrt{\frac{\delta_a^2}{a^2} + \frac{\delta_c^2}{c^2}}}$$

Com o objetivo de investigar a influência da temperatura e/ou do tempo de duração do tratamento sobre os valores dos parâmetros da cela unitária, foram realizadas medidas em 14 amostras de água-marinha verde e 14 de goshenita. Assim, foram executados dois tipos de tratamento térmico. No primeiro foram utilizadas 10 temperaturas variando de 100 em 100°C, entre 100 e 1.000°C, durante 1 hora e, no segundo, temperatura fixa de 800°C e tempos de 2, 3, 6 ou 15 horas de tratamento.

Tendo como base o comportamento óptico, mudanças de cor e/ou da diafanidade, da variedade água-marinha quando submetida a determinadas temperaturas, também, foram investigados os parâmetros da cela unitária de 4 amostras de água-marinha azul e 4 de água-marinha verde tratadas com temperaturas entre 500 e 1.250°C, durante 1 hora. Os tratamentos térmicos de todas as amostras foram realizados no forno da Figura 4.2.

4.8 – MICROSSONDA ELETRÔNICA

A microsonda eletrônica é um método de análise pontual, não destrutivo, que permite a caracterização química qualitativa e quantitativa de óxidos previamente selecionados. Trata-se de um método de microanálise que possibilita a visualização microscópica do material simultaneamente com a liberação dos resultados das análises químicas pontuais. Assim sendo, é muito utilizado porque proporciona um grande número de análises e dosagens em curto espaço de tempo, gerando rapidamente dados e informações a respeito do material investigado.

A extraordinária versatilidade da microsonda, fator responsável por seu êxito, deve-se a uma série de vantagens, sendo as mais proeminentes (Gomes 1984):

- a técnica apresenta alta resolução espacial, permitindo a determinação (qualitativa, semiquantitativa e quantitativa) da composição química de partículas com diâmetro da ordem de poucos micra. Em condições favoráveis, o diâmetro mínimo analisável é inferior a 1 μ ;
- o material pode ser visualizado ao tempo da análise, propiciando, assim, a correlação estreita entre composição química e morfologia da amostra. Este aspecto ganha realce quando se considera que certos materiais, sob impacto de um feixe de elétrons, emitem espectros de luz visível (luminescência) de grande importância prática para a sua identificação;

- o material é analisado *in situ*, recorrendo-se seja a seções polidas, seja a lâminas delgadas polidas. Desta forma, conta-se com um sistema de iluminação, facultando a observação da amostra em luz transmitida, refletida ou mesmo polarizada;
- para a maioria das aplicações, a microsonda pode ser considerada como não destrutiva, ou seja, a incidência do feixe não acarreta modificações na composição química da amostra e
- a técnica é de grande eficiência, ensejando a obtenção de considerável contingente de informações químicas em intervalo de tempo curto.

A microsonda eletrônica associa dois tipos de espectroscopia de raios X com imagem. Segundo Gomes (1984), a natureza dos elementos químicos emitentes é obtida por intermédio da identificação das linhas dos espectros característicos de raios X, resultando em uma análise química qualitativa (espectroscopia por dispersão de energia - *EDS*). Ao comparar tais radiações emanadas pelas amostras com os seus padrões adequados obtém-se uma análise quantitativa (espectroscopia por dispersão por comprimento de onda - *WDS*) expressa, geralmente, a partir de porcentagem de óxidos.

Preparação das amostras

Para investigar o comportamento da quantidade dos óxidos presentes em amostras de berilo, antes e depois do tratamento térmico, foram selecionados dois conjuntos de amostras. O primeiro, das amostras sem tratamento, composto de 8 água-marinha azul, 9 água-marinha verde, 3 goshenita, 5 heliodoro e 5 morganita. O segundo, das amostras submetidas a tratamento térmico, composto de 2 água-marinha azul, 2 água-marinha verde, 2 heliodoro e 3 morganita. Foram preparadas 39 amostras representativas das variedades água-marinha azul (10), água-marinha verde (11), heliodoro (7), goshenita (3) e morganita (8). E, considerando a distribuição geológica e geográfica, foram 2 provenientes de Águas Vermelhas (MG), 4 de Padre Paraíso (MG), 4 de Santa Maria de Itabira (MG), 10 da região Nordeste de Minas Gerais, 1 de Cubati (PB), 1 de Junco do Seridó (PB), 1 de Malta (PB), 3 de Nova Palmeira (PB), 1 de São Vicente do Seridó (PB), 1 de Taperoá (PB) e 11 de Equador (RN).

A preparação inicial das amostras foi realizada no Laboratório de Gemologia do Departamento de Geologia (DEGEO) da Escola de Minas da UFOP. Nesta etapa foram retiradas fatias/placas dos cristais de berilo por intermédio de uma serra circular diamantada para gemas e aplainamento das faces em discos de mesa de lapidação de gemas, o facetador Rossi produzido pelas Indústrias Rossi.

Em seguida, as fatias/placas foram levadas para o Laboratório de Laminação e Seção Polida do DEGEO da Escola de Minas da UFOP, onde foram polidas em uma das faces, coladas em lâminas de vidro delgadas, desbastadas até atingir uma espessura de 25 a 30 μm (lâminas delgadas) e polidas na segunda face (lâminas delgadas polidas).

O polimento de cada face foi realizado no Laboratório de Laminação e Seção Polida do DEGEO, utilizando o mesmo procedimento da preparação de amostras para as análises termodilatométricas (*TDA*), página 40. Para atingir a espessura recomendada, o desbaste foi feito em

uma Laminadora M-LO-5, SF-1980-N04, produzida pela Newton da Rocha e Cia. Ltda. – Indústria e Comércio de Máquinas para Mineração e Laboratório de Geociências, Goiânia (GO).

Utilizando um forno tubular (Figura 4.2), foram tratadas 9 amostras, durante 1 hora, em atmosfera de ar estático e temperaturas de 500°C (2 água-marinha azul, 2 água-marinha verde, 2 heliodoro e 1 morganita) e 600°C (2 morganita).

A preparação final ou metalização das amostras foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise do Departamento de Física do Instituto de Ciências Exatas (ICEX) da UFMG. Os procedimentos adotados tiveram como base às experiências do Laboratório em análises de materiais geológicos e obedeceram a padrões específicos para as variedades de berilo em estudo.

Análises

As análises químicas por microsonda eletrônica em 39 amostras das variedades água-marinha (azul e verde), goshenita, heliodoro e morganita foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise do Departamento de Física/ICEX/UFMG. O equipamento utilizado foi a Microsonda Eletrônica *JEOL*, modelo *JXA-8900RL Super Probe*, que opera sob potencial ou tensão de aceleração de 10 e 15kV, corrente de feixe de 10nA e diâmetro do feixe de 5 a 1µm. As informações quantitativas foram disponibilizadas a partir do *software JEOL EPMA*.

A metodologia foi desenvolvida de acordo com os procedimentos adotados no laboratório para análises de materiais geológicos. A leitura em cada ponto foi acompanhada de variações no tempo em função da concentração e das características do elemento analisado. Assim foram utilizados os tempos de 10 segundos (Al_2O_3 , K_2O , Na_2O e SiO_2), 20 segundos (CaO , MnO , Rb_2O e TiO_2) e 30 segundos (Cr_2O_3 , Cs_2O , FeO e MgO).

Em 30 amostras foram investigados os 12 óxidos listados anteriormente e, em 9, apenas 10, porque TiO_2 e Cr_2O_3 não puderam ser avaliados devido a problemas de calibração com os respectivos padrões. Foram analisados 428 pontos, sendo 338 nas 30 amostras sem tratamento e 90 nas 9 amostras tratadas termicamente. Em cada lâmina/amostra, para a realização das medidas, foram selecionados 5, 6, 10 ou 15 pontos em áreas “limpas”, isto é, com características marcantes principalmente em termos de cor, diafanidade e ausência de inclusões. Em seguida, efetuada a incidência de um feixe de elétrons, com diâmetro de aproximadamente 1µm, resultando na formação de raios X característicos que mudam de acordo com a variação dos átomos presentes na estrutura cristalina do mineral.

A intensidade de raios X emitida por vários elementos em uma amostra, é aproximadamente proporcional às frações em peso de cada elemento que emite radiação. Entretanto a razão de intensidade da amostra em relação a um padrão de composição conhecida, não necessariamente reflete a razão de concentração com precisão suficiente, sendo necessário à utilização de vários fatores de correção. O procedimento normal para a quantificação é feito comparando-se a taxa de contagem para

um dado elemento com um padrão do elemento puro ou de uma liga, cuja composição é perfeitamente conhecida (PUCRS 2004).

Todas as análises quantitativas foram efetuadas segundo o método de espectroscopia por dispersão por comprimento de onda (*WDS*), que viabilizou a análise química dos óxidos Al_2O_3 , CaO , Cr_2O_3 , Cs_2O , FeO , K_2O , MgO , MnO , Na_2O , Rb_2O , SiO_2 e TiO_2 . Para a garantia da qualidade dos resultados, foram utilizados padrões e materiais referências (Tabela 4.3) que são rotineiramente usados para a validação das análises de materiais geológicos, no caso, as variedades de berilo.

Tabela 4.3 – Padrões e materiais referência utilizados para certificação das análises por microsonda eletrônica.

Óxido	Padrão	Óxido	Padrão
Al_2O_3	berilo	MgO	olivina
CaO	wollastonita	MnO	rodocrosita
Cr_2O_3	cromita	Na_2O	albita
Cs_2O	polucita	Rb_2O	$RbAl_2Si_2O_6$
FeO	hematita	SiO_2	berilo
K_2O	microclínio	TiO_2	rutilo

4.9 – ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA INSTRUMENTAL

O conhecimento das composições químicas dos minerais é de grande importância para áreas como petrologia, geoquímica e gemologia, pois fornece informações sobre processos geológicos, tais como, histórias petrogenética, gemológica e metalogenética do mineral e rochas hospedeiras e encaixantes (Rollinson 1993). Além disso, permite compreender as causas de cores de materiais gemológicos e definir tratamentos para a melhoria da cor. Se apenas a caracterização química elementar não é suficiente para compreender todos os aspectos relativos às cores dos minerais-gemas (Nassau 1994), ela possibilita a obtenção de informações importantes que auxiliam o seu entendimento.

As cores das variedades de berilo são devidas às incorporações de elementos químicos ou íons que normalmente estão localizados em ambientes substitucionais, intersticiais ou sítios estruturais vazios que se localizam nos canais e vacâncias, tais como, água-marinha (Fe^{2+} e Fe^{3+}), berilo vermelho (bixbita) (Mn^{3+}), esmeralda (Cr^{3+} e/ou V^{3+}), heliodoro (Fe^{3+}) e morganita (Mn^{2+}). As *impurezas*, responsáveis ou não pela cor, normalmente estão presentes em quantidades variáveis e, quanto ao seu conteúdo, são denominadas de elementos maiores, menores e traço. Os **elementos maiores** são, por definição, aqueles com concentrações acima de 1,0% em peso, ao passo que **elementos menores** são aqueles entre 0,1 e 1,0% (Caravaca 1999). Abaixo de 0,1%, entra-se no domínio dos **elementos-traço** (Rollinson 1993), sendo que a concentração desses elementos é preferencialmente expressa em termos de ppm. Além disto, elementos de teor menor em certas amostras podem atingir proporções de elementos maiores em outras e vice-versa.

A Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (*INAA – Instrumental Neutron Activation Analysis*) tem sido reconhecida como uma das mais importantes ferramentas analíticas na determinação de elementos maiores, menores e traço de *sistemas geológicos* (IAEA 1987, 1990). Esta técnica vem sendo largamente utilizada em todo o mundo, tendo a maioria dos trabalhos caráter interdisciplinar (IAEA 1990). A *INAA* é uma técnica analítica nuclear sensível para executar a análise multielementar qualitativa e quantitativa de elementos maiores, menores e em teores de traço. Por causa de sua exatidão e sensibilidade para detecção e determinação de um grande número elementos químicos em concentrações da ordem de ppm ou ppb, a *INAA* é reconhecida como uma das mais importantes ferramentas analíticas para certificação, calibração e intercomparação de amostras contendo elementos-traço (Niedergesäß 2004). A técnica de ativação neutrônica vem alcançando grande aplicabilidade, pois apresenta muitas vantagens em relação aos outros métodos analíticos (IAEA 1987, 1990; Ehmann & Vance 1991), dentre as quais se destacam:

- excelente sensibilidade para um grande número de elementos. A sensibilidade depende de muitos parâmetros experimentais que podem ser ajustados, bem como de parâmetros nucleares e do fluxo de nêutrons no reator. Devido a grande sensibilidade, pequenas quantidades de amostra são necessárias; em alguns são suficientes poucos miligramas. Isto é uma grande vantagem em análises de pequenas quantidades de amostras ou de amostras valiosas;
- grande número de elementos analisáveis. Cerca de 70% dos elementos químicos naturais têm propriedades nucleares adequadas para a ativação neutrônica;
- capacidade de análise multi-elementar. A irradiação da amostra e a espectroscopia gama são processos inerentemente multi-isotópicos; sendo assim é possível determinar cerca de 50 elementos simultaneamente. As amostras podem ser sólidas, líquidas, suspensões, pastas ou gases, uma vez que a reação nuclear (n, γ) independe do estado físico da matriz;
- baixa ocorrência de interferências. Por ser possível diversas combinações de tempo de irradiação, decaimento e contagem, bem como seleção de diferentes energias gama para contagem e separações radioquímica e/ou química, antes e após a irradiação, esta técnica geralmente é menos sujeita as interferências que as convencionais;
- impossibilidade de contaminação após a irradiação. A presença de impurezas após a irradiação no decorrer das manipulações por reagentes não afetam os resultados, pois, uma vez irradiada a amostra os seus componentes estão nuclearmente marcados;
- seletividade. Devido principalmente às propriedades nucleares diferentes para elementos com propriedades químicas semelhantes, existem elementos difíceis de serem analisados por técnicas analíticas convencionais, mas que são relativamente fáceis por ativação neutrônica, destacam-se as terras raras, os metais preciosos e alguns tóxicos, como o antimônio e arsênio e
- método não destrutivo. A amostra não é visualmente e quimicamente alterada. Entretanto irradiações longas de alguns materiais, podem alterar a natureza química e a aparência da amostra, que poderão

ser reaproveitadas, desde que o tempo de decaimento conveniente para que os radionuclídeos tenham atividades exigidas pela radioproteção seja respeitado.

Washington (2003) acrescenta mais três vantagens para a técnica de *INAA*:

- elevadas exatidão e precisão. Sb, Cs, La, Sm, Eu, Tb, Lu, Ta, Au e Ir, em níveis subppm (ppb, ppt), podem ser determinados com precisão de 10% ou melhor. Para Na, Sc, Fe, Co, La e Eu a precisão pode chegar a um desvio padrão de 1% e melhor que 3% para Ce, Yb e Hf;
- contaminações insignificantes na preparação e condicionamento das amostras. Entretanto, amostras moídas em recipientes que contém carbureto de tungstênio, ficam seriamente contaminadas com W, Co e Ta e
- efeitos mínimos de interferência da matriz. A maioria das amostras possui isótopos susceptíveis para a ativação neutrônica, assim os efeitos de interferência da matriz são insignificantes, ou podem ser controlados. Há algumas exceções. Exemplo, a determinação dos elementos-traço em amostras contendo concentrações elevadas de B, Cd e Gd ou de elementos terras raras (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb e Lu). A presença desses elementos pode interferir seriamente nos resultados, isto se deve a alta probabilidade de captura de nêutrons térmicos por um dado isótopo desses elementos que absorvem uma fração significativa do fluxo de nêutrons. Como conseqüência, as concentrações dos elementos apresentam valores inferiores aos reais. O estudo das interferências nos procedimentos de análises por ativação neutrônica se faz importante com o intuito de minimizar os erros decorrentes de procedimentos de preparação e amostragem, irradiação, contagem e detecção.

Todas as técnicas analíticas possuem suas limitações. No caso específico da *INAA*, as limitações ou desvantagens a serem consideradas são:

- a necessidade de um reator nuclear ou de uma fonte de nêutrons com fluxo constante, e todos os protocolos e regulamentos legais necessários à garantia da segurança e radioproteção;
- a técnica não permite determinar o estado de oxidação dos elementos (IAEA 1990);
- alguns elementos de interesse não podem ser determinados ou são determinados sem precisão. Dependendo das condições de irradiação e detector gama, por exemplo, os elementos P, Ge, Y, Nb, Pr, Gd, Er e Pb não podem ser determinados, enquanto Mo e Hg só são analisados quando ocorrem em concentrações muito mais elevadas do que é típico em rochas comuns (Washington 2003) e
- técnica requer um tempo significativo. Os resultados de uma análise completa não são imediatos, pois certos radionuclídeos de meia-vida longa e/ou de alta atividade necessitam prazos maiores que um mês, exigindo um tempo para o decaimento de outros radionuclídeos, de modo que não causem interferência (De Corte 1986), porque os isótopos radioativos têm tempos de meia-vida diferentes.

Com base no tempo de meia-vida, os radionuclídeos podem ser classificados em três categorias: **nuclídeos de meia-vida curta** (tempo da meia-vida menor que um segundo até algumas horas), **nuclídeos de meia-vida média** (tempo da meia-vida de ± 10 horas até alguns dias) e **nuclídeos de meia-vida longa** (tempo da meia-vida de meses ou mesmo anos). Quando se quer medir os

radionuclídeos de meia-vida longa, é necessário esperar algumas semanas para que os radionuclídeos com tempos de meia-vida curta e média possam decair de modo que não causem interferência, e seus limites de detecção tornem-se melhores (Delft 2002). Tipicamente numa análise completa, da preparação inicial das amostras até obter os resultados finais, gasta-se aproximadamente de quatro a oito semanas. Para muitos elementos, os dados “preliminares” estão disponíveis após duas ou três semanas (Washington 2003).

A análise por ativação neutrônica consiste na produção de radionuclídeos artificiais a partir de elementos estáveis por meio da irradiação da amostra sob um fluxo de nêutrons, em um reator nuclear, e posterior medida da atividade induzida mediante a detecção das radiações emitidas pelos radionuclídeos formados. Trata-se de uma reação nuclear na qual um nêutron choca-se com um núcleo atômico por meio de uma colisão ou choque inelástico, o que não significa que vai ocorrer a reação nuclear de captura, formando um isótopo radioativo.

Na ativação neutrônica, os isótopos estáveis são convertidos em isótopos radioativos, que podem decair com meias-vidas que variam de alguns segundos até anos. No processo de decaimento, eles emitem diferentes tipos de radiação eletromagnética, entre as quais a radiação gama. Os raios gama emitidos, denominados de raios gama de decaimento, possuem energias que são características de cada radionuclídeo. Assim, quando detectados por espectroscopia gama, podem ser utilizados para identificar o elemento correspondente. A área do pico no espectro fornece informações sobre a quantidade deste elemento presente naquela amostra.

Existem elementos que são determinados por ativação neutrônica indiretamente, por exemplo o tório. Por intermédio da reação (n, γ), o ^{232}Th (abundância isotópica 100% e secção de choque 7,3 barns), produz o ^{233}Th , meia-vida de 22,4min. Este por decaimento β origina o ^{233}Pa (protactínio), meia-vida de 27 dias cujas principais energias são: 299,5 (15%); 311,8 (100%); 340,3 (4%); 375,2; 398,2; 415,6keV. A atividade do tório é medida a partir do pico de 311,8 keV. Existe uma relação direta entre a atividade e a massa do elemento e isto é a base da técnica. Então é medido ^{233}Pa que foi originado do tório, assim a atividade do Pa é uma medida direta do teor de Th na amostra. Analogamente, são realizadas as determinações para outros elementos, tais como, Mo (^{99m}Tc , tecnécio), U (^{239}Np , netúnio), Fe (^{54}Mn) e Ni (^{58}Co).

A quantificação se baseia na determinação de fatores de proporcionalidade, obtidos a partir da medida da atividade da amostra e do padrão, ou seja, área do pico no espectro gama. Basicamente, dois métodos de padronização são utilizados: **método relativo** e o **método paramétrico**. As amostras e padrões são irradiados simultaneamente, isto é, nas mesmas condições. A concentração dos elementos de interesse é calculada por intermédio da comparação da medida da atividade da amostra e do padrão cuja concentrações são conhecidas. No método relativo, para cada radionuclídeo a ser analisado deverá ser utilizado um padrão. Alguns laboratórios utilizam materiais de referência

certificados como padrões. O método paramétrico, também denominado absoluto, se baseia na comparação de um mesmo padrão para análise de todos os radionuclídeos da amostra. Os parâmetros nucleares de cada radionuclídeo e do padrão devem ser considerados na análise quantitativa das amostras.

A análise por ativação neutrônica instrumental não necessita de nenhum pré-tratamento ou transformação química das amostras (Niedergesäß 2004) e tem a capacidade de analisar matrizes no estado sólido, líquido e gasoso. Até 50 elementos podem ser determinados simultaneamente, empregando duas ou três radiações adequadas, uma de minutos e outra cujo tempo de irradiação varia de horas até poucos dias. A sensibilidade depende de muitos parâmetros experimentais, nucleares e do fluxo de nêutrons no reator, que podem ser ajustados. Assim, são possíveis diversas combinações de tempo de irradiação, decaimento e contagem e geometria de contagem. Neste contexto o limite de detecção alcançado está vinculado a massa da amostra, a metodologia de irradiação e contagem e as características do reator utilizado. Devido a grande sensibilidade, pequenas quantidades de amostra são necessárias; em alguns são suficientes poucos miligramas. Isto é uma grande vantagem em análises de pequenas quantidades de amostras ou de amostras raras e valiosas.

A investigação de 30 elementos maiores, menores e elementos-traço em variedades de berilo foi realizada por intermédio da técnica nuclear de ativação com nêutrons, seguida da espectroscopia gama (Polli *et al.* 2006). As análises foram realizadas no Laboratório *Pierre Süe* (LPS), *Centre d'Etude de Saclay*, França, sob a supervisão do Grupo de Ciência e da Terra. A metodologia adotada para as irradiações tomou como base as experiências do Grupo de Ciência e da Terra, em análise por ativação neutrônica de materiais geológicos. No Laboratório *Pierre Süe* a ativação neutrônica é realizada nos reatores de pesquisa *ORPHEE* e *OSIRIS*, que operam sob um fluxo de nêutrons de 10^{13} nêutrons/cm²s e 10^{14} nêutrons/cm²s, respectivamente.

Preparação e Condicionamento das Amostras

A seleção e preparação inicial das amostras foram realizadas no Laboratório de Gemologia do Departamento de Geologia (DEGEO) da Escola de Minas da UFOP. Foram selecionadas 24 amostras representativas das variedades água-marinha azul (10), água-marinha azul *Maxixe* (01), água-marinha verde (05), heliodoro (04), goshenita (02) e morganita (02). Em termos de procedência, os fragmentos de berilo foram coletados em depósitos localizados em Quixeramobim (CE), Águas Vermelhas (MG), Padre Paraíso (MG), Santa Maria de Itabira (MG), região Nordeste de Minas Gerais, Cubati (PB), Junco do Seridó (PB), Malta (PB), Nova Palmeira (PB), Santa Luzia (PB), São Vicente do Seridó (PB), Taperoá (PB) e Equador (RN).

A preparação e condicionamento das amostras foram realizados no Laboratório *Pierre Süe* (LPS). Inicialmente as amostras de berilo foram lavadas com solução de ácido nítrico e ácido sulfúrico, na qual foi gotejado peróxido de hidrogênio. Posteriormente foram lavadas com uma

solução diluída de NH_4OH e ainda, com uma mistura de álcool, acetona e água destilada. Após lavagem as amostras foram investigadas ao microscópio óptico com o objetivo de verificar a eventual presença de minerais inclusos e nenhum deles foi detectado. Em seguida foram pulverizadas em uma granulometria de aproximadamente 100 *mesh*, utilizando-se *gral* de ágata. Moagem em recipientes que contém carbureto de tungstênio não foram utilizadas, evitando as possibilidades de contaminação com W, Co e Ta.

Posteriormente, as amostras de berilo e materiais de referência certificados, seguindo os procedimentos adotados pelo Laboratório *Pierre Süe* (LPS), foram pesadas com uma massa de aproximadamente 150mg, embaladas em folhas de alumínio e acondicionadas em recipiente de cádmio, apropriado para irradiações com nêutrons epitérmicos.

Irradiação das Amostras

As irradiações foram realizadas no Laboratório *Pierre Sue* (*Centre d'Etude de Saclay*, França) em um Reator *Osiris*, sob um fluxo de nêutron epitérmico de $1,1 \times 10^{13}$ nêutrons. $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ por um período de 8 horas (Polli *et al.* 2006). Os procedimentos de irradiação, medida dos espectros gama, limites de detecção adotados estão descritos na literatura (Joron *et al.* 1997, Maghraoui *et al.* 1999). Após um tempo de decaimento de uma semana, amostras e materiais de referência certificados foram transferidos para tubos de plásticos apropriados. Em seguida, foram realizadas duas seqüências de contagem. A primeira (radionuclídeos de meia vida média), após uma semana de decaimento, cujo tempo de contagem foi de ~3.000 segundos (~50min), permite a determinação do ^{140}La , ^{153}Sm , ^{239}Np , $^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{24}Na , ^{76}As , ^{82}Br , ^{187}W e ^{198}Au . A segunda (radionuclídeos de meia vida longa), após um mês de decaimento, por um tempo de contagem de ~30.000 segundos (~08h e 20min) permite a determinação do ^{46}Sc , ^{54}Mn , ^{58}Co , ^{60}Co , ^{51}Cr , ^{65}Zn , ^{85}Sr , ^{86}Rb , ^{95}Zr , ^{110}Ag , ^{124}Sb , ^{134}Cs , ^{131}Ba , ^{141}Ce , ^{147}Nd , ^{152}Eu , ^{160}Tb , ^{169}Yb , ^{181}Hf , ^{182}Ta , ^{192}Ir e ^{233}Pa .

Os espectros gama foram medidos em um detector *HP Ge Canberra*, com uma eficiência relativa em torno de 15% e resolução entre 1,70 e 1,95 para a energia de 1332 keV do ^{60}Co , acoplado a microcomputador por eletrônica apropriada. A determinação das áreas de cada pico foi realizada usando um programa computacional de deconvolução espectral desenvolvido pelo Grupo de Ciência e da Terra do Laboratório *Pierre Süe*.

As análises foram acompanhadas por materiais de referência certificados, visando à garantia da qualidade das análises e monitorar o fluxo de nêutrons. No Laboratório *Pierre Sue* são utilizados para validação dos resultados analíticos de materiais geológicos os padrões geoquímicos internacionais *GXR-4* (*United States Geological Survey – USGS*), *GXR-5* (*USGS*), *Soil-7* (*International Atomic Energy Agency – IAEA*), *BE-N* (*Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques – CPRG, Nancy, França*) e *AC-E* (*CRPG*). O padrão geoquímico *GS-N* (*CRPG*) é rotineiramente usado para monitorar o fluxo de nêutrons.

A Tabela 4.4 contém alguns parâmetros nucleares e uma estimativa do limite de detecção dos principais elementos normalmente analisados. Os limites de detecção correspondem a um valor mínimo aproximado, requerido para ser detectado, nas condições de irradiação e operação do Reator OSIRIS (Joron *et al.* 1997) do Laboratório *Pierre Süe* (LPS), onde as análises foram realizadas.

Tabela 4.4 – Parâmetros de aquisição e limites de detecção para os elementos analisados por INAA nas condições do Reator OSIRIS, do Laboratório *Pierre Süe* (LPS) do Commissariado de Energia Atômica (CEA), Saclay, França (Joron *et al.* 1997).

Elemento	Isótopo	t _{1/2}	E _γ (keV)	Limite de detecção (μg/g)		
				t _d = 8 d t _c = 3.000 s	t _d = 30 d t _c = 40.000 s	
Ag	prata	^{110m} Ag	250,4 d	657,7	–	5,8 ppb
As	arsênio	⁷⁶ As	26,3 h	559,1	0,02 ppm	–
Au	ouro	¹⁹⁸ Au	2,69 d	411,8	0,12 ppb	–
Ba	bário	¹³¹ Ba	11,8 d	496,3	–	0,6 ppm
Br	bromo	⁸² Br	35,4 d	776,5	0,02 ppm	–
Ce	cério	¹⁴¹ Ce	32,3 d	145,4	–	0,11 ppm
Co	cobalto	⁶⁰ Co	5,26 a	1332,5	–	3,9 ppb
Cr	cromo	⁵¹ Cr	27,8 d	320,1	–	0,4 ppm
Cs	césio	¹³⁴ Cs	2,046 a	795,8	–	1,6 ppb
Eu	europio	¹⁵² Eu	12,7 a	1407,9	–	5,9 ppb
Fe	ferro	⁵⁴ Mn	312,5 d	834,8	–	5 ppm
Hf	háfnio	¹⁸¹ Hf	42,5 d	482,2	–	7,2 ppb
La	lantânio	¹⁴⁰ La	40,3 h	1596,2	0,02 ppm	–
Mo	molibdênio	^{98m} Tc	67,0 h	140,4	0,06 ppm	–
Na	sódio	²⁴ Na	15,03 h	1368,6	14 ppm	–
Nd	neodímio	¹⁴⁷ Nd	11,06 d	531,0	–	0,9 ppm
Ni	níquel	⁵⁸ Co	71,3 d	810,6	–	0,09 ppm
Rb	rubídio	⁸⁶ Rb	18,6 d	1076,8	–	0,07 ppm
Sb	antimônio	¹²⁴ Sb	60,2 d	1691,0	–	0,9 ppb
Sc	escândio	⁴⁶ Sc	83,9 d	889,4	–	2,4 ppb
Sm	samário	¹⁵³ Sm	46,8 h	103,2	1,8 ppb	–
Sr	estrôncio	⁸⁵ Sr	64,5 d	514,0	–	0,8 ppm
Ta	tântalo	¹⁸² Ta	115 d	1221,3	–	0,5 ppb
Tb	térbio	¹⁶⁰ Tb	72,1 d	879,3	–	0,7 ppb
Th	tório	²³³ Pa	27,4 d	311,8	–	1,7 ppb
U	urânio	²³⁹ Np	2,35 d	277,6	6,9 ppb	–
W	tungstênio	¹⁸⁷ W	24 h	460	0,05 ppm	–
Yb	itérbio	¹⁶⁹ Yb	31,8 d	177,0	–	6,8 ppb
Zn	zinco	⁶⁵ Zn	243,8 d	1115,5	–	0,27 ppm
Zr	zircônio	⁹⁵ Zr	64,4 d	756,7	–	1,5 ppm

T_{1/2} = meia vida do radioisótopo (s = segundos; h = horas; d = dias; a = anos).

t_d = tempo de decaimento ou tempo de espera.

E_γ = energia gama característica.

t_c = tempo de contagem.

m = metaestável.

– = para estatísticas de contagens abaixo do limite de detecção.

4.10 – RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Com a evolução da tecnologia para a produção ou análise de novos materiais foi necessário desenvolver novas técnicas para análise estrutural e atômica desses compostos (Castrillon *et al.* 1999). Dentre elas, a Ressonância Magnética Nuclear (RMN), um método de análise química não destrutivo e fundamentado nas propriedades magnéticas naturais dos núcleos atômicos (Crespo *et al.* 1999).

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (*NMR – Nuclear Magnetic Resonance*) é reconhecidamente a técnica mais importante para a investigação em nível molecular, permitindo obter informação estrutural e dinâmica para qualquer estado da matéria. Em particular é um método decisivo na determinação de estruturas tridimensionais de moléculas no estado líquido, ocupando um lugar de destaque no campo da análise qualitativa e quantitativa, de um modo não evasivo e não destrutivo (Gil 2004). É importante lembrar que, com RMN, é possível realizar experimentos ou medidas no núcleo dos átomos, não nos elétrons (Sheffield 2004a).

O núcleo de certos elementos e isótopos comportam-se como se fossem ímãs girando em torno de um eixo. Quando os núcleos são colocados em um campo magnético, o nível mais baixo de energia poderá conter ligeiramente mais núcleos que o nível mais alto (Rocha 2000). Assim, é possível excitar estes núcleos do nível mais alto utilizando radiação eletromagnética, cuja frequência da radiação necessária, é determinada pela diferença de energia entre os níveis energéticos (Sheffield 2004a). Ou seja, quando se coloca, por exemplo, um composto contendo átomos de hidrogênio comum (^1H) num campo magnético muito forte e, simultaneamente, se irradia o composto com energia eletromagnética, os núcleos podem absorver energia num processo denominado *Ressonância Magnética* (Rocha 2000).

A radiação utilizada no espectrômetro de RMN é a radiofrequência (**rf**), de comprimento de onda altíssimo (da ordem de metros) e baixa energia (da ordem de 10^{-6} kcal/mol). A absorção dessa radiação pelos núcleos atômicos é quantificada e produz um espectro característico. Essa absorção não ocorre a menos que a frequência da radiação e a intensidade do campo magnético tenham valores bem definidos (Rocha 2000). Os espectrômetros permitem aos químicos medir a absorção de energia pelos núcleos de ^1H e de outros elementos.

Os aparelhos de RMN^1H em geral utilizam ímãs supercondutores com campos magnéticos muito intensos e pulsos curtos de radiação de radiofrequência, que provocam a absorção de energia pelos núcleos de ^1H , todos ao mesmo tempo, e ocorre ressonância. A excitação dos núcleos provoca um fluxo de pequena corrente elétrica numa bobina receptora que envolve a amostra. O instrumento então amplifica a corrente, exhibe o sinal (um pico ou uma série de picos) no computador, que então efetua a medição dos sinais e depois um cálculo matemático (transformada de *Fourier*), exibindo um espectro legível (Rocha 2000).

O núcleo do hidrogênio comum tem número quântico *spin* (**S**) igual $\frac{1}{2}$ e pode assumir os dois estados $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$. Isto significa que o núcleo de ^1H possui dois momentos magnéticos. Elementos

como ^{12}C , ^{16}O e ^{32}S não têm *spin* ($\Delta S = 0$) e, por isso, não dão espectros de RMN. Como o próton tem carga elétrica, a sua rotação gera um pequeno momento magnético, cuja direção coincide com a do eixo do *spin*. Este pequeno momento magnético confere ao próton em rotação as propriedades de uma pequena barra magnetizada.

Quando um composto contendo hidrogênio é colocado num campo magnético externo, os prótons só podem assumir uma das duas orientações possíveis em relação a este campo. O próton quando está alinhado a favor do campo magnético tem energia mais baixa que a do alinhamento contrário ao campo. Sem campo magnético não há diferença de energia entre os prótons e, como a diferença de energia gerada pelo campo externo aplicado depende da intensidade desse campo, é necessária certa quantidade de energia para fazer o próton passar do estado de energia mais baixa para o de maior energia (Rocha 2000). No espectrômetro de RMN ^1H esta energia é proporcionada pela radiação eletromagnética utilizada (radiofrequência) e quando ocorre à absorção diz-se que os núcleos estão em ressonância com a radiação.

A primeira característica a realçar no espectro de RMN ^1H é a relação entre o número de sinais no espectro e o número de tipos diferentes de átomos de hidrogênio no composto. O que é importante na análise de um sinal no espectro não é a sua altura, mas a sua área subentendida pelo pico. Estas áreas, quando medidas com exatidão, estão entre si na mesma razão que o número de átomos de hidrogênio que provocam cada sinal. Os espectrômetros medem automaticamente estas áreas e plotam curvas denominadas *curvas integrais*, correspondentes a cada sinal. As alturas das curvas integrais são proporcionais às áreas subentendidas pelos sinais. A resolução e nitidez dos espectros de RMN dependem da intensidade do campo magnético utilizado. Assim, nos aparelhos que utilizam um campo magnético de 7,07 tesla, a diferença de energia corresponde à radiação eletromagnética de 300 MHz. Há instrumentos mais modernos que operam frequências de 600 e até 800 MHz (Rocha 2000).

Os detalhes estereoquímicos da incorporação de íons alcalis na estrutura do berilo utilizando espectroscopia multi-nuclear *MAS NMR*, foram investigados por Sherriff *et al.* (1991a) nas determinações de lítio em amostras de pegmatitos graníticos de Manitoba. As amostras de berilo com um alto conteúdo de lítio geraram espectros com dois picos: um pico intenso e estreito e outro de baixa intensidade. A diferença entre as intensidades relativas dos dois picos poderiam sugerir ambientes diferentes: canal, coordenação tetraédrica, ou lítio em solução nos fluidos de inclusões. A última possibilidade foi excluída, porque nenhum sinal foi observado em um espectro estático de ^7Li . Possivelmente, o pico de ^7Li é devido ao lítio de canais, e o outro ao lítio substituindo berílio em coordenação tetraédrica. Coordenado tetraedricamente o lítio poderia ser mais aceito que o lítio no canal, portanto, o pico mais intenso foi atribuído ao lítio de canal, e o fraco ao lítio substituindo berílio em coordenação tetraédrica. As intensidades relativas dos dois picos não são proporcionais às quantidades estimadas de lítio (das análises químicas) de cada localização. Isto poderia ser devido às diferentes taxas de relaxação da rede de *spin*. O lítio de canal poderia ter mais liberdade de movimento

rotacional e, portanto, um mecanismo mais eficiente de relaxação dipolar que o lítio na posição tetraédrica, isto é, poderia realçar os picos ${}^6\text{Li}$ e ${}^7\text{Li}$ do canal.

Amostra com baixo teor em álcalis não gerou sinal de ${}^6\text{Li}$ mas um fraco espectro de ${}^7\text{Li}$, com um pico largo com muitos “ruídos” laterais. O sinal poderia ser devido às pequenas quantidades de lítio na variedade de ambientes, possivelmente ao longo da superfície de microcristais ou associados a defeitos estruturais, assim como em inclusões fluidas. Igualmente ao ${}^{23}\text{Na}$, estes picos menores desaparecem na linha base quando um pico intenso é registrado no espectro (Sherriff *et al.* 1991a).

Preparação das Amostras

Com o objetivo de determinar as concentrações de hidrogênio e lítio em berilo, inicialmente, foram selecionadas 16 amostras das variedades água-marinha (azul e verde), heliodoro (amarelo e amarelo-ouro), goshenita e morganita, provenientes dos depósitos de Duas Barras (Águas Vermelhas, MG), Padre Paraíso (MG), Santa Maria de Itabira (MG), Junco do Seridó (PB) e Equador (RN).

Após a caracterização macroscópica das amostras e obedecendo as normas para esse tipo de análise, as amostras foram cortadas e facetadas em forma de prismas, com dimensões aproximadas de 9mm de diâmetro e 12mm de comprimento segundo o eixo c do cristal. Foi utilizado serra circular diamantada para gemas e discos para lapidação de gemas, disponíveis no Laboratório de Gemologia do Departamento de Geologia (DEGEO) da Escola de Minas da UFOP. O polimento das facetas dos prismas foi realizado no Laboratório de Laminação e Seção Polida do DEGEO, utilizando o mesmo procedimento da preparação de amostras para as análises termodilatométricas (TDA), página 40.

Para estudar o comportamento da quantidade de hidrogênio das variedades água-marinha verde e goshenita, antes e depois do tratamento térmico, foram utilizadas as mesmas amostras preparadas para a densitometria (densidade relativa), página 44.

Análises

As análises de amostras de berilo por RMN para determinação de hidrogênio em 48 amostras e de lítio em 18, foram realizadas no Departamento de Química da Universidade de *Louvain* (Bélgica). Para essas análises foi utilizado o equipamento *Bruker*, Modelo MSL300, que opera com frequência de 300 MHz. A metodologia adotada tomou como base as experiências do laboratório em análises de RMN de materiais geológicos. O parâmetro mais importante para as análises de H e Li é a largura de impulsão. É preciso que ela seja curta para assegurar uma boa homogeneidade de excitação de radio frequência. Foram utilizados 2 microssegundos para todas as manipulações ou análises e 600 acumulações, com 12 segundos de tempo de espera entre os impulsos, para assegurar uma boa relaxação. Estas foram as condições quantitativas e a calibração foi feita com substâncias puras contendo H (açúcar) ou Li (LiF).

Os espectros de H foram registrados com uma sonda fabricada no próprio laboratório, com o intuito de reduzir o sinal parasita dos prótons, uma vez que nas sondas comerciais existe um grande sinal de próton. O hidrogênio medido é majoritariamente o H da água, porque se observa o sinal típico em “doublet” que é encontrado, por exemplo, nos hidratos.

4.11 – ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Ao longo dos últimos 30 anos, o exótico efeito de ressonância nuclear observado pela primeira vez pelo cientista Rudolph L. Mössbauer (Mössbauer 2000, Jonen 2005) tem evoluído até ser hoje uma técnica espectroscópica perfeitamente estabelecida, chamada de espectroscopia Mössbauer (*MS – Mössbauer Spectroscopy*). A espectroscopia Mössbauer descrita, por exemplo, em Frauenfelder (1962), Wertheim (1964), Danon (1968), Bancroft (1973), Bhide (1973), Vandenberghe (1991), Mössbauer (2000) e Jonen (2005), envolve emissão e absorção ressonante de raios gama pelos núcleos de diversos elementos da tabela periódica, sendo, portanto, uma espectroscopia ‘nuclear’, uma prima da Ressonância Magnética Nuclear (*NMR – Nuclear Magnetic Resonance*).

Para Jonen (2005), a *MS* fornece uma importante ferramenta para o estudo estrutural, químico e magnético da matéria condensada. Essencialmente, o processo ressonante consiste na emissão de radiação γ por um núcleo excitado e na absorção dessa radiação por um outro núcleo idêntico, sem perda de energia pelo recuo dos núcleos, se o emissor ou o absorvedor estiverem incorporados a uma matriz sólida. Para compensar eventuais diferenças de energias ou desdobramentos das linhas devido às interações quadrupolares ou magnéticas dos núcleos, o emissor é colocado em movimento oscilatório longitudinal para que a radiação γ seja emitida com um intervalo de energia modulado a partir do efeito *Doppler*.

As três interações hiperfinas mais importantes são: interação elétrica monopolar, interação elétrica quadrupolar e interação magnética dipolar (Vandenberghe 1991). Essas interações produzem de fato desvios ou deslocamentos e desdobramentos dos níveis nucleares, que são determinados dos espectros pelos assim chamados parâmetros hiperfinos: **desvio isomérico** (δ , **IS**), **desdobramento quadrupolar** (Δ , ΔE_Q , **QS**) ou **desvio quadrupolar** (ϵ , ϵQ) e **campo magnético hiperfino** (H_{hf} , B_{hf} , **H**, **B**), respectivamente. Os dois primeiros são, na realidade, expressos pela diferença de energia.

A partir do espectro Mössbauer pode-se obter quatro parâmetros (Jonen 2005):

- **Fator-f e deslocamento Doppler de 2ª ordem** relacionados com a dinâmica de vibração do reticulado cristalino;
- **Deslocamento isomérico** ou **desvio isomérico** (δ) relacionado com o estado de oxidação dos átomos que compõe a amostra;
- **Desdobramento quadrupolar** (ΔE_Q) relacionado com o potencial eletrostático local dos átomos e
- **Campo magnético** ou **campo hiperfino** (**Hhf**) relacionado com os momentos magnéticos dos átomos envolvidos na ressonância.

O esquema de funcionamento do espectrômetro Mössbauer é bastante simples (Vandenberghe 1991, Jonen 2005). A fonte radioativa é fixada na ponta de um eixo ligado a um transdutor que executa um movimento oscilatório longitudinal. O fóton γ que é emitido pela fonte sofre uma modulação de energia por efeito *Doppler* dado por $E(V) = E(0) (1 + V/c)$, onde V é a velocidade instantânea da fonte e c é a velocidade da luz.

Quando o fóton atinge a amostra contendo o elemento com núcleo idêntico ao emissor, ela pode ser absorvida ou não, dependendo das condições da ressonância. Quando o fóton não é absorvido, o fóton atravessa a amostra e atinge o detector. Quando ela é absorvida, o fóton é reemitido não necessariamente na direção do detector. Assim quando há ressonância, a taxa de contagem de fótons lida pelo detector é sensivelmente menor do que o observado quando a amostra não absorve os fótons. Essa geometria do espectrômetro é conhecida como **geometria de transmissão** e é o mais utilizado na obtenção dos espectros.

Os dois nuclídeos Mössbauer que reúnem as condições mais favoráveis para aplicação rotineira, pelos critérios dos trabalhos publicados, são o ^{57}Fe e o ^{119}Sn , que respondem a 66% e a 15% da utilização, respectivamente (Jonen 2005). O efeito Mössbauer tem sido observado em cerca de 100 transições nucleares de aproximadamente 80 isótopos, distribuídos em mais de 43 elementos. Naturalmente, assim como em muitos outros métodos espectroscópicos, nem todas estas transições são apropriadas para os estudos atuais e cerca de 20 elementos perduram nas aplicações. Entretanto, do ponto de vista prático, o efeito em ^{57}Fe é o mais facilmente obtido e, considerando a importância do elemento ferro para muitos campos da ciência e tecnologia, é óbvio que aproximadamente 80% da espectroscopia Mössbauer é aplicada em materiais que contém ferro (Vandenberghe 1991).

O espectro de um composto puro de Fe pode apresentar uma única linha de ressonância (singleto), duas linhas (dubleto), seis linhas (sexteto magnético, com ou sem uma pequena interação quadrupolar), ou, muito mais raramente, oito linhas (caso de interações magnéticas e quadrupolar de intensidades comparáveis) (Jonen 2005):

- **Espectro de linha única.** Em um material não magnético ($H_{hf} = 0$) e com Interação Quadrupolar (ΔE_Q) nulo (por ter simetria cúbica, por exemplo), não há quebra de degenerescência dos níveis nucleares, mas somente um deslocamento devido aos efeitos combinados de desvio isomérico e do deslocamento *Doppler* de segunda ordem.
- **Estrutura Hiperfina Quadrupolar.** Suponhamos agora que $H_{hf} = 0$ e ΔE_Q seja diferente de zero. No caso de ^{57}Fe , o nível fundamental (*spin* $I = 1/2$) não é afetado, enquanto o primeiro nível excitado ($I = 3/2$) se desdobra em dois níveis.
- **Estrutura Hiperfina Magnética.** Num campo magnético (**Hhf**) e com $\Delta E_Q = 0$, os níveis hiperfinos do ^{57}Fe se desdobram. Cada subnível é associado a um valor do número quântico magnético M . As seis transições são aquelas permitidas pela regra de seleção $|M_e - M_g| = 0$ ou 1.

A espectroscopia Mössbauer é um método que vem ganhando cada vez mais importância nas Geociências, sendo aplicado para o estudo de fases minerais contendo ferro. Trata-se de uma importante ferramenta para o estudo estrutural, químico e magnético de minerais que contém ferro em sua composição. A determinação de parâmetros hiperfinos (desvio isomérico, desdobramento quadrupolar e campo magnético hiperfino) em amostras de rochas, minerais, solos, sedimentos, minérios, etc. no estado sólido (se líquido, congelar) permitem obter (Vandenberghe 1991):

a) principais informações:

- presença de mais de uma fase (contendo ferro obviamente);
- fração de cada fase (as áreas são proporcionais às quantidades das substâncias). As medidas à temperatura ambiente podem conter erros da ordem de 10%;
- estado de oxidação do ferro (por intermédio do valor do desvio isomérico);
- coordenação do átomo de ferro e
- substituição isomórfica (pelas alterações no campo magnético, desdobramento quadrupolar e desvio isomérico).

b) análises quantitativa e qualitativa:

- análise qualitativa (pela comparação entre os parâmetros obtidos);
- análise quantitativa (as áreas são proporcionais às quantidades das substâncias) e
- determinações, por exemplo, do *Fator-f* dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} a temperatura ambiente e a 80K.

Espectroscopia Mössbauer de Berilo

O primeiro estudo criterioso por espectroscopia Mössbauer em uma amostra natural de berilo foi realizado por Price *et al.* (1976), mas nenhum ajuste computacional satisfatório, bem como uma explicação aceitável para o formato dos espectros, foram oferecidos. Alguns outros trabalhos posteriores mostraram espectros similares, mas informações importantes tais como a localização e a distribuição dos íons ferro na estrutura ainda não foram obtidas.

Viana (2002) e Viana *et al.* (2001a,b, 2002a) obtiveram espectros Mössbauer de diferentes amostras de berilo, a temperaturas diversas, e as suas principais conclusões foram que os átomos de Fe^{2+} podiam estar localizados em ambos os sítios, octaédrico e tetraédrico, enquanto os íons Fe^{3+} estavam provavelmente em sítios octaédricos. Concluíram que as cores azul e verde da água-marinha podem ser explicadas pelas proporções relativas de Fe^{3+} , em coordenação octaédrica, e de Fe^{2+} em canais da estrutura do berilo. A incorporação de Fe^{3+} pode causar mudança da cor azul mais escura para azul-clara, conseqüentemente, as amostras de cor azul-escuro têm pouco Fe^{3+} , enquanto que as de cor verde mais intenso têm mais Fe^{3+} octaédrico ou menos Fe^{2+} em canal. Observaram também que a linha da região de baixa velocidade de um dubleto, que é simétrico a 4,2K, alarga-se quando a temperatura aumenta e a 77K atinge uma forma claramente assimétrica. Um efeito de relaxamento foi proposto como a possível causa para este comportamento, porém não foi oferecida uma evidência conclusiva a respeito.

Análises de microsonda eletrônica de 15 amostras de água-marinha azul (Lagoeiro *et al.* 2004), provenientes da região NE de Minas Gerais, revelaram que o conteúdo de álcalis ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) cresce linearmente com o aumento da intensidade do azul. A intensidade azul está também relacionada ao conteúdo de (Fe + Mg). Os resultados das análises de espectroscopia Mössbauer indicaram que Fe^{2+} (aproximadamente 70%) e Fe^{3+} (30%) são os principais íons e eles estão alocados preferencialmente em sítios octaédricos, substituindo íons de Al^{3+} .

Além de espectroscopia Mössbauer, Lagoeiro *et al.* (2004) utilizaram também espectros de absorção óptica correlacionados a bandas espectrais geradas pelas absorções ópticas com a presença de Fe^{2+} em sítios octaédricos (substituindo Al^{3+}), Fe^{2+} presentes em canais, Fe^{3+} em sítios octaédricos (substituindo Al^{3+}), grupo iônico $(\text{CO}_3)^{2-}$ e água estrutural dos tipos I e II. A absorção da luz visível responsável pelas tonalidades de azul é influenciada essencialmente pelas bandas de absorção correspondentes ao Fe^{2+} octaédrico, Fe^{2+} dos canais e grupos $(\text{CO}_3)^{2-}$. Com relação aos íons de Fe em sítios cristalográficos, a absorção óptica auxiliou a identificar Fe^{2+} octaédrico, Fe^{3+} octaédrico e Fe^{2+} em canais e a espectroscopia Mössbauer correlacionada a dupletos para os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} em sítios octaédrico e Fe^{2+} em sítios tetraédricos.

O berilo amarelo e o berilo verde adquirem cor azul, quando submetidos a um processo de aquecimento adequado, e a explicação é que o tratamento térmico proporciona a redução de Fe^{3+} para Fe^{2+} (Goldman *et al.* 1978, Blak *et al.* 1982). Como o Fe^{2+} octaédrico não produz cor intensa na água-marinha, o verde desaparecerá e o azul será melhorado por esta redução (Viana 2002, Viana *et al.* 2001a,b, 2002a). Frequentemente esse tipo de tratamento é utilizado para mudar a cor de verde para azul, para melhorar a cor azul (principalmente se é um azul-esverdeado), ou para produzir berilo azul a partir de berilo amarelo, que geralmente tem um valor mais baixo de mercado.

As mudanças na distribuição dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} e também as causas das cores proporcionadas pelo aquecimento de berilo a altas temperaturas têm recebido pouca atenção na literatura, por isso, a opção pela investigação da estabilidade térmica de amostras de berilo azul, verde e amarelo com relação aos aspectos supracitados. A espectroscopia Mössbauer é a principal técnica utilizada para obter informações que permitem estabelecer os sítios e o número de coordenação deste elemento (se Fe^{2+} e/ou Fe^{3+}), bem como a quantidade e a posição de cada íon na estrutura do berilo.

Os espectros obtidos por Graça (2001), Viana (2002), Viana *et al.* (2001a,b, 2002a), Lagoeiro *et al.* (2004) e Da Costa *et al.* (2006) permitiram interpretar, com maior segurança, as posições e as quantidades relativas dos cromóforos Fe^{2+} e Fe^{3+} na estrutura cristalina do mineral e, conseqüentemente, proporcionaram avanços significativos para o entendimento das causas das cores azul, verde e amarelo do berilo. O trabalho de Da Costa *et al.* (2006) reúne os espectros Mössbauer de água-marinha (azul e verde) deste trabalho e de berilo amarelo da proposta de tese de M. A. Kahwage (Pós-Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais do DEGEO da Escola de Minas da UFOP).

Preparação das Amostras

Com o objetivo de investigar os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} na estrutura do berilo, antes e depois do tratamento térmico, e considerando que a espectroscopia Mössbauer é a técnica que melhor fornece informações a respeito, foram selecionadas 10 amostras representativas das variedades água-marinha azul (AZSM01) e verde (VDSM01), coletadas no garimpo do Jatobá, localizado no município de Santa Maria de Itabira (MG). São pequenos fragmentos provenientes de cristais com boa homogeneidade em termos de diafanidade, tonalidade e intensidade de cor, cuja pureza foi checada por difração de raios X e, em todas as amostras, foi identificada apenas uma fase, berilo.

O tratamento térmico, durante 1 hora, em atmosfera de ar estático e temperaturas, previamente selecionadas, entre 500°C e 1.250°C, foi realizado no forno da Figura 4.2. As cores, os conteúdos de ferro e as temperaturas aplicadas nos tratamentos, encontram-se na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Características das amostras de berilo, antes e depois do tratamento térmico, durante 1 hora em atmosfera de ar estático, utilizadas nos ensaios de espectroscopia Mössbauer.

Amostra	Cor Original	Teor de Fe (ppm) *	Temperatura (°C)	Cor Final
AZSM01		9.000	–	azul
AZSM01-500		–	500	azul
AZSM01-850	azul	–	850	azul
AZSM01-1000		–	1.000	branco
AZSM01-1250		–	1.250	branco
VDSM01		10.400	–	verde
VDSM01-500		–	500	azul
VDSM01-750	verde	–	750	azul
VDSM01-900		–	900	branco
VDSM01-1050		–	1.050	branco

(*) obtido por microsonda eletrônica.

A preparação inicial foi feita no Laboratório de Gemologia do Departamento de Geologia (DEGEO) da Escola de Minas da UFOP. As amostras foram inicialmente fragmentadas e, posteriormente, pulverizadas em *gral* de ágata até alcançarem uma granulometria inferior a 200 *mesh*. Depois foram encaminhadas ao Laboratório de Espectroscopia Mössbauer do Departamento de Química do ICEB/UFOP e ao *Department of Subatomic and Radiation Physics, University of Gent*, Bélgica. A metodologia utilizada foi a mesma de Viana (2002) e Viana *et al.* (2001a,b, 2002a).

Análises

Para o entendimento da cor da água-marinha (azul e verde), mais especificamente investigar a distribuição dos íons cromóforos Fe^{2+} e Fe^{3+} na estrutura cristalina do berilo, foram obtidos espectros Mössbauer em amostras naturais e submetidas a tratamento térmico. Esses espectros proporcionaram um melhor entendimento da variação das propriedades físico-químicas em função de substituições isomórficas dentro da estrutura do cristal, bem como correlacioná-los com os estudos sobre água-marinha (Viana 2002, Viana *et al.* 2001a,b, 2002a,b) e berilo amarelo (Da Costa *et al.* 2006).

As análises foram realizadas com objetivo de investigar a estabilidade térmica de amostras de berilo azul, verde e amarelo com relação às mudanças na distribuição do ferro e, também, nas cores causadas pelo aquecimento do berilo a altas temperaturas. A espectroscopia Mössbauer foi a principal técnica escolhida para obter informações sobre estado de valência, sítios de coordenação, posição e quantidade de cada íon de ferro na estrutura do berilo.

Os espectros Mössbauer (*MS*) foram obtidos a temperatura ambiente e a 500K. Os primeiros, em um espectrômetro do Laboratório de Espectroscopia Mössbauer do Departamento de Química do ICEB/UFOP e, os segundos, no *Department of Subatomic and Radiation Physics, University of Gent*, Bélgica. Os parâmetros analíticos foram os mesmos, isto é, usando-se um monitor de aceleração constante com sinal de referência triangular, 1.024 ou 512 canais e variação de velocidade de -4 a $+4$ mm/s. A velocidade de calibração foi alcançada a partir do *MS* de um α -Fe metálico padrão a temperatura ambiente, e os desvios isoméricos estão relacionadas ao α -Fe (ferro metálico).

Nos casos em que o dubleto está relativamente bem definido, o desdobramento quadrupolar (ΔE_Q) e o desvio isomérico (δ) não foram fixados; o parâmetro de largura e os índices de área fixa (1:1) foram forçados por componentes menores. Na tentativa de explicar a forte assimetria, Viana (2002) e Viana *et al.* (2001a,b, 2002a) utilizaram duas larguras independentes e índices de área ajustáveis para o dubleto Fe^{2+} principal.

Os espectros da amostra azul (AZSM01) original, assim como os da aquecida a $1.000^{\circ}C$, foram ajustados com um modelo independente de distribuições do desdobramento quadrupolar, a fim de explicar a absorção central ampla de Fe^{3+} . Deste modo, foram obtidos ajustes razoáveis ao se reproduzir o *MS* experimental pretendido. O baixo conteúdo de ferro de todas as amostras demandou tempos de contagens extremamente longos, geralmente de uma a duas semanas, a fim de se obter, pelo menos, a visualização dos picos com absorção de aproximadamente de 0,2 a 2%.

4.12 – ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

O termo infravermelho é utilizado para indicar a região do espectro eletromagnético limitada pelo visível no lado de menor comprimento de onda e pelas microondas no lado de maior comprimento de onda (Fritsch & Stockton 1987). Portanto, a radiação infravermelha é uma radiação eletromagnética cujo espectro começa num dos limites do espectro da luz (o vermelho) e se estende até à zona das ondas hertzianas (radar, televisão, rádio) (Ciarte 2005). O infravermelho corresponde ao intervalo do espectro eletromagnético entre $12.800cm^{-1}$ e $10cm^{-1}$ (Sheffield 2004b) ou $13.333cm^{-1}$ (750nm) e $33cm^{-1}$ (303.000nm) (Fritsch & Stockton 1987).

No contexto da Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (*FTIR – Fourier Transform Infrared*), ou simplesmente Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (*Infrared Spectroscopy*), o comprimento de onda (*wavelength*) é expresso em “número de onda”

(*wavenumbers*), que tem a unidade cm^{-1} , isto é, o número de onda é o inverso do comprimento de onda em centímetros (Sheffield 2004b).

A radiação infravermelha não tem energia suficiente para excitar os elétrons e provocar transições eletrônicas (Sheffield 2004b), mas permite que os átomos ou grupos de átomos vibrem com maior rapidez e com maior amplitude em torno das ligações que os unem (Rocha 2000). Nas moléculas, os átomos e os grupos atômicos estão em contínuo movimento, uns em relação aos outros (vibrações moleculares). Quando elas são sujeitas a radiação com energia semelhante à correspondente a essas vibrações (radiação infravermelha), as moléculas podem alterar o seu estado de vibração (excitação), absorvendo a radiação correspondente à diferença de energia entre o estado inicial e o estado excitado. Como não é possível a uma molécula vibrar de qualquer modo, mas apenas de alguns modos, a absorção da radiação ocorre apenas para determinados valores da energia, valores estes que são característicos das moléculas. Assim, por intermédio da comparação dos valores de energia da radiação infravermelha para os quais há absorção, é possível identificar as moléculas ou os tipos de moléculas presentes nas amostras (Ciarte 2005).

A frequência da vibração de estiramento no espectro de infravermelho pode ser relacionada a dois fatores: as massas dos átomos ligados e a rigidez relativa da ligação. Os átomos mais leves vibram com frequências maiores e as ligações triplas vibram com frequências mais altas que as duplas e estas, com frequências mais altas que as simples. Como o espectro de infravermelho tem muitos picos de absorção, a possibilidade de dois compostos terem o mesmo espectro é praticamente inexistente. Por isso, o espectro de infravermelho é a "impressão digital" da molécula. Por outro lado, não é possível desenvolver-se uma técnica de interpretação completa para estes espectros, mas podemos reconhecer a presença de picos de absorção provenientes de vibrações de grupos funcionais característicos. No entanto, somente com um espectro não se pode determinar a estrutura molecular de um composto. O espectro de infravermelho fornece apenas parte das informações, indicando quais os principais grupos funcionais presentes (Rocha 2000).

A absorção na região do infravermelho (IV) resulta de movimentos vibracionais e rotacionais de grupos moleculares e ligações químicas das moléculas. Existem duas vibrações fundamentais: **elongação** ou **distensão** (ν) sobre o eixo que liga dois átomos que pode ser simétrica (ν_1) ou assimétrica (ν_3), e **deformação** (ν_2), que por sua vez, pode ser de cisalhamento ou rotação no plano da molécula (ζ), de balanço ou torção fora do plano da molécula (γ). As vibrações de **deformação** geralmente exigem menos energia do que as de **elongação** ou **distensão** e se encontram em regiões de frequência mais baixa (Guedes 2004).

Para a obtenção do espectro na análise de Espectroscopia de Absorção no Infravermelho ou Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (*FTIR*) a amostra é exposta à radiação na região de infravermelho com comprimentos de onda de 2,5 a 25 μm (Guedes 2004), que absorve ou

transmite parte da energia incidente (CCDM 2004), e a luz transmitida ou refletida é registrada por um espectrômetro (Guedes 2004). O sistema detecta os sinais emitidos (CCDM 2004), computa a porcentagem de luz em cada comprimento de onda (Guedes 2004) e utilizando Transformadas de Fourier (CCDM 2004) produz uma curva de transmitância ou absorvância em função do comprimento de onda ou da frequência da radiação (Guedes 2004).

Uma medida espectroscópica mede a interação entre a matéria e a radiação. Esta interação freqüentemente enfraquece o fluxo de energia quando ele atravessa uma amostra de uma dada espessura. Se a amostra é opaca e o efeito de enfraquecimento da radiação é pronunciado, outros métodos de amostragem, baseados em propriedades refletoras da amostra, tais como, reflexão difusa e reflexão especular, podem ser utilizados (Guedes 2004). Cada substância apresenta um modo particular de interação com o infravermelho, permitindo a sua identificação via análises comparativas com padrões e modos de vibração de grupos químicos característicos (CCDM 2004).

A análise de *FTIR* é uma técnica que utiliza o método do pó e pode ser aplicada para identificação de minerais, determinação do arranjo e simetria dos grupamentos atômicos e moleculares (Graça 2001). É um método utilizado para identificação dos possíveis grupamentos moleculares presentes nas inclusões fluidas e/ou canais de berilo, tais como, H₂O tipo I, H₂O tipo II, CO₂ e CH₄, fornecendo também dados para a determinação dos politipos de berilo (Bello *et al.* 2000).

Estudos teóricos, realizados por Herzberg (1945), indicam que existem três tipos de vibrações fundamentais da molécula H₂O livre, duas delas localizadas na região de comprimentos de onda em torno dos 3 μ e uma nas vizinhanças dos 6 μ (Tabela 4.6).

Tabela 4.6 – Modos normais de vibração da molécula de H₂O livre (Herzberg 1945).

Número de onda	Polarização relativa do eixo molecular de simetria (z)	Tipo de vibração
1.595 cm ⁻¹	paralela (π)	deformação (ν_2)
3.652 cm ⁻¹	paralela (π)	elongação simétrica (ν_1)
3.756 cm ⁻¹	perpendicular (σ)	elongação assimétrica (ν_3)

Além destas vibrações fundamentais, são observadas outras, provenientes de combinações. No infravermelho próximo, elas estão localizadas em 5.337cm⁻¹, 6.874cm⁻¹, 7.252cm⁻¹ e 8.807cm⁻¹, todas com polarização σ relativa ao eixo molecular de simetria. Na região espectral compreendida entre 1.000cm⁻¹ e 4.000cm⁻¹ aparecem as três bandas correspondentes às três vibrações fundamentais da molécula de H₂O. Se a molécula de H₂O estiver orientada no canal, com seu eixo de simetria z paralelo ao eixo *c* do cristal, das três bandas observadas duas terão polarização π e uma σ . Se a molécula de H₂O estiver com seu eixo de simetria z perpendicular ao eixo *c* do cristal, teremos duas σ e uma π (Blak 1979).

Wood & Nassau (1967) identificaram a presença de dois tipos de H₂O nos canais de berilo. Na H₂O tipo I, as moléculas de H₂O têm seu eixo de simetria z perpendicular ao eixo *c* do cristal e as vibrações fundamentais localizadas em 1.542cm⁻¹, 3.555cm⁻¹ e 3.694cm⁻¹. Na H₂O tipo II, o eixo molecular z está paralelo ao eixo *c* do cristal, e a molécula de H₂O geralmente próxima a um íon alcalino. As vibrações fundamentais, neste caso, localizam-se em 1.628cm⁻¹, 3.592cm⁻¹ e 3.655cm⁻¹.

Pode acontecer que as bandas com polarização π venham acompanhadas de duas bandas com polarização σ , distando cada uma aproximadamente 150cm⁻¹. A natureza das bandas de combinação não pode ser determinada diretamente, mas está relacionada com a rotação da molécula de H₂O pura em torno do seu eixo *y* (Wickersheim & Buchanan 1959, Blak 1979). A molécula de CO₂ livre apresenta modos normais de vibração nas posições espectrais relacionadas na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Modos normais de vibração da molécula de CO₂ livre (Blak 1979).

Número de onda	Tipo de vibração
667 cm ⁻¹	deformação (ν_2)
1.337 cm ⁻¹	elongação simétrica (ν_1)
2.349 cm ⁻¹	elongação assimétrica (ν_3)

Preparação das Amostras

Para as análises de Espectroscopia no Infravermelho (*FTIR*) foram selecionadas 27 amostras de berilo no estado bruto representativos das variedades água-marinha azul (6), água-marinha verde (6), goshenita (3), berilo amarelo (3), heliodoro (3) e morganita (6). São pequenos fragmentos provenientes de cristais de berilo com boa homogeneidade em termos de diafaneidade, tonalidade e intensidade de cor. As procedências e as cores das amostras naturais ou antes e depois do tratamento térmico, encontram-se na Tabela 4.8.

A partir das curvas de *TG-DTA* simultâneas foram identificadas às regiões com perdas de massa em amostras de variedades de berilo, ocorridas durante os ensaios termogravimétricos, em 3 amostras de água-marinha azul, 5 de água-marinha verde, 6 de goshenita, 2 de heliodoro e 2 de morganita. Foram analisadas também as faixas de temperatura em que as perdas de massa ocorreram e as possíveis correlações destas com as propriedades físicas e químicas do material.

Sob o ponto de vista óptico, a coloração do berilo pode ser alterada sob temperaturas de 250 a 800°C, como por exemplo, de verde para azul, ou de amarelo para azul e, posteriormente, de azul para incolor. Estas mudanças nas cores são viabilizadas por mecanismos, que de certa forma, já são conhecidos. Já em tratamentos com temperaturas elevadas (>800 e <1100°C) e/ou com tempos de duração não adequados, o berilo torna-se completamente branco, translúcido, com aspecto de cerâmica (porcelana), indicando uma possível *mudança de fase* do material.

Tabela 4.8 – Procedências e cores das amostras de berilo utilizadas nos ensaios de *FTIR*.

Amostra	Procedência	Cor do berilo	Tratamento Térmico		
			Temperatura (°C)	Tempo (h)	Cor Final
AMPP01	Padre Paraíso (MG)	amarelo	–	–	–
AMPP01-1000	Padre Paraíso (MG)	amarelo	1.000	1	branco
AMPP01-1150	Padre Paraíso (MG)	amarelo	1.150	1	branco
AOEQ01	Equador (RN)	amarelo-ouro	–	–	–
AOEQ01-1000	Equador (RN)	amarelo-ouro	1.000	1	branco
AOEQ01-1150	Equador (RN)	amarelo-ouro	1.150	1	branco
AZPP02	Padre Paraíso (MG)	azul	–	–	–
AZPP02-1000	Padre Paraíso (MG)	azul	1.000	1	branco
AZPP02-1250	Padre Paraíso (MG)	azul	1.250	1	branco
AZSM01	Santa Maria de Itabira (MG)	azul	–	–	–
AZSM01-1000	Santa Maria de Itabira (MG)	azul	1.000	1	branco
AZSM01-1250	Santa Maria de Itabira (MG)	azul	1.250	1	branco
INMG01	Região NE de Minas Gerais	incolor	–	–	–
INMG01-1100	Região NE de Minas Gerais	incolor	1.100	1	branco
INMG01-1250	Região NE de Minas Gerais	incolor	1.250	1	branco
RSEQ01	Equador (RN)	rosa	–	–	–
RSEQ01-1100	Equador (RN)	rosa	1.100	1	branco
RSEQ01-1250	Equador (RN)	rosa	1.250	1	branco
RSMG01	Região NE de Minas Gerais	rosa	–	–	–
RSMG01-1100	Região NE de Minas Gerais	rosa	1.100	1	branco
RSMG01-1250	Região NE de Minas Gerais	rosa	1.250	1	branco
VDMG01	Região NE de Minas Gerais	verde	–	–	–
VDMG01-900	Região NE de Minas Gerais	verde	900	1	branco
VDMG01-1050	Região NE de Minas Gerais	verde	1.050	1	branco
VDSM01	Santa Maria de Itabira (MG)	verde	–	–	–
VDSM01-900	Santa Maria de Itabira (MG)	verde	900	1	branco
VDSM01-1050	Santa Maria de Itabira (MG)	verde	1.050	1	branco

Os resultados das interpretações dos ensaios termogravimétricos, termodilatométricos e de tratamentos térmicos foram determinantes para a escolha das temperaturas para o tratamento térmico de amostras para as análises de *FTIR*. De um modo geral, estas temperaturas correspondem àquelas em que ocorreram a perda máxima e após a sua conclusão. O tratamento térmico de 18 amostras foi realizado no forno da Figura 4.2. Os tratamentos tiveram duração de 1 hora, em atmosfera de ar estático e temperaturas variando entre 900°C e 1.250°C, previamente selecionadas com base nos resultados das análises térmicas e ensaios de tratamento térmico.

A preparação final das 27 amostras (9 sem tratamento e 18 submetidas a tratamento térmico) foi realizada no Laboratório de Espectroscopia de Absorção no Infravermelho do Departamento de Química da Universidade de *Louvain*, Bélgica. Os parâmetros analíticos adotados tiveram como base as análises de materiais geológicos realizadas no laboratório e específicos para as variedades de berilo.

Análises

Os espectros de absorção no infravermelho (*FTIR*) foram obtidos em um espectrofotômetro *Bruker*, modelo *IFS22*, pertencente ao Laboratório de Espectroscopia de Absorção em Infravermelho

do Departamento de Química da Universidade de *Louvain*, Bélgica. Os espectros foram obtidos a partir de pó de berilo (200mesh), na região compreendida entre 3.000cm^{-1} e 4.000cm^{-1} , por refletância difusa por intermédio de um acessório tipo *Specac Minidiff*. As unidades são em *Kubelka Munk* (análoga à absorbância para espectros de difusão) e as medidas foram realizadas de acordo com Schmetzer & Kiefert (1990).

As principais vibrações de distensão (estiramento) das moléculas H_2O tipo I e H_2O tipo II ocorrem no intervalo 3.800cm^{-1} a 3.400cm^{-1} do espectro de absorção no infravermelho e, por isto, as análises com o objetivo de identificar e quantificar os dois tipos de moléculas de água presentes na estrutura do berilo foram realizadas visando esta região. Para as demais bandas ($<3.000\text{cm}^{-1}$) que não foram investigadas nas análises, os estudos tiveram como referência os resultados disponíveis em, por exemplo, Correia-Neves *et al.* (1984), Viana (2002), Viana *et al.* (2002b) e De Carvalho (2004).

4.13 – ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ÓPTICA

A cor dos materiais é função de um fenômeno chamado **absorção seletiva da luz**, que pode ser medido por intermédio de um **espectrômetro de absorção óptica**. O esquema básico deste espectrômetro consiste de uma fonte de luz acoplada a um monocromador (um prisma ou rede de difração), um polarizador para medir a absorção na direção dos eixos cristalográficos, um detector (célula fotoelétrica e amplificador) e um registrador (por exemplo, um computador com *software* apropriado). Com a amostra posicionada entre o polarizador e o registrador é realizada a medida da **absorção seletiva**. O equipamento analisa a luz que atravessa a amostra (luz transmitida). O resultado da análise é o espectro de absorção, onde os comprimentos de onda absorvidos pela amostra aparecem como bandas de absorção ou vales de transmissão.

A Espectroscopia de Absorção Óptica (*OAS* – *Optical Absorption Spectroscopy*) permite identificar os estados de valência dos elementos cromóforos, além da determinação dos sítios cristalográficos ocupados por íons metálicos (Rossman 1988), com base na quantificação da absorção, emissão ou reflexão da luz no espectro. É um método efetivo para investigar o local atômico e a estrutura atômica de minerais. Enquanto métodos de difração calculam a média de um volume de alguns/vários milhares de Å^3 na estrutura do mineral, a espectroscopia óptica pode elucidar a estrutura e propriedades eletrônicas de centros poliédricos locais e, desta maneira, produzir um valioso adicional aos métodos de difração. Os espectros de absorção óptica de minerais resultam da interação com radiação eletromagnética em um intervalo de energia de 40.000cm^{-1} a 4.000cm^{-1} , correspondentes ao intervalo de comprimento de onda de 250nm a 2.500nm (Langer *et al.* 1995).

As medidas de absorção óptica, com radiação polarizada ou não, na região do espectro óptico compreendido pelo infravermelho, visível e ultravioleta, permitem um estudo quase completo dos defeitos e impurezas responsáveis pelas diferenças de cores existentes (Blak 1979) entre os vários tipos de variedades de berilo encontradas na natureza. Na região espectral do infravermelho podem ser

identificados grupos moleculares existentes nas amostras. Como a energia incidente no cristal nesse caso é baixa, provoca apenas rotações e vibrações dos átomos como um todo, tanto daqueles pertencentes à rede como das impurezas que estão presentes no cristal. Na região espectral do visível e ultravioleta podem ser observadas excitações eletrônicas, tanto dos íons da rede como das impurezas.

Preparação das Amostras

Para as análises de Espectroscopia de Absorção Óptica foram selecionadas 31 amostras de berilo no estado bruto representativas das variedades água-marinha azul (9), água-marinha verde (8), heliodoro (6) e morganita (8), mas foram analisadas apenas as 16 amostras que apresentavam boa homogeneidade de diafanidade, tonalidade e saturação de cor. As procedências e as cores das amostras naturais, antes e depois do tratamento térmico, encontram-se na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Procedências e cores das amostras de berilo analisadas por Espectroscopia de Absorção Óptica.

Amostra	Procedência	Cor antes do tratamento	Tratamento Térmico		Cor depois do tratamento
			Temperatura (°C)	Tempo (h)	
AOEQ01	Equador (RN)	amarelo-ouro	–	–	–
AOEQ01-600	Equador (RN)	amarelo-ouro	600	1	azul-claro
AONP01	Nova Palmeira (PB)	amarelo-ouro	–	–	–
AONP01-600	Nova Palmeira (PB)	amarelo-ouro	600	1	azul-claro
AOMG01	Região NE de Minas Gerais	amarelo-ouro	–	–	–
AOMG01-600	Região NE de Minas Gerais	amarelo-ouro	600	1	azul
AZJS01	Junco do Seridó (PB)	azul	–	–	–
AZJS01-600	Junco do Seridó (PB)	azul	600	1	azul
AZEQ01	Equador (RN)	azul	–	–	–
AZEQ01-600	Equador (RN)	azul	600	1	azul
RSEQ01	Equador (RN)	rosa-claro	–	–	–
RSEQ01-600	Equador (RN)	rosa-claro	600	1	rosa-claro
RSMG01	Região NE de Minas Gerais	rosa-claro	–	–	–
RSMG01-600	Região NE de Minas Gerais	rosa-claro	600	1	rosa-claro
VDMG01	Região NE de Minas Gerais	verde	–	–	–
VDMG01-600	Região NE de Minas Gerais	verde	600	1	azul

A preparação inicial das amostras foi realizada no Laboratório de Gemologia do Departamento de Geologia (DEGEO) da Escola de Minas da UFOP. Nesta etapa foram retiradas placas dos cristais de berilo, por intermédio de uma serra circular diamantada e aplainamento das faces em discos de mesa de lapidação de gemas, o facetador Rossi produzido pelas Indústrias Rossi. Em seguida, as placas foram levadas ao Laboratório de Laminação e Seção Polida do DEGEO, onde foram desbastadas até atingir 1,5 a 2,0mm de espessura e polidas as duas faces maiores (aproximadamente 1cm x 1cm). Para o polimento foi utilizado o mesmo procedimento da preparação de amostras para as análises termodilatométricas (*TDA*), página 40. O desbaste foi feito na mesma laminadora utilizada para a preparação de amostras para microsonda eletrônica (página 52/53).

Sob o ponto de vista óptico, a coloração do berilo pode ser alterada sob temperaturas de 250 a 800°C, como por exemplo, de verde para azul, ou de amarelo para azul. Estas mudanças nas cores são

viabilizadas por mecanismos, que de certa forma, já são conhecidos. Os resultados das análises térmicas e dos ensaios de tratamentos térmicos foram determinantes para a escolha da temperatura do tratamento térmico de amostras para as análises de Espectroscopia de Absorção Óptica. De um modo geral, a temperatura selecionada corresponde àquela em que ocorreram ou poderiam ocorrer mudanças nas cores das amostras das 4 variedades investigadas.

Para investigar o comportamento dos espectros de absorção óptica de berilo submetido a tratamento térmico, 8 amostras foram tratadas a 600°C, durante 1 hora, em atmosfera de ar estático (Figura 4.2). A preparação final de 16 amostras, 8 sem tratamento e 8 submetidas a tratamento térmico, foi feita no Laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Os procedimentos analíticos foram desenvolvidos tendo como referência os utilizados nas análises de materiais geológicos já realizadas no laboratório e obedeceram a padrões específicos para berilo.

Análises

Os espectros de absorção óptica foram obtidos à temperatura ambiente, em um espectrômetro UV-VIS-NIR do Laboratório de Materiais Cerâmicos da Escola de Engenharia da UFMG. A faixa espectral estudada foi de 200nm (ultravioleta) a 900nm (infravermelho), passando pelo visível (Figura 4.3), utilizando velocidade de varredura média, *slit* de 1nm e intervalo automático (0,5nm).

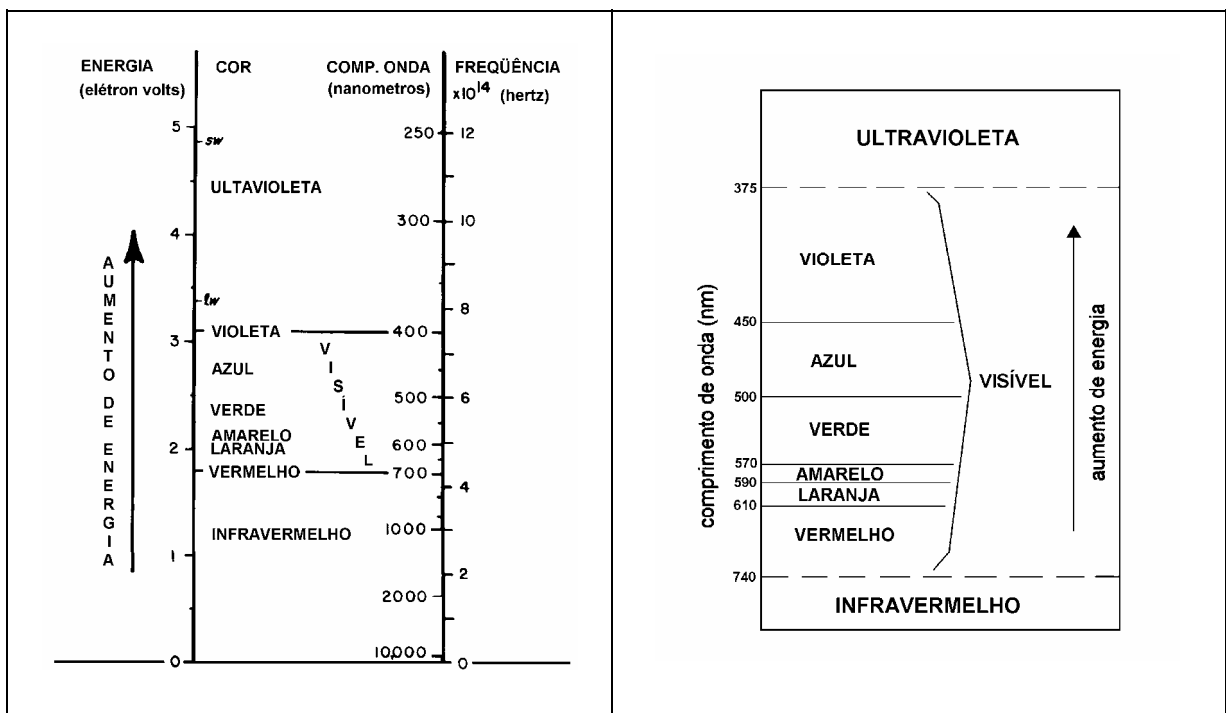


Figura 4.3 – Espectro eletromagnético, segundo Nassau (1983), à esquerda, e Fritsch & Rossman (1987), à direita. Aumentando a temperatura aumenta a energia e diminui o comprimento de onda da luz emitida; onde *sw* é ultravioleta onda-curta (254nm) e *lw* é ultravioleta onda-longa (366nm) (Nassau 1994).

4.14 – TRATAMENTO POR DIFUSÃO OU TERMOQUÍMICO

O tratamento termoquímico ou por difusão consiste em introduzir elementos cromóforos em uma faixa estreita junto à superfície da gema. Altas temperaturas, natureza da atmosfera e tempo de duração do aquecimento são fatores importantes para a difusão no estado sólido. O objetivo é colorir ou modificar a cor do material, produzindo cores, estáveis e duráveis, porque a substância difundida é incorporada à estrutura do mineral-gema. Este tipo de tratamento produz excelentes resultados em topázio incolor (Da Costa *et al.* 2000, Sabioni 2001, Sabioni *et al.* 2003) e safira.

Preparação das Amostras

Todas as etapas de preparação das amostras foram realizadas no Laboratório de Difusão em Materiais do Departamento de Física (DEFIS) do Instituto de Ciências Exatas e Biológicas (ICEB) da UFOP. Inicialmente foram cortadas algumas placas/fatias, com aproximadamente 1cm x 1cm x 1mm, de um cristal da goshenita (INMG01), utilizando o equipamento *ISOMET 1000*, produzido pela *Buehler* (EUA), e serra circular diamantada. É importante ressaltar que este dispositivo permite o corte de placas/fatias na espessura desejada e com as faces perfeitamente paralelas.

Em seguida, foram selecionadas 6 amostras, em cada uma escolhida uma face para ser polida, e realizados os procedimentos de embutimento das amostras, utilizando *Acryfix Powder* da *Struers*. O polimento da face selecionada foi efetuado com um *Sample Preparation System PHOENIX 4000*, fabricado pela *Buehler*, e pastas diamantadas *Diamangeo 6 micra* e *Diamond Suspension 15 micra* (*Buehler Metadi Diamond Suspension*). Posteriormente, as amostras foram colocadas em acetona, retiradas do material de embutimento, lavadas e eliminada toda a umidade existente.

Análises

Os ensaios de tratamento por difusão foram realizados no Laboratório de Difusão em Materiais/DEFIS/ICEB/UFOP. A deposição do material dopante (ferro – *iron granules*, 1-2mm, 99,98%, da *Alfa Aesar – A Johnson Matthey Company*), na superfície de 3 amostras de goshenita, foi feita uma evaporadora *Edwards Auto 306 Turbo* (*Edwards High Vacuum International*) e, o tratamento térmico, no forno da Figura 4.2. Foram executadas 2 tentativas de difusão em atmosfera de ar estático: uma amostra a temperatura de 800°C e 46 horas de tratamento e, duas amostras, a 720°C e duração de 60 horas.

4.15 – ESPECTROMETRIA POR RETROESPALHAMENTO DE RUTHERFORD

A Espectrometria por Retroespalhamento de Rutherford (*RBS – Rutherford Backscattering Spectrometry*) é uma importante ferramenta para a caracterização de películas e de pequenas espessuras próximas à superfície, fornecendo informações sobre a distribuição da composição e a profundidade dos elementos na amostra.

O retroespalhamento de Rutherford é baseado em colisões entre núcleos atômicos e deriva de seu nome Ernest Rutherford, que em 1911 foi o primeiro a apresentar o conceito de que os átomos têm núcleos (Fleming 2000). Envolve medir o número e a energia dos íons após a incidência de um feixe, que ao atingir o alvo, retroespalha e colide com os átomos da região próxima à superfície da amostra. Com esta informação, é possível determinar a massa atômica e as concentrações dos elementos *versus* profundidade abaixo da superfície. A *RBS* é idealmente aplicada para determinar as concentrações de elementos-traço mais pesados que os constituintes maiores do substrato. Sua sensibilidade para massas leves, e para a composição das amostras bem abaixo da superfície, é baixa.

A Análise de Materiais por Feixes Iônicos (*IBA – Ion Beam Analysis*), da qual a *RBS* faz parte, compreende a utilização de uma variedade de técnicas nuclear-espectroscópicas (LAMFI 2006) que permitem detectar elementos de toda a tabela periódica, com limites de detecção variando de frações de por cento até $\mu\text{g/g}$ (ppm). Muitas delas também podem ser utilizadas na determinação de perfil elementar em profundidade. A utilização de feixes de prótons ou alfas com alguns MeV de energia limita a profundidade analisada a algumas dezenas de micrômetros, por isso, estas técnicas são também conhecidas como de caracterização de filmes finos. A implantação iônica, ou a modificação de superfícies por meio de irradiação com feixes iônicos, pode ser considerada uma técnica correlata, pois baseia-se nas mesmas leis físicas que a análise por feixes iônicos e utiliza essencialmente o mesmo instrumental, variando em geral o íon e a dose depositada.

O método de *RBS* é uma técnica de caracterização de materiais em micro eletrônica de grande importância. Com a análise de *RBS* pode ser determinada a composição de filmes finos com boa precisão. Os espectros obtidos são simples de serem interpretados e podem ser discriminados todos os elementos da tabela periódica com exceção do He e H (UNICAMP 2006). O número de eventos do retroespalhamento que ocorrem em um dado elemento na amostra depende de dois fatores: a concentração do elemento e o tamanho efetivo de seus núcleos (Fleming 2000). Dentre as principais, podem ser destacadas as seguintes características da *RBS* (Maryland 2006):

- composição e espessura de películas (com precisão de 1 a 5%);
- perfis de profundidade de elementos até vários micra com a análise de profundidade de 4 a 50nm;
- impurezas de superfície e perfis da profundidade das impurezas no sólido;
- imperfeição de superfícies em alguns casos especiais;
- interdifusão e interação de películas por perfis de profundidade da difusão entre as interfaces;
- alta resolução para pequenas massas de elementos e
- técnica não destrutiva e sem exigência para utilização de amostra padrão.

A *RBS* permite a medida absoluta em átomos/cm² da concentração e perfil em profundidade, com uma sensibilidade de $<10^{-15}$ átomos/cm². Trata-se de um método rápido (10min) e sensível à topografia da camada e interface (LAMFI 2006). A técnica *RBS* tem vantagens e limitações quanto à sua utilização, tais como:

a) principais pontos fortes que podem ser apontados UNICAMP (2006):

- é não destrutiva, apesar dos átomos do feixe ficarem implantados na amostra, que podem gerar centros de recombinação;
- é capaz de medir distribuições de camadas internas do material;
- por meio de técnicas de canalização dos íons do feixe pode-se obter informação cristalográfica e
- possui alta sensibilidade para massas pesadas.

b) desvantagens que a limitam em alguns casos UNICAMP (2006):

- baixa sensibilidade para elementos leves;
- baixa resolução entre massas próximas;
- baixa sensibilidade para pequenas concentrações (abaixo de $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$) e
- informações de natureza química completamente ausentes.

A medida de coeficientes de difusão pode ser feita por intermédio de métodos diretos e indiretos (Sabioni 1996). Nos métodos diretos, a medida do coeficientes de difusão é realizada a partir de uma curva concentração *versus* distância, denominada de perfil de difusão. Nos métodos indiretos, a determinação é feita a partir do estudo de algum fenômeno controlado pela difusão.

Preparação das Amostras

Para determinar os coeficientes de difusão em 2 amostras de um mesmo cristal de goshenita (INMG01), foram consideradas as seguintes etapas experimentais propostas por Sabioni (1996, 1999):

- 1^a) seleção de amostras;
- 2^a) preparação de superfície;
- 3^a) seleção do elemento dopante;
- 4^a) aplicação do elemento dopante;
- 5^a) tratamento térmico de difusão;
- 6^a) análise dos perfis de difusão (*RBS*) e
- 7^a) determinação de coeficientes de difusão.

Análises

Com o objetivo de verificar se houve difusão de ferro nas 2 amostras de goshenita INMG01 tratadas por difusão, foram realizadas análises de *RBS* em um acelerador *Van de Graaff* eletrostático de 4MV, modelo KN 4000, fabricado pela *High Voltage Engineering Corporation* do Laboratório *Van de Graaff* da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio). Para deflexão dos feixes de íons, o equipamento conta com um eletro-ímã analisador de 1,23T (12,3kgauss) com saídas a 45° e 90° e seis tipos de feixes disponíveis (próton, deutério, He⁺, C⁺, N⁺ e N₂⁺), com tensões de aceleração variando entre 200kV e 3,8MV.

5.1. TRATAMENTO TÉRMICO

A comercialização de grande parte do mineral-gema berilo depende de tratamento térmico. Precauções devem ser tomadas com relação à utilização da temperatura e ao tempo de duração do aquecimento, para que as integridades química, estrutural e óptica do berilo sejam preservadas, evitando modificações indesejáveis e irreversíveis. Do ponto de vista óptico, a mudança ou homogeneização da cor pode ser obtida, na maioria das vezes, com tratamentos de até 1 ou 2 horas de duração e temperaturas entre ~ 300 e $\sim 900^{\circ}\text{C}$, dependendo da variedade, depósito ou procedência.

Os ensaios de tratamento térmico, com atmosfera de ar estático, foram realizados em amostras de 5 variedades de berilo com o objetivo de melhorar ou modificar a cor natural e, também, investigar as mudanças de composição e/ou comportamento do material. Foram 280 amostras de berilo amarelo, azul, incolor, rosa e verde, provenientes de 19 depósitos ou procedências diferentes (1 CE, 9 MG, 7 PB, 2 RN), submetidas a análises térmicas ou processos de aquecimento, incluindo 239 a tratamento térmico e 2 a tratamento por difusão.

O tratamento térmico pode proporcionar mudanças macroscópicas, microscópicas, químicas e/ou físicas (ópticas) na amostra (gema). Os ensaios realizados comprovaram isto e, mais ainda, permitiram concluir que além da temperatura adequada, o tempo de duração do tratamento (Figura 5.1.a) é igualmente muito importante (Tabela 5.1). Requer, também, cuidados especiais quanto à taxa ou velocidade do aquecimento, ou à forma como o material vai ser inserido na região mais quente do forno. Grande parte das fraturas é devida à desintegração física do material, ocasionada por choque térmico (Figura 5.1.b) e fraturamento (Figura 5.1.c), principalmente em temperaturas mais altas.

A uniformização das cores azul e rosa bem como as mudanças de cor verde ou esverdeada para azul (Figura 5.1.d), de amarelo para azul (Figura 5.1.e) ou incolor (Figura 5.1.f), de rosa para incolor (Figura 5.1.g), foram obtidas nos 239 tratamentos realizados. Até 800°C ou 900°C , aproximadamente, dependendo da variedade e/ou depósito, as amostras de berilo mantêm as suas composições químicas e propriedades físicas macroscopicamente inalteradas. Mas, a partir de 800°C e/ou com tempo de tratamento prolongado (3, 6 e 15 horas), os tratamentos térmicos realizados com atmosfera de ar estático em amostras de água-marinha (azul e verde), goshenita, heliodoro e morganita, produziram modificações significativas na cor e diafanidade das amostras tratadas, atribuídas a uma possível *transformação de fase* do material, isto é, o berilo torna-se branco leitoso (Tabela 5.2), translúcido, com o aspecto de porcelana (Figura 5.1.h).

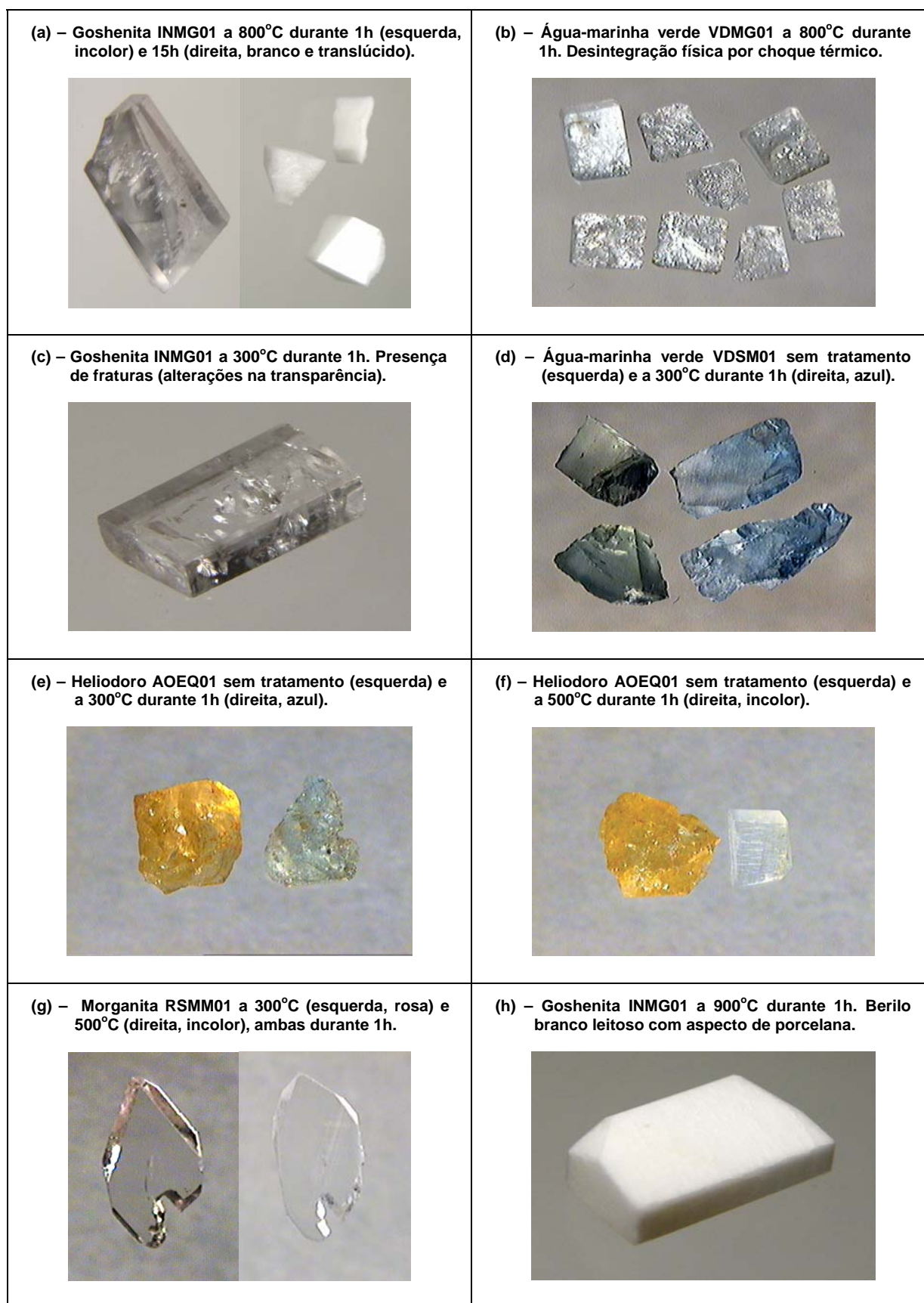


Figura 5.1 – Exemplos de amostras de berilo submetidas a tratamento térmico em atmosfera de ar estático. Tamanhos diferentes, apresentando comprimentos de 0,5cm a 1,7cm.

Tabela 5.1 – Resultados dos tratamentos térmicos obtidos em amostras de 5 variedades de berilo.

Temperatura (°C)	Tempo (h)	Água-marinha azul AZJS01	Água-marinha verde VDMG01	Goshenita INMG01	Heliodoro AONP01	Morganita RSMG01
100	1	azul	verde	incolor	amarelo-ouro	rosa-claro
200	1	azul	verde	incolor	amarelo-ouro	rosa-claro
300	1	azul	verde	incolor	esverdeado	rosa-claro
400	1	azul	azul	incolor	azul	rosa-claro
500	1	azul	azul	incolor	azul	incolor (?)
600	1	azul	azul	incolor	azul	incolor (?)
700	1	azul	azul	incolor	incolor	incolor (?)
800	1	azul	azul	incolor	branco (leitoso)	incolor (?)
900	1	branco (cerâmica)	azul	branco (cerâmica)	branco (leitoso)	branco (cerâmica)
1.000	1	branco (cerâmica)	branco (cerâmica)	branco (cerâmica)	branco (cerâmica)	branco (cerâmica)
800	2	azul	azul	incolor	branco (leitoso)	incolor (?)
800	3	azul (leitoso)	azul	incolor	branco (leitoso)	incolor (?)
800	6	azul (leitoso)	azul	incolor	branco (cerâmica)	incolor (?)
800	15	branco (cerâmica)	azul (leitoso)	branco (cerâmica)	branco (cerâmica)	branco (cerâmica)

Tabela 5.2 – Temperaturas relativas ao início da provável *mudança de fase* em 5 variedades de berilo.

Variedade	Cor	Tratamento Térmico	TG-DTA Simultâneas	TDA
Água-marinha	azul	800 – 850°C	900 – 1.000°C	900°C
Água-marinha	verde	800 – 1.100°C	800 – 1.000°C	>1.100°C
Goshenita	incolor	900°C	900 – 1.000°C	1.000°C
Heliodoro	amarelo-ouro	800 – 900°C	800 – 900°C	n. d.
Morganita	rosa	900°C	900°C	900°C

A influência do tempo de duração do tratamento ficou evidente nas alterações macroscópicas de cor e/ou diafanidade de certas amostras tratadas a 800°C durante 3, 6 e 15 horas (Tabela 5.1). Em amostras de heliodoro e água-marinha azul essas modificações já começaram em tratamentos com 3 horas de duração e efetivadas naqueles de 6 e 15 horas. Amostras de água-marinha verde, goshenita e morganita suportaram tempos maiores e as mudanças ocorreram com tratamentos de 15 horas.

Pelos ensaios de tratamento térmico realizados e os resultados obtidos nas análises físico-químicas, a cor das amostras investigadas de água-marinha, goshenita, heliodoro e morganita são estáveis até a provável *transformação de fase*. Permanecem íntegras, sem modificações indesejáveis, desde que os tempos de duração do tratamento não sejam muito longos (1 ou 2 horas) para prejudicar ou destruir os efeitos benéficos proporcionados pela ação da temperatura.

5.2. ANÁLISE TERMODILATOMÉTRICA

As análises termodilatométricas (TDA) foram realizadas entre a temperatura ambiente (20°C a 28°C) e 1.000°C ou 1.100°C (Figura 5.2). Até 900°C (água-marinha azul e morganita), 1.000°C (goshenita) e 1.100°C (água-marinha verde), a variação da expansão térmica dessas variedades é típica de um material homogêneo, de comportamento linear e, respectivamente, com coeficiente de dilatação

médio igual a $60,5976 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $61,3589 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $33,9012 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ e $63,5868 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (Tabela 5.3). Acima dessas temperaturas, observa-se o início de uma transformação estrutural ou provável *mudança de fase* do material berilo. No caso específico da água-marinha verde, até 1.100°C a amostra tem comportamento de um material homogêneo e, o resultado obtido, indica uma evidência clara de que essa característica permanecerá inalterada em temperaturas um pouco mais elevadas.

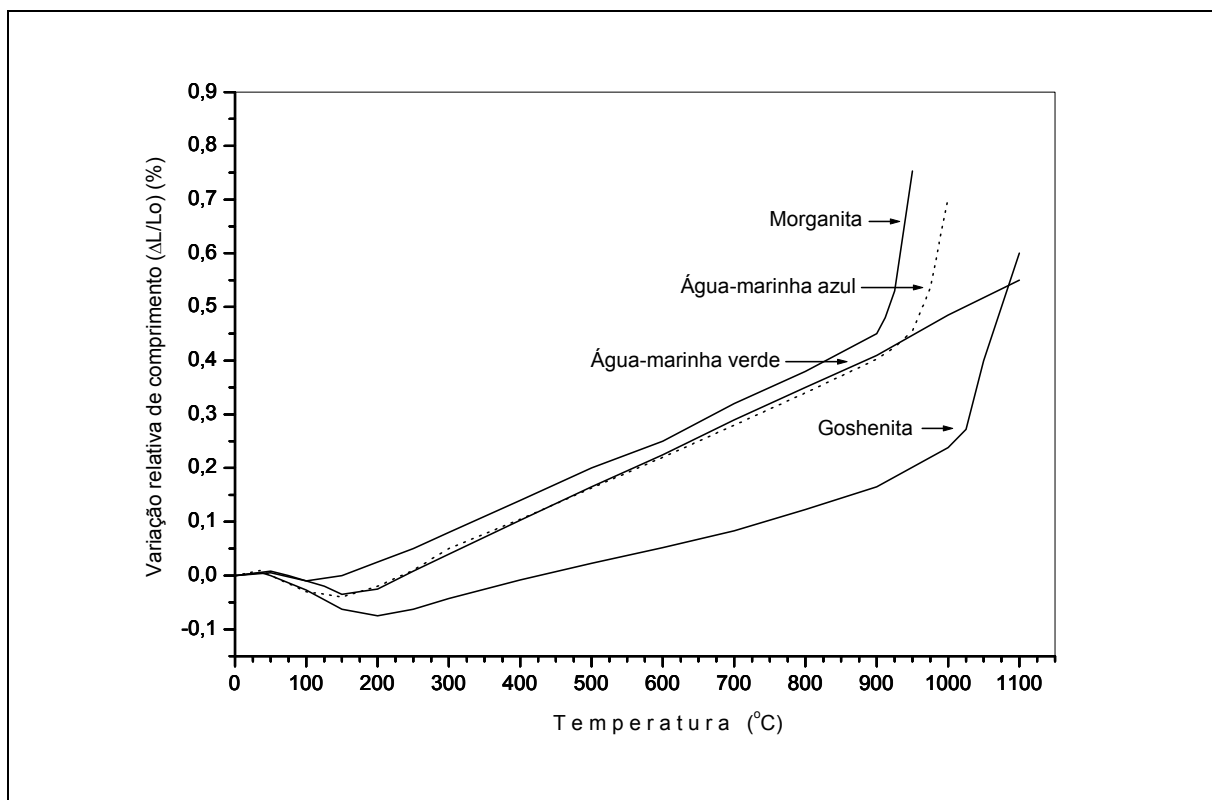


Figura 5.2 – Análises termodilatométricas (TDA) das variedades de berilo azul, incolor, rosa e verde.

Tabela 5.3 – Coeficientes de dilatação térmica linear (α), determinados por análise termodilatométrica (TDA).

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Coeficiente de dilatação térmica linear (α) – ($\times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)			
	Água-marinha azul	Morganita	Goshenita	Água-marinha verde
20 a 100	-38,1690	-10,0522	n. d.	n. d.
100 a 200	8,8036	26,7771	n. d.	n. d.
200 a 300	62,3263	58,7915	33,9012*	63,5868**
300 a 400	63,1781	59,0014	33,9012*	63,5868**
400 a 500	56,6646	61,3039	33,9012*	63,5868**
500 a 600	59,2191	55,2041	33,9012*	63,5868**
600 a 700	57,3318	61,3117	33,9012*	63,5868**
700 a 800	59,5730	63,3241	33,9012*	63,5868**
800 a 900	65,8907	70,5756	33,9012*	63,5868**
900 a 1.000	168,9140	1.141,6019	n. d.	63,5868**
1.000 a 1.100	n. d.	n. d.	n. d.	63,5868**

(*) = valor médio do α entre 200 e 900°C .

(**) = valor médio do α entre 200 e 1.100°C .

Pelos gráficos termodilatométricos da Figura 5.2, podem ser identificados três tipos distintos de comportamento das variedades água-marinha azul, goshenita e morganita:

- da temperatura ambiente até $\pm 200^{\circ}\text{C}$ as amostras não apresentaram expansão térmica;
- de $\pm 200^{\circ}\text{C}$ a $\pm 900^{\circ}\text{C}$, ou $\pm 1.000^{\circ}\text{C}$ (goshenita), foram desenvolvidas as expansões térmicas e
- a ± 900 , ou $\pm 1.000^{\circ}\text{C}$ (goshenita), começaram as possíveis *mudanças de fase* do material berilo.

A água-marinha azul AZAM01 (Figura 5.2), proveniente da região NE de Minas Gerais, não apresenta expansão térmica até 175°C . De 175°C a 925°C , ocorre expansão térmica e o coeficiente de dilatação térmica linear (Tabela 5.3) varia de $56,6646 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ a $65,890 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. A 925°C começa a provável *mudança de fase* da água-marinha azul e, entre 900°C e 990°C , o coeficiente de dilatação térmica linear passa a ser de $168,9140 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

Para a goshenita INPP01 (Figura 5.2), proveniente de Padre Paraíso (MG), entre a temperatura ambiente e 225°C não há expansão térmica do material. A expansão térmica da goshenita ocorre entre 225°C e 1.000°C e de 200°C a 900°C , o coeficiente de dilatação térmica linear médio (Tabela 5.3) é de $33,9012 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. A possível *mudança de fase* tem início a partir de 1.000°C .

A morganita RSMM01 (Figura 5.2), proveniente da região de Araçuaí-Galiléia (MG), não apresenta expansão térmica entre 20°C e 175°C . Entre 175°C e 900°C , ocorre expansão térmica e o coeficiente de dilatação térmica linear (Tabela 5.3) varia de $55,2041 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ a $70,5756 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. A 900°C inicia a provável *mudança de fase* da variedade morganita e, entre 900°C e 990°C , o coeficiente de dilatação térmica linear é $1.141,6019 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

O gráfico termodilatométrico da água-marinha verde (Figura 5.2) tem apenas 2 partes, porque a temperatura relativa à terceira não foi suficientemente alta para caracterizá-la. A amostra VDSV01, proveniente de São Vicente do Seridó (PB), não apresenta expansão térmica da temperatura ambiente até 200°C . De 200°C a 1.100°C , ocorre expansão térmica com um coeficiente de dilatação térmica linear médio igual a $63,5868 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ (Tabela 5.3). A possível *mudança de fase* da variedade água-marinha verde é superior a 1.100°C .

De uma maneira geral, as amostras das variedades água-marinha azul, goshenita e morganita apresentaram comportamentos semelhantes nas 3 partes distintas do gráfico (Figura 5.2). Os maiores valores do coeficiente de dilatação térmica linear (α) foram registrados acima de 900°C , ou 1.000°C (goshenita), e, portanto, correlacionáveis às temperaturas das análises termogravimétricas (*TG-DTA*) e dos ensaios de tratamentos térmicos realizados (Tabela 5.2).

5.3. TERMOGRAVIMETRIA E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL SIMULTÂNEAS

Os gráficos de termogravimetria e análise térmica diferencial (*TG-DTA*) simultâneas foram importantes para identificar as regiões com perdas de massa em amostras de variedades de berilo, ocorridas durante os ensaios termogravimétricos, em 3 amostras de água-marinha azul (Figura

5.3), 2 de morganita (Figura 5.4), 6 de goshenita (Figura 5.5), 5 de água-marinha verde (Figura 5.6) e 2 de heliodoro (Figura 5.7). Foram analisadas também as faixas de temperatura em que as perdas de massa ocorreram e as possíveis correlações destas com as propriedades físicas e químicas do material.

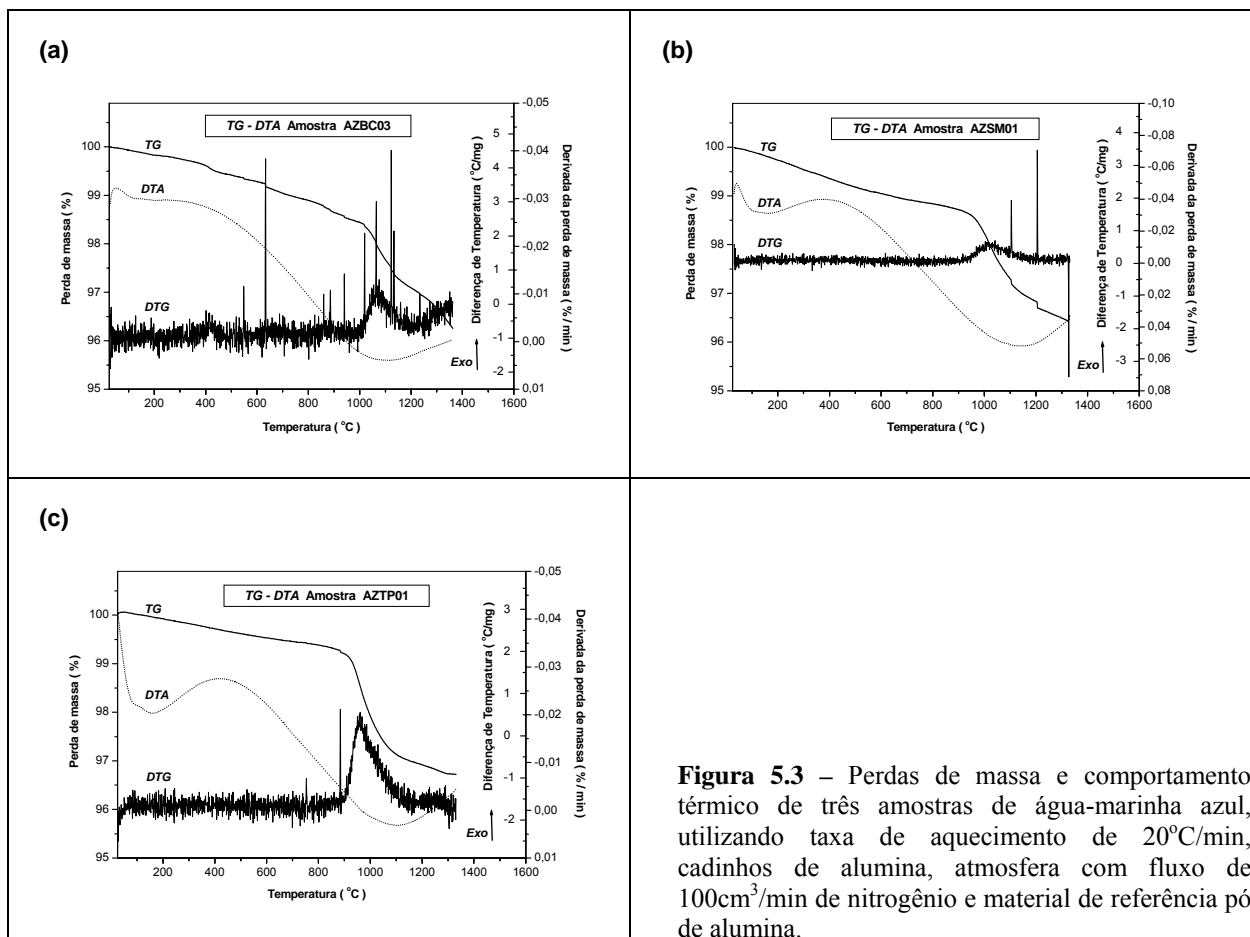


Figura 5.3 – Perdas de massa e comportamento térmico de três amostras de água-marinha azul, utilizando taxa de aquecimento de 20°C/min, cadinhos de alumina, atmosfera com fluxo de 100cm³/min de nitrogênio e material de referência pó de alumina.

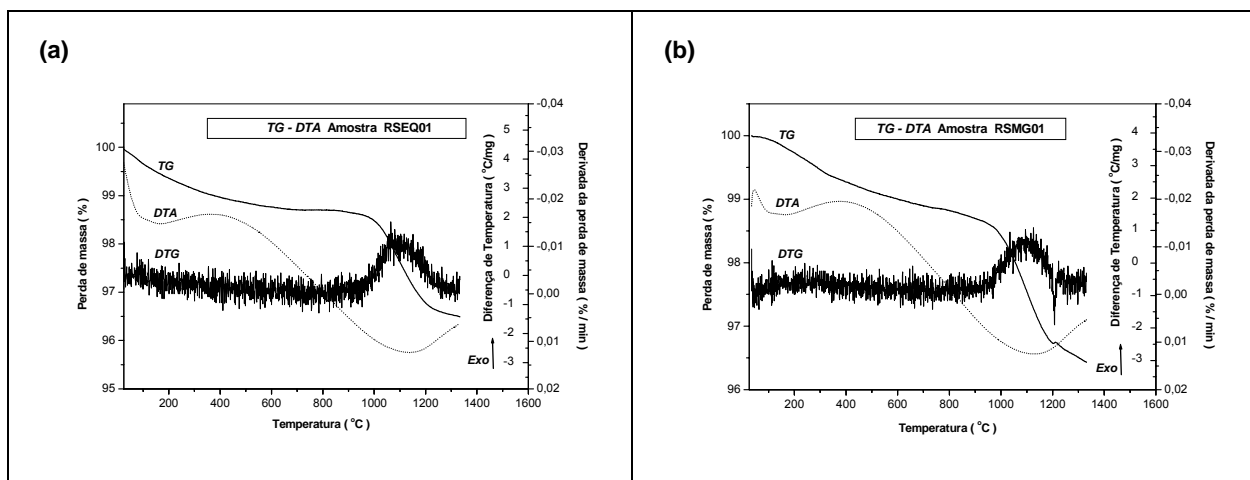


Figura 5.4 – Perdas de massa e comportamento térmico de duas amostras de morganita, utilizando taxa de aquecimento de 20°C/min, cadinhos de alumina, atmosfera com fluxo de 100cm³/min de nitrogênio e material de referência pó de alumina.

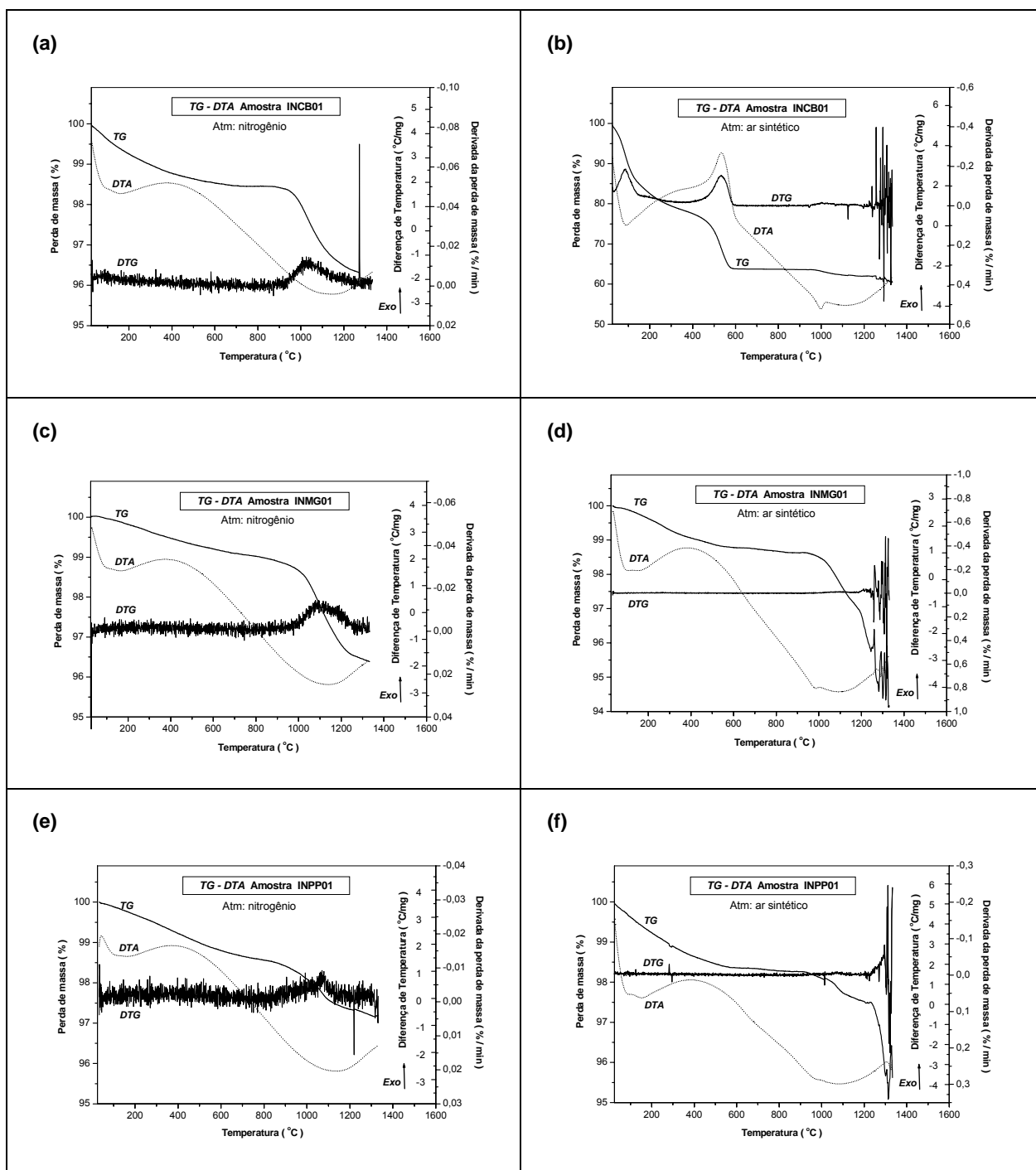


Figura 5.5 – Perdas de massa e comportamento térmico de seis amostras de goshenita, utilizando taxa de aquecimento de 20°C/min, cadinhos de alumina, material de referência pó de alumina, atmosfera com fluxo de 100cm³/min de nitrogênio (a, c, e) e atmosfera com fluxo de 100cm³/min de ar sintético (b, d, f).

Nem todos os gráficos gerados apresentaram uma resolução satisfatória que permitissem leituras ou medidas confiáveis assim, das 18 amostras preparadas, somente 13 análises foram consideradas conclusivas e atenderam satisfatoriamente os objetivos das análises. Os 5 gráficos não aproveitados, porque não apresentaram resoluções adequadas, foram os das 2 amostras de água-marinha verde VDDB01 (Figura 5.6.a) e VDDB02 (Figura 5.6.b) e os das 3 de goshenita INCB01

(Figura 5.5.b), INMG01 (Figura 5.5.d) e INPP01 (Figura 5.5.f). Além disso, para as 2 amostras AZTP01 (água-marinha azul) e VDDB01 (água-marinha verde), os ensaios termogravimétricos foram realizados duas vezes, em datas diferentes, gerando gráficos muito semelhantes, o que poderia indicar que o equipamento manteve os procedimentos analíticos inalterados e calibrados.

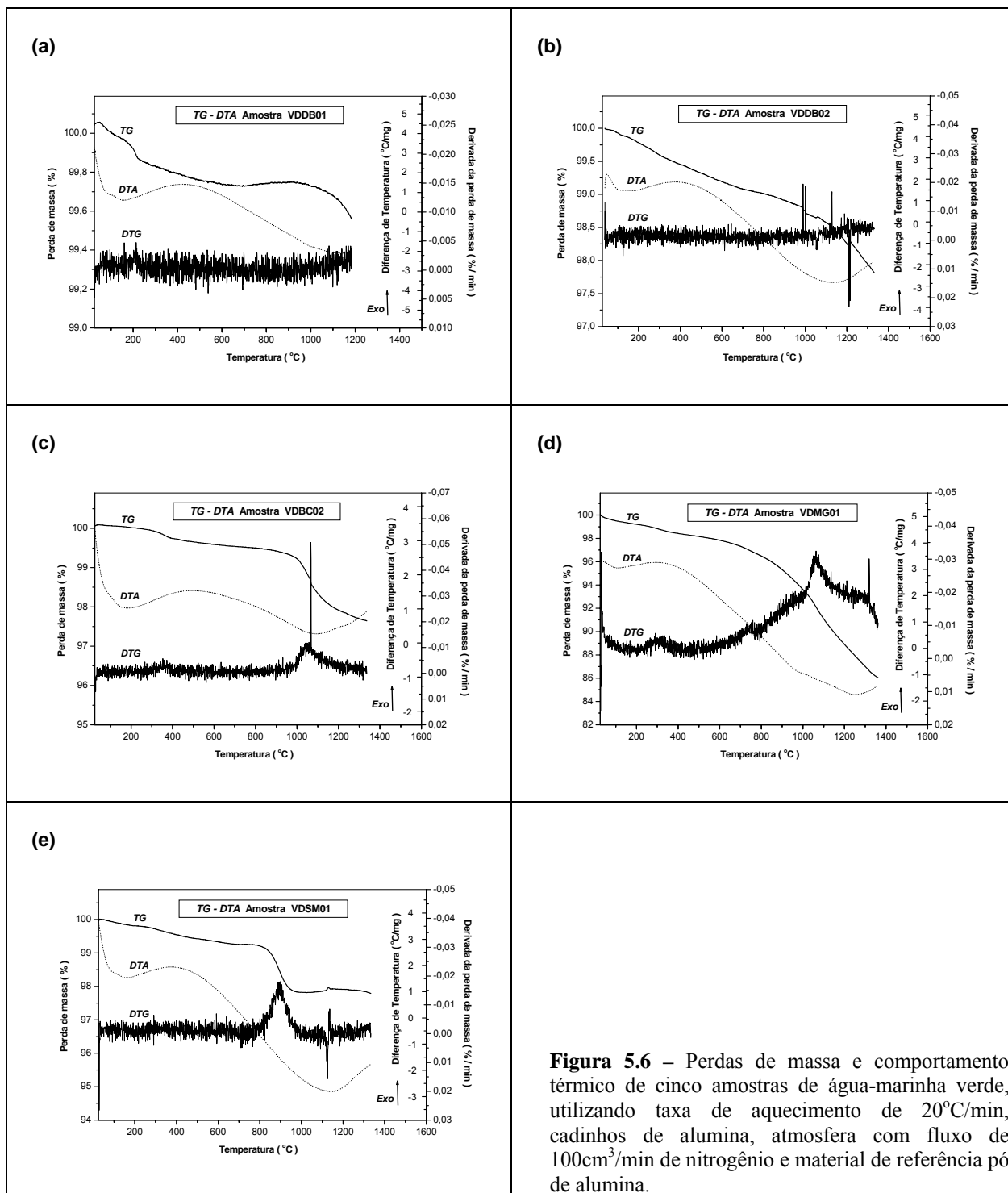


Figura 5.6 – Perdas de massa e comportamento térmico de cinco amostras de água-marinha verde, utilizando taxa de aquecimento de 20°C/min, cadinhos de alumina, atmosfera com fluxo de 100cm³/min de nitrogênio e material de referência pó de alumina.

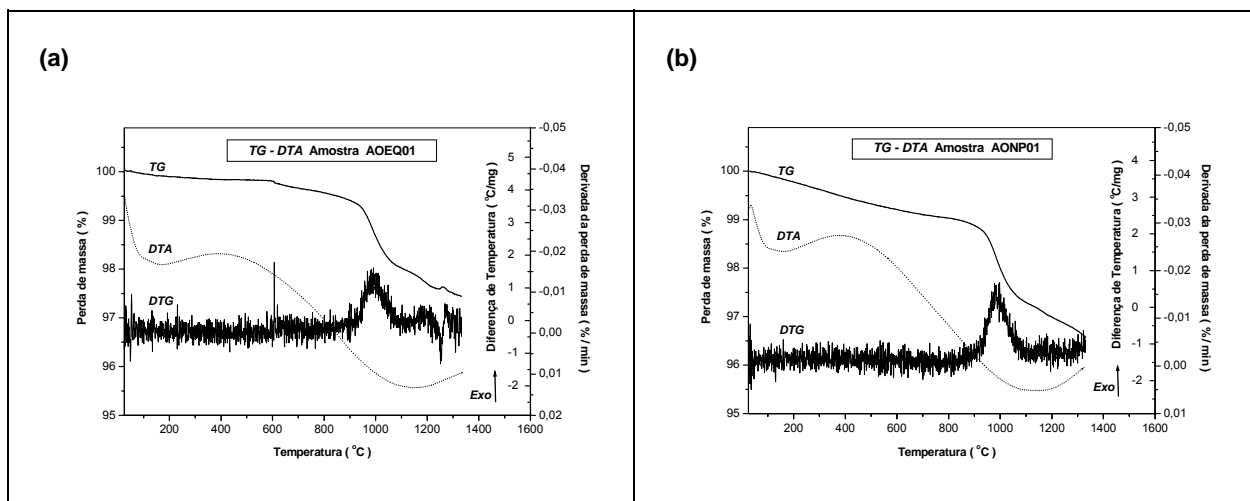


Figura 5.7 – Perdas de massa e comportamento térmico de duas amostras de heliodoro, utilizando taxa de aquecimento de 20°C/min, cadinhos de alumina, atmosfera com fluxo de 100cm³/min de nitrogênio e material de referência pó de alumina.

O resultado do ensaio termogravimétrico pode ser expresso na forma de uma tabela de dados e/ou de um gráfico com três curvas em função da temperatura: *TG* (mudança de peso ou perda de massa, em %), *DTA* (diferença de temperatura entre a substância e o material de referência, em °C/mg) e *DTG* (primeira derivada de *TG*, em %/°C ou %/min). Os dados provenientes das interpretações realizadas para os 18 gráficos, provenientes das amostras analisadas, estão registrados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Perdas de massa em 16 amostras das variedades de berilo água-marinha (azul e verde), goshenita, heliodoro e morganita.

Amostra	Procedência	Cor	Atmosfera	1ª Perda		2ª Perda		3ª Perda	
				T (°C)	%	T (°C)	%	T (°C)	%
AOEQ01	Equador (RN)	amarelo	N ₂	< 110	0,05	n. d.	n. d.	780 - 1.110	1,61
AONP01	Nova Palmeira (PB)	amarelo	N ₂	< 140	0,13	220 - 590	0,53	760 - 1.150	1,90
AZBC03	NE de Minas Gerais	azul	N ₂	< 170	0,14	220 - 680	0,79	800 - 1.260	2,02
AZSM01	S. Maria de Itabira (MG)	azul	N ₂	< 140	0,17	n. d.	n. d.	800 - 1.300	2,35
AZTP01	Taperoá (PB)	azul	N ₂	< 170	0,04	n. d.	n. d.	800 - 1.300	2,65
INCB01	Cubati (PB)	incolor	N ₂	< 170	0,60	n. d.	n. d.	780 - 1.250	2,08
INMG01	NE de Minas Gerais	incolor	N ₂	< 170	0,10	n. d.	n. d.	700 - 1.300	2,55
INPP01	Padre Paraíso (MG)	incolor	N ₂	< 170	0,25	n. d.	n. d.	700 - 1.200	1,31
RSEQ01	Equador (RN)	rosa	N ₂	< 130	0,43	n. d.	n. d.	700 - 1.290	2,16
RSMG01	NE de Minas Gerais	rosa	N ₂	< 170	0,20	n. d.	n. d.	800 - 1.280	2,26
VDBC02	NE de Minas Gerais	verde	N ₂	< 170	0,07	250 - 680	0,45	800 - 1.290	1,78
VDMG01	NE de Minas Gerais	verde	N ₂	< 180	0,32	180 - 430	0,74	800 - 1.250	1,74
VDSM01	S. Maria de Itabira (MG)	verde	N ₂	< 180	0,18	n. d.	n. d.	700 - 1.080	1,42
INCB01	Cubati (PB)	incolor	ar sintético	< 170	17,45	300 - 680	15,72	700 - 1.300	n. d.
INMG01	NE de Minas Gerais	incolor	ar sintético	< 170	0,30	n. d.	n. d.	700 - 1.300	4,16
INPP01	Padre Paraíso (MG)	incolor	ar sintético	< 170	0,70	n. d.	n. d.	700 - 1.200	0,83

n. d. = não determinado.

Indistintamente, as amostras de berilo submetidas à *TG-DTA*, com atmosfera de nitrogênio (N_2), em temperaturas abaixo de 110 a 180°C, apresentaram perdas de massa que variaram entre 0,04 a 0,43%. De 180 a 680°C foram identificadas perdas de massa entre 0,45 e 0,79%. As perdas de massa mais significativas ocorreram na faixa de 700 a 1.300°C, com valores entre 1,31 e 2,65%. A curva *DTG* fornece a velocidade da perda de massa e, portanto, entre 900 e 1.100°C, foi o intervalo onde as mudanças de peso em função do tempo (%/min) ou temperatura (%/°C) foram acentuadas ou máximas.

Todas as amostras de berilo analisadas por *TG-DTA* simultâneas apresentaram um deslocamento muito forte da linha base, indicando uma grande diferença entre as propriedades térmicas delas e do material de referência (pó de alumina). De um modo geral, as amostras das cinco variedades analisadas apresentaram um pico endotérmico entre aproximadamente 700 e 1.300°C. As temperaturas de perda acentuada de massa ocorreram entre 900 e 1.100°C e, portanto, correlacionáveis com as dos tratamentos térmicos realizados. Nos tratamentos térmicos, estas temperaturas foram estabelecidas entre 800 e 900°C para heliodoro, 800 e 850°C para água-marinha azul, 900°C para goshenita, 900°C para morganita e 800 e 1.100°C para água-marinha verde. Os tratamentos térmicos destas variedades, nas temperaturas anteriormente mencionadas, produziram modificações significativas nas cores e nas diafaneidades das amostras tratadas. Estas modificações indicaram uma provável *mudança de fase* no material berilo e que podem ser observadas tanto macroscopicamente como nos resultados das análises de termodilatometria, densidade relativa, refratometria, ressonância magnética nuclear e, confirmadas, pelas de *TG-DTA* simultâneas.

As perdas máximas de massa das 3 amostras de água-marinha azul (Figura 5.3) variaram de 2,02 a 2,65% e ocorreram no intervalo entre 800 e 1.300°C, em temperaturas aproximadas de 960 e 1.060°C, respectivamente. Estes valores de perdas de massa são muito próximos tanto para as amostras AZBC03 e AZSM01, ambas de Minas Gerais, como para a amostra AZTP01, de Taperoá (PB).

Nas 2 amostras de morganita RSEQ01 (Equador, RN) e RSMG01 (Minas Gerais) as perdas máximas de massa foram de 2,16 e 2,26% e ocorreram a 1.100°C, em um intervalo entre 700 e 1.290°C (Figura 5.4). Embora estas amostras sejam provenientes de dois depósitos geograficamente distintos, os resultados obtidos foram muito semelhantes.

Das 6 análises de goshenita (Figura 5.5), em apenas 3 foram identificadas perdas máximas de massa com valores confiáveis: 1,31 e 2,55% para as amostras INPP01 e INMG01, de Minas Gerais, e 2,08% para a INCB01, de Cubati (PB). Estas perdas ocorreram, respectivamente, nas temperaturas aproximadas de 1.080, 1.100 e 1.030°C, em uma faixa de temperatura entre 700 e 1.300°C.

No caso das amostras de goshenita INCB01, INMG01 e INPP01, como não foi possível definir leituras/medidas confiáveis para as 1ª e 2ª perdas de massa, foram realizadas análises de *TG-DTA* com atmosfera de ar sintético. Entretanto, basta observar, respectivamente, os gráficos da Figura 5.5.b, Figura 5.5.d e Figura 5.5.f, para concluir que apenas no caso da amostra INCB01 os resultados

foram considerados conclusivos, tendo em vista a falta de nitidez destas duas perdas nos gráficos obtidos para as amostras INMG01 e INPP01. As faixas de temperaturas relativas à 3ª perda de massa das amostras INMG01 e INPP01 foram exatamente às mesmas obtidas com atmosfera de nitrogênio.

As perdas máximas de massa de 3 amostras de água-marinha verde VDBC02, VDMG01 e VDSM01, todas provenientes de Minas Gerais, foram de 1,78, 1,74 e 1,42%, respectivamente. Estas perdas ocorreram em uma faixa de temperatura entre 700 e 1.290°C, respectivamente, nas temperaturas de 1.050, 1.080 e 900°C (Figura 5.6). Não foi possível estabelecer qual o tipo de correlação entre o valor da perda e a temperatura correspondente.

As 2 amostras de heliodoro AOEQ01 e AONP01 (Figura 5.7) foram coletadas em dois locais diferentes, Equador (RN) e Nova Palmeira (PB), e apresentaram, respectivamente, perdas máximas de massa muito semelhantes de 1,61 e 1,90%, que ocorreram a uma mesma temperatura aproximada de 1.000°C, em um intervalo entre 760 e 1.150°C.

Viana *et al.* (2002b) e De Carvalho (2004) também realizaram *TG-DTA* simultâneas em amostras de variedades de berilos, provenientes de pegmatitos de Minas Gerais, e identificaram 3 (Tabela 5.5) ou 2 perdas de massa (Tabela 5.6).

Tabela 5.5 – *TG-DTA* de amostras de berilo, provenientes de pegmatitos de Minas Gerais, com três intervalos de perdas de massa.

Variedade(s)	Procedência Pegmatito	Perdas de massa			Fonte
		1ª	2ª	3ª	
Água-marinha Morganita	Jonas Lima I e II	até 220°C 0,5 a 1,5%	entre 230 e 650°C 0,5 a 0,8%	entre 700 e 1.100°C 0,5 a 3,0%	De Carvalho (2004)
Água-marinha Goshenita Morganita	Escondido	início da desidrata- ção do berilo pela perda parcial de H ₂ O	maior perda de CO ₂ ± CH ₄ e me- nor perda de H ₂ O	perda total de H ₂ O e/ou álcalis	
Água-marinha	Barreiro	acima de 120°C ~ 0,2%	entre 170 e 600°C ~ 0,5%	acima de 700°C é a mais importante e está relacionada à de- pleção de água estrutu- ral (Aines & Rossman 1984; Taylor <i>et al.</i> 1992)	Viana <i>et al.</i> (2002b)
Água-marinha	Lagoa Funda	pode estar relacio- nada à evaporação da umidade natural adsorvida	associada a remo- ção de carbono e outras substâncias não identificadas		

Comparando resultados de *TG-DTA*, De Carvalho (2004) observou que as amostras de berilo, provenientes dos pegmatitos Ipê e Ferreirinha, apresentaram uma perda de massa bem menor que as dos pegmatitos Jonas Lima e Escondido. Além disso, as temperaturas mínimas necessárias para que as primeiras começassem a perder massa foi de 220°C e, as segundas, a 230°C. Assim, concluiu que tal fato ocorre, provavelmente, devido à maior presença de água e/ou álcalis nas amostras dos pegmatitos Jonas Lima e Escondido, em comparação com as do Ipê e Ferreirinha, menos diferenciados.

Pelas interpretações e conclusões de Viana *et al.* (2002b) e De Carvalho (2004), compiladas nas Tabela 5.5 e Tabela 5.6, é possível, por exemplo, entender porque os gráficos de *TG-DTA*

simultâneas em amostras de berilo, ainda não foram suficientemente esclarecidos em relação às perdas de massa e suas correlações com a composição química do material. Dessa maneira, tendo em vista os teores dos álcalis Cs, Rb, Na e Fe (Tabela 5.7), obtidos neste trabalho nas análises utilizando microsonda eletrônica e/ou análise por ativação neutrônica (INAA), não foi possível estabelecer, com segurança, se existe(m) correlação(ões) entre a perda máxima de massa (Tabela 5.4) e o teor destes álcalis (Tabela 5.7).

Tabela 5.6 – *TG-DTA* de amostras de berilo, provenientes de pegmatitos de Minas Gerais, com identificação de dois intervalos de perdas de massa.

Variedade(s)	Procedência Pegmatito	Perdas de massa		Interpretação	Fonte
		1 ^a	2 ^a		
Água-marinha	Ipê	até 230°C 0,5 a 1,0% início da perda de H ₂ O e menor perda de CO ₂ ± CH ₄	entre 700 e 1.100°C 0,5 a 1,0% desidratação total do cristal e perda total de CO ₂ ± CH ₄ ± álcalis	a presença de apenas dois intervalos de perda de massa deve-se, provavelmente, à diminuição da quantidade de CO ₂ e/ou CH ₄ e de álcalis no material berilo	De Carvalho (2004)
Água-marinha	Ferreirinha I e II	até 220°C 0,5 a 1,3% início da perda de H ₂ O e menor perda de CO ₂ ± CH ₄	entre 680 e 1.200°C 0,5 a 1,3% desidratação total do cristal e perda total de CO ₂ ± CH ₄ ± álcalis		
Água-marinha	Barreiro	existem duas perdas de massa consecutivas, melhor observadas nos deslocamentos das curvas da <i>DTG</i> , provavelmente relacionadas aos dois tipos diferentes de água			Viana <i>et al.</i> (2002b)
Água-marinha	Lagoa Funda				

Tabela 5.7 – Teores mínimo e máximo de Cs, Rb, Na e Fe em amostras das variedades água-marinha (azul e verde), goshenita, heliodoro e morganita, obtidos por análise por ativação neutrônica instrumental (INAA).

Variedade	Cs	Rb	Na	Fe
Água-marinha azul	66 – 4.235	23 – 234	1.286 – 6.234	2.420 – 12.960
Água-marinha verde	101 – 6.502	52 – 114	843 – 5.270	2.820 – 10.240
Goshenita	53 – 6.693	18 – 1.124	477 – 9.380	530 – 3.200
Heliodoro	231 – 482	13 – 82	1.277 – 4.760	1.720 – 8.760
Morganita	21.059 – 26.645	354	8.230 – 8.920	n. d.

Unidade: ppm.

De um modo geral, as variedades de berilo apresentaram perdas máximas de massa com valores muito próximos, mesmo para amostras provenientes de depósitos distintos. Isto indica que a perda máxima de massa e a temperatura correspondente são intrínsecas da amostra de berilo e, portanto, têm vinculações com a posição no pegmatito onde ela foi coletada. Por exemplo, as amostras AZBC03 (água-marinha azul – Figura 5.3.a) e VDBC02 (água-marinha verde – Figura 5.6.c), coletadas em um mesmo depósito de Minas Gerais, apresentaram as perdas máximas de massa em temperaturas muito próximas de 1.060°C e 1.050°C, praticamente em um mesmo intervalo de temperatura (entre 800 e 1.290°C), porém, com valores distintos de 2,02 e 1,78%, respectivamente.

Considerando os objetivos deste trabalho, a segunda e a terceira perdas de massa seriam as mais importantes e as de maior interesse. A segunda, pela temperatura, poderia indicar a possibilidade de estar, de alguma forma, correlacionada com as mudanças de cor, por exemplo, de verde para azul na variedade água-marinha verde, de amarelo para azul/incolor no heliodoro, de rosa para incolor na morganita, etc. A terceira, por estar associada às mais altas temperaturas suportadas pelas diferentes variedades. Entretanto, pelos resultados obtidos, a terceira perda de massa pode ser correlacionada à provável *mudança de fase* interpretada em outras análises, tais como, termodilatometria, densidade relativa, refratometria, ressonância magnética nuclear e tratamento térmico.

5.4. DENSITOMETRIA – DENSIDADE RELATIVA

Por razões de precisão e confiabilidade, na Tabela 5.8, estão registrados apenas os resultados das determinações de densidade relativa obtidos com a balança eletrônica analítica *Sartorius* LP620S do Laboratório de Balança do CPMTC/IGC/UFMG, os demais foram desconsiderados.

Tabela 5.8 – Determinações de densidade relativa (d) em balança eletrônica analítica *Sartorius* LP620S.

Amostra	Antes do tratamento térmico		Depois do tratamento térmico				Variação d1 – d2
	d1	cor	T (°C)	t (h)	d2	cor	
INMG01*	2,78	incolor	–	–	–	–	–
	2,78	incolor	100	1	2,79	incolor	+ 0,01 (0,36%)
	2,77	incolor	200	1	2,79	incolor	+ 0,02 (0,72%)
	2,79	incolor	300	1	2,79	incolor	–
	2,77	incolor	400	1	2,78	incolor	+ 0,01 (0,36%)
	2,78	incolor	500	1	2,77	incolor	– 0,01 (0,36%)
	2,77	incolor	600	1	2,78	incolor	+ 0,01 (0,36%)
	2,80	incolor	700	1	2,78	incolor	– 0,02 (0,71%)
	2,78	incolor	800	1	2,78	incolor	–
	2,77	incolor	900	1	2,74	branco	– 0,03 (1,08%)
	2,77	incolor	1.000	1	2,62	branco	– 0,15 (5,41%)
	2,79	incolor	800	2	2,80	incolor	+ 0,01 (0,36%)
	2,78	incolor	800	3	2,79	incolor	+ 0,01 (0,36%)
	2,77	incolor	800	6	2,80	incolor	+ 0,03 (1,08%)
	2,78	incolor	800	15	2,72	branco	– 0,06 (2,16%)
VDMG01**	2,67	verde	–	–	–	–	–
	2,68	verde	100	1	2,69	verde	+ 0,01 (0,37%)
	2,68	verde	200	1	2,68	verde	–
	2,68	verde	300	1	2,67	verde	– 0,01 (0,37%)
	2,67	verde	400	1	2,67	azul	–
	2,69	verde	500	1	2,69	azul	–
	2,68	verde	600	1	2,69	azul	+ 0,01 (0,37%)
	2,67	verde	700	1	2,71	azul	+ 0,04 (1,50%)
	2,68	verde	800	1	2,67	azul	– 0,01 (0,37%)
	2,67	verde	900	1	2,69	azul	+ 0,02 (0,75%)
	2,67	verde	1.000	1	2,63	branco	– 0,04 (1,50%)
	2,67	verde	800	2	2,68	azul	+ 0,01 (0,37%)
	2,68	verde	800	3	2,67	azul	+ 0,01 (0,37%)
	2,67	verde	800	6	2,69	azul	+ 0,02 (0,75%)
	2,67	verde	800	15	2,68	branco	+ 0,01 (0,37%)

(*) = quinze amostras retiradas de um único cristal de goshenita proveniente da região nordeste de Minas.

(**) = quinze amostras retiradas de um único cristal de água-marinha verde proveniente da região nordeste de Minas.

T = temperatura e t = tempo de duração do tratamento térmico.

Precisão da balança = divisões de 0,001mg.

As densidades relativas das amostras de goshenita INMG01, antes do tratamento térmico, variaram entre 2,77 e 2,80 proporcionando um valor médio de 2,78. No caso das amostras de água-marinha verde VDMG01, as densidades relativas foram um pouco menores, com valores entre 2,67 e 2,69 e uma densidade relativa média de 2,68.

Os tratamentos térmicos com duração de 1h produziram modificações distintas nas densidades relativas das amostras de goshenita e de água-marinha verde:

- a) as amostras de goshenita (Figura 5.8) depois de submetidas aos tratamentos com temperaturas entre 100 e 800°C, passaram a apresentar valores decrescentes, como pode ser observado pela inclinação da reta do ajuste linear em relação a horizontal e
- b) as amostras de água-marinha verde (Figura 5.9) depois de tratadas com temperaturas entre 100 e 900°C, considerando a reta do ajuste linear, passaram a apresentar densidades relativas com valores crescentes.

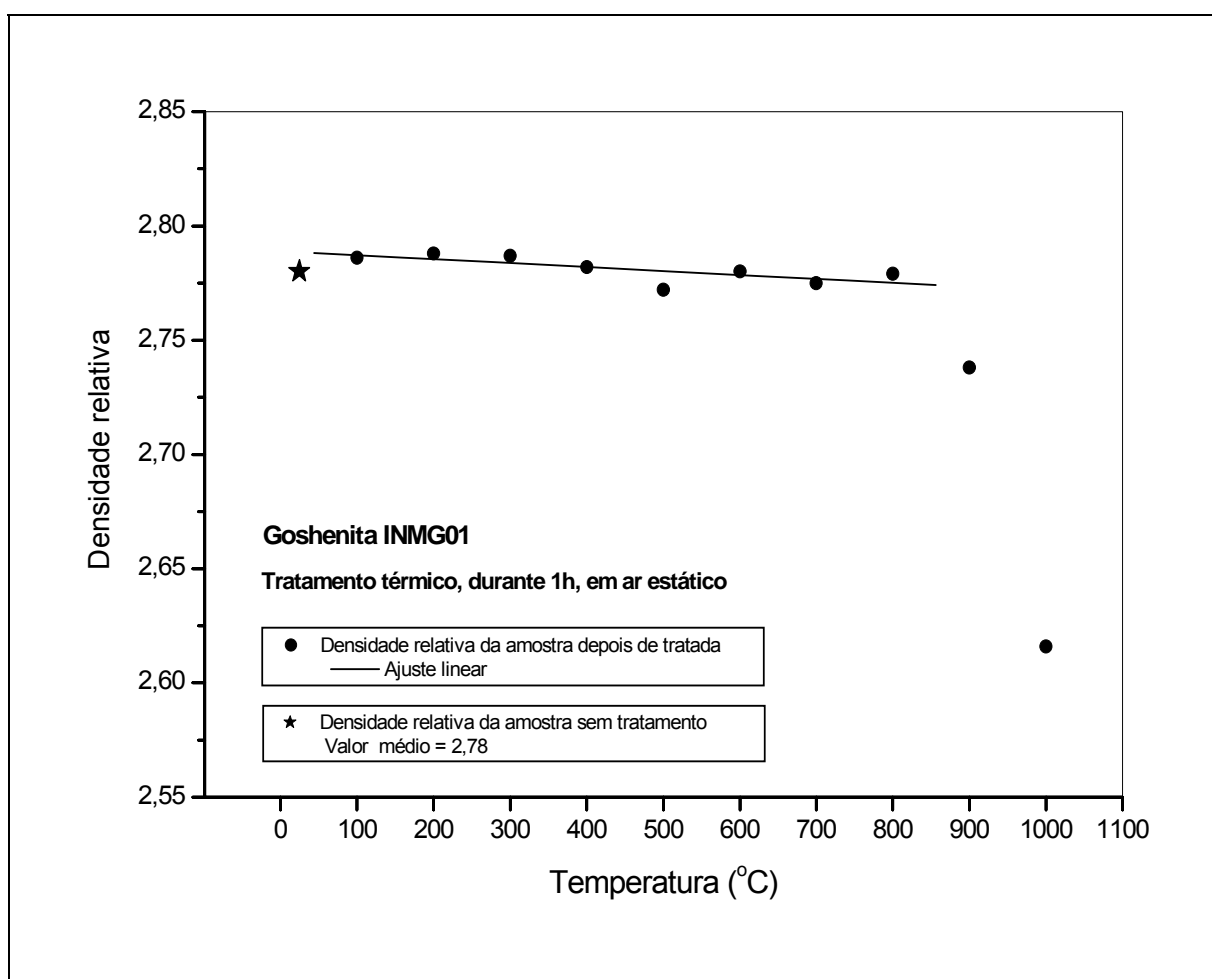


Figura 5.8 – Comportamento da densidade relativa da variedade goshenita submetida a tratamento térmico, durante 1h, em diferentes temperaturas.

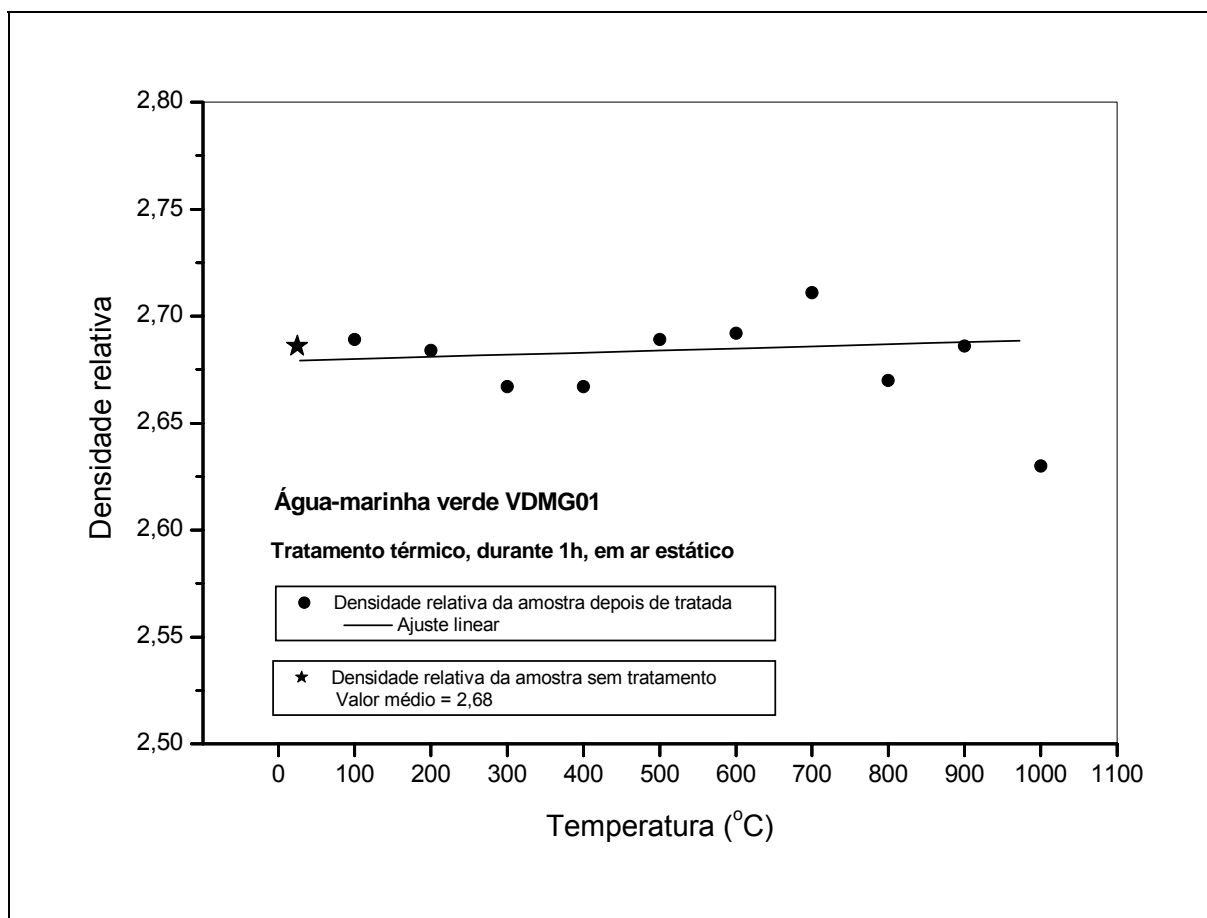


Figura 5.9 – Comportamento da densidade relativa da variedade água-marinha verde submetida a tratamento térmico, durante 1h, em diferentes temperaturas.

Em temperaturas elevadas, 900 e 1.000°C para amostras de goshenita e 1.000°C para a de água-marinha verde, o tratamento térmico produziu uma redução drástica nos valores da densidade relativa. Esta redução indica uma possível *mudança de fase* no material berilo, observada tanto nas mudanças de cor e de diáfaneidade das amostras, visíveis macroscopicamente, como nas análises de termodilatometria, *TG-DTA* simultâneas, espectroscopia de absorção no infravermelho e ressonância magnética nuclear.

A influência do tempo de duração do tratamento térmico pode ser notada nas modificações proporcionadas nas densidades relativas das amostras de goshenita INMG01 (Figura 5.10) e água-marinha verde VDMG01 (Figura 5.11). As amostras de goshenita e de água-amarinha verde depois de submetidas à temperatura de 800°C e duração de 1, 2, 3 e 6h, passaram a apresentar densidades relativas crescentes, como pode ser observado nas tendências dos ajustes lineares. Entretanto, para o tratamento com duração de 15h, a densidade relativa da variedade goshenita sofreu uma redução significativa, compatível com a provável *mudança de fase* do material berilo, já descrita anteriormente.

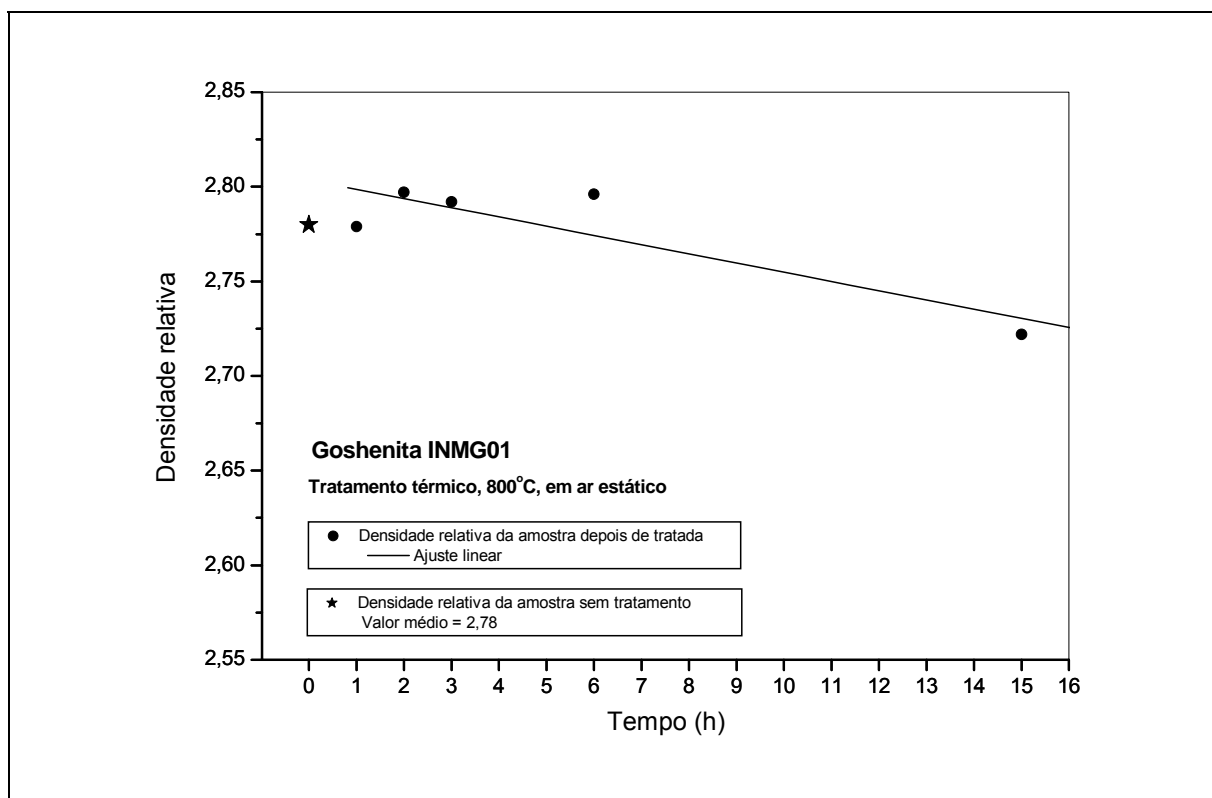


Figura 5.10 – Comportamento da densidade relativa da variedade goshenita submetida a tratamento térmico com temperatura fixa de 800°C e diferentes tempos de tratamento.

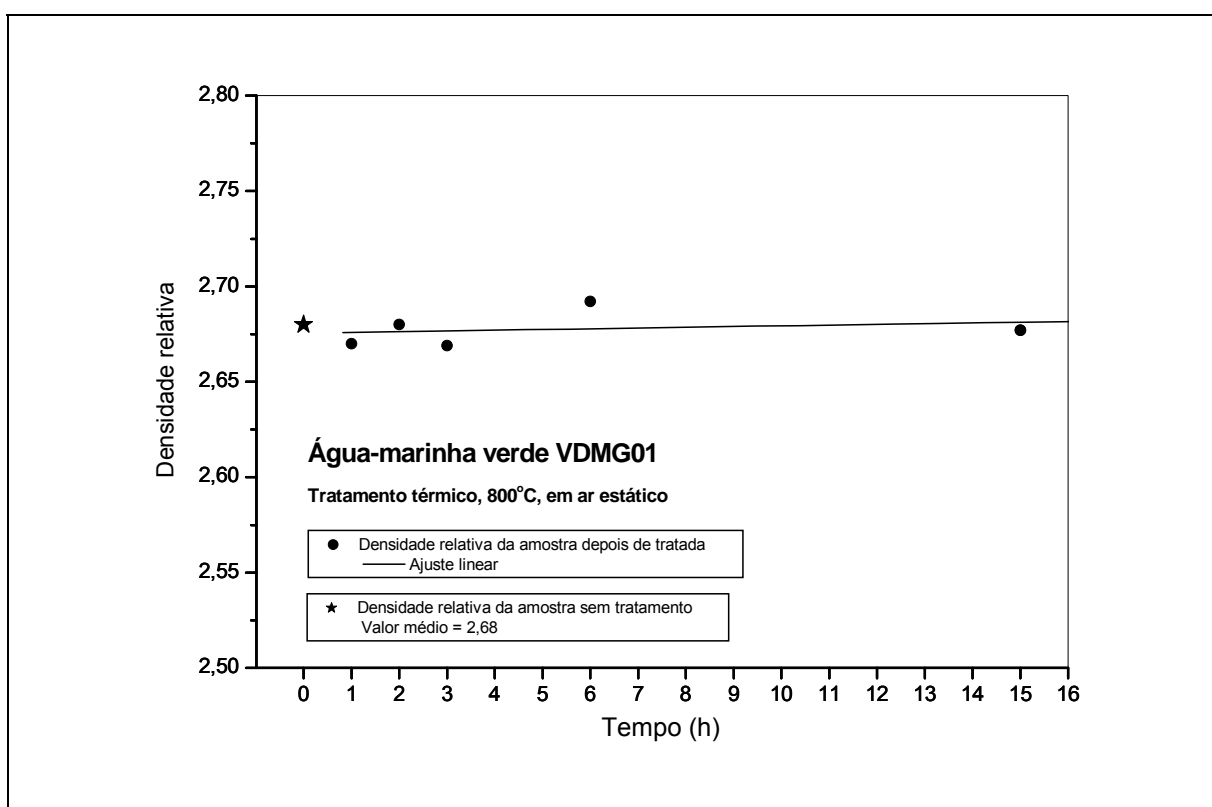


Figura 5.11 – Comportamento da densidade relativa da variedade água-marinha verde submetida a tratamento térmico com temperatura fixa de 800°C e diferentes tempos de tratamento.

A balança eletrônica analítica *Sartorius* LP620S tem uma precisão de 0,001mg e, portanto, poderia acarretar uma variação máxima de 0,02 (~0,8%) no valor da densidade relativa. Como são dois valores de densidade relativa, um antes e outro depois do tratamento térmico, as variações de até 0,04 (~1,6%) podem ser consideradas normais e passíveis de serem atribuídas a erros do método. Entretanto, deve ser levado em conta também que estas variações podem ter sido ocasionadas pela ação do tratamento térmico, ou da combinação de erros do método e efeitos do tratamento.

A maioria das amostras apresentou variações de 0,01 e 0,02 nos valores da densidade relativa após o tratamento térmico (Tabela 5.8). As reduções mais significativas 0,15 (5,41%), 0,06 (2,16%), 0,04 (1,50%) e 0,03 (1,08%) foram verificadas, respectivamente, nas amostras INMG01/1.000°C/1h, INMG01/800°C/15h, VDMG01/1.000°C/1h e INMG01/900°C/1h, todas elas associadas às *mudanças de fase* do material berilo. A amostra VDMG01/700°C/1h apresentou um resultado anômalo, uma vez que a sua densidade relativa aumentou de 2,67 para 2,71 (1,50%) após o tratamento térmico.

Se considerados apenas os valores da densidade relativa destas duas seqüências de amostras, pode-se concluir, por exemplo, que o efeito da temperatura no tratamento térmico é diferente para as variedades de berilo goshenita e água-marinha verde. Com este raciocínio, acrescentaria que o tempo de duração do tratamento produz o mesmo tipo de efeito nas densidades relativas destas variedades. Entretanto, deve ser levado em consideração que foram só duas seqüências, compostas de amostras extraídas de apenas dois cristais e, também, sem a referência do posicionamento deles no pegmatito.

5.5. REFRACTION – INDICES OF REFRACTION

Os resultados das determinações dos índices de refração n_o e n_e e da birrefringência das amostras analisadas, utilizando refratômetro gemológico, estão registrados na Tabela 5.9. Nela é possível observar que nas amostras de goshenita INMG01, antes do tratamento térmico, o $n_o = 1,590$, o n_e de 1,581 e 1,582 e a birrefringência entre 0,008 e 0,009. No caso das amostras de água-marinha verde VDMG01, o n_o variou entre 1,573 e 1,575, o n_e de 1,569 e 1,571 e birrefringência de 0,003 a 0,006, sendo a maioria é de 0,004. Não foi observada biaxialidade anômala nas amostras analisadas.

As amostras foram retiradas de um único cristal, respectivamente, de goshenita e de água-marinha verde, assim sendo os resultados obtidos podem ser considerados como os esperados, uma vez que as variações registradas ($\pm 0,001$ ou $\pm 0,002$) não foram significativas. Entretanto, deve ser levado em conta também, que o refratômetro gemológico óptico tem uma precisão de 0,01 (a terceira casa decimal é atribuída entre duas marcas sem as dez divisões), mas a prática em leituras neste tipo de equipamento, pode elevar a precisão para $\pm 0,001$. Logo, mesmo para aquelas amostras de VDMG01 onde ocorreram as maiores variações no valor da birrefringência (mínimo de 0,003 e máximo de 0,006), não devem ser atribuídas como modificações proporcionadas pelos tratamentos realizados.

Os tratamentos térmicos com duração de 1 hora e temperaturas entre 100 e 800°C produziram modificações nulas ou de $\pm 0,001$, nos valores dos índices de refração e na birrefringência das amostras

analisadas de goshenita e de água-marinha verde. As amostras de goshenita (Tabela 5.9) que antes do tratamento apresentavam valores médios de $n_o = 1,590$, $n_e = 1,581$ e $b = 0,009$, depois de tratadas, $n_o = 1,590$, $n_e = 1,582$ e $b = 0,008$. As amostras de água-marinha verde (Tabela 5.9), antes e depois do tratamento, apresentaram os mesmos valores médios, isto é, $n_o = 1,574$, $n_e = 1,570$ e $b = 0,004$.

Tabela 5.9 – Índices de refração e birrefringência em amostras das variedades goshenita e água-marinha verde, antes e depois de submetidas a tratamento térmico.

Amostra	Antes do tratamento térmico				Depois do tratamento térmico					
	$n_g 1$	$n_o 1$	$b 1$	cor	T (°C)	t (h)	$n_g 2$	$n_o 2$	$b 2$	cor
INMG01*	1,581	1,590	0,009	incolor	–	–	1,582	1,590	0,008	incolor
	1,581	1,590	0,009	incolor	100	1	1,582	1,590	0,008	incolor
	1,582	1,590	0,008	incolor	200	1	1,582	1,590	0,008	incolor
	1,581	1,590	0,009	incolor	300	1	1,582	1,590	0,008	incolor
	1,581	1,590	0,009	incolor	400	1	1,582	1,590	0,008	incolor
	1,581	1,590	0,009	incolor	500	1	1,582	1,590	0,008	incolor
	1,581	1,590	0,009	incolor	600	1	1,581	1,590	0,009	incolor
	1,582	1,590	0,008	incolor	700	1	1,582	1,590	0,008	incolor
	1,582	1,590	0,008	incolor	800	1	1,582	1,590	0,008	incolor
	1,582	1,590	0,008	incolor	900	1	n. d.	n. d.	n. d.	branco
	1,582	1,590	0,008	incolor	1.000	1	n. d.	n. d.	n. d.	branco
	1,582	1,590	0,008	incolor	800	2	1,582	1,590	0,008	incolor
	1,581	1,590	0,009	incolor	800	3	1,582	1,590	0,008	incolor
	1,581	1,590	0,009	incolor	800	6	1,581	1,590	0,009	incolor
	1,582	1,590	0,008	incolor	800	15	n. d.	n. d.	n. d.	branco
VDMG01**	1,570	1,574	0,004	verde	–	–	1,570	1,574	0,004	verde
	1,570	1,574	0,004	verde	100	1	1,569	1,574	0,005	verde
	1,569	1,574	0,005	verde	200	1	1,570	1,574	0,004	verde
	1,569	1,574	0,005	verde	300	1	1,569	1,574	0,005	verde
	1,569	1,575	0,006	verde	400	1	1,570	1,575	0,005	azul
	1,570	1,574	0,004	verde	500	1	1,569	1,574	0,005	azul
	1,570	1,575	0,005	verde	600	1	1,569	1,573	0,004	azul
	1,570	1,573	0,003	verde	700	1	1,570	1,573	0,003	azul
	1,570	1,574	0,004	verde	800	1	1,570	1,574	0,004	azul
	1,570	1,574	0,004	verde	900	1	1,569	1,573	0,004	azul
	1,571	1,575	0,004	verde	1.000	1	n. d.	n. d.	n. d.	branco
	1,570	1,574	0,004	verde	800	2	1,570	1,574	0,004	azul
	1,570	1,574	0,004	verde	800	3	1,570	1,573	0,003	azul
	1,569	1,573	0,004	verde	800	6	1,570	1,573	0,003	azul
	1,569	1,573	0,004	verde	800	15	n. d.	n. d.	n. d.	branco

(*) = quinze amostras retiradas de um único cristal de goshenita proveniente da região nordeste de Minas.

(**) = quinze amostras retiradas de um único cristal de água-marinha verde proveniente da região nordeste de Minas.

n_o = índice de refração do raio ordinário → índice de valor constante (maior valor entre as 10 medidas).

n_e = índice de refração do raio extraordinário → índice de valor variável (menor valor entre as 10 medidas).

b = birrefringência → diferença entre o índice de refração n_o e o índice de refração n_e .

T = temperatura e t = tempo de duração do tratamento térmico.

Em temperaturas elevadas, 900 e 1.000°C para amostras de goshenita e 1.000°C para as de água-marinha verde, os tratamentos térmicos com duração de 1h, produziram modificações significativas na cores e nas diafaneidades das amostras, impossibilitando assim as medidas confiáveis para os valores dos índices de refração e da birrefringência. Estas modificações indicam uma possível *mudança de fase* no material berilo, observadas tanto nas mudanças da cor e da diafaneidade das amostras, visíveis macroscopicamente, e identificadas, também, nas análises de TDA, TG-DTA simultâneas e RMN.

A influência do tempo de duração do tratamento térmico também foi analisada, mas pelos resultados obtidos (Tabela 5.9), pode ser notado que, para a temperatura de 800°C e tempos de duração de 1, 2, 3 e 6 horas, as modificações produzidas nos valores dos índices de refração e da birrefringência foram nulas ou insignificantes ($\pm 0,001$), tanto nas amostras de goshenita como nas de água-marinha verde. Entretanto, para o tratamento com temperatura de 800°C e duração de 15h, as modificações causadas pelo tratamento tanto na cor como na diafanidade das amostras, foram significativas e impediram as medidas dos índices de refração e birrefringência das amostras. Estas modificações também podem ser decorrentes de uma provável *mudança de fase* do material berilo.

Como no tratamento térmico do berilo a temperatura não deve ultrapassar 800°C, os valores dos índices de refração (n) deverão permanecer constantes. Portanto, medida de índice de refração não serve como critério para verificar se o berilo foi tratado abaixo de 800°C. Considerando que os índices de refração constituem a principal ferramenta para identificação de gemas, como identificar o berilo tratado? Esse mesmo tipo de interpretação é válido, também, para o caso para densidade relativa.

De Carvalho (2004) havia observado uma tendência sugestiva de correlação positiva entre os dados da densidade relativa e dos índices de refração (n_o e n_e), onde ocorre, de modo geral, um acréscimo nos valores desses dois parâmetros em pegmatitos da região de Governador Valadares (MG), seqüência SW-NE: Ipê, Ferreirinha I e II, Jonas Lima I e II e Escondido. Esta correlação positiva estaria relacionada ao acréscimo observado nos teores de álcalis em amostras coletadas nesta mesma seqüência, ou seja, de corpos menos diferenciados para os mais diferenciados. Este tipo de correlação entre álcalis e densidade relativa já foi descrito por Schaller *et al.* (1962). Além disso, Cerný & Turnock (1975) e Cerný & Hawthorne (1976) mencionaram que há aumento da densidade com o índice de refração e que este cresce com a incorporação de álcalis e água na estrutura do berilo. Gandini (1999) e De Carvalho (2004) observaram que os teores de álcalis indicam, também, a existência de um zonamento geoquímico interno nos corpos pegmatíticos da referida região, responsáveis pela variação da densidade relativa e índices de refração em amostras de um mesmo pegmatito.

Esta correlação positiva entre densidade relativa (Tabela 5.7) e índices de refração (Tabela 5.9) foi observada nas amostras analisadas da goshenita INMG01 e água-marinha verde VDMG01, tanto antes (Figura 5.12) como depois de submetidas a tratamento térmico (Figura 5.13).

A maioria das amostras apresentou variações de 0,001 ou 0,002 nos valores dos índices de refração (n_o e n_e) depois do tratamento térmico (Tabela 5.9). Como a precisão do refratômetro gemológico óptico pode chegar a $\pm 0,001$, as variações de até 0,002 nos valores dos índices de refração e de até 0,004 nos da birrefringência, podem ser consideradas normais e passíveis de serem atribuídas a erros do método. Entretanto, deve ser levado em conta também que estas variações podem ter sido ocasionadas pela ação do tratamento térmico, ou da combinação de erros do método e efeitos do tratamento.

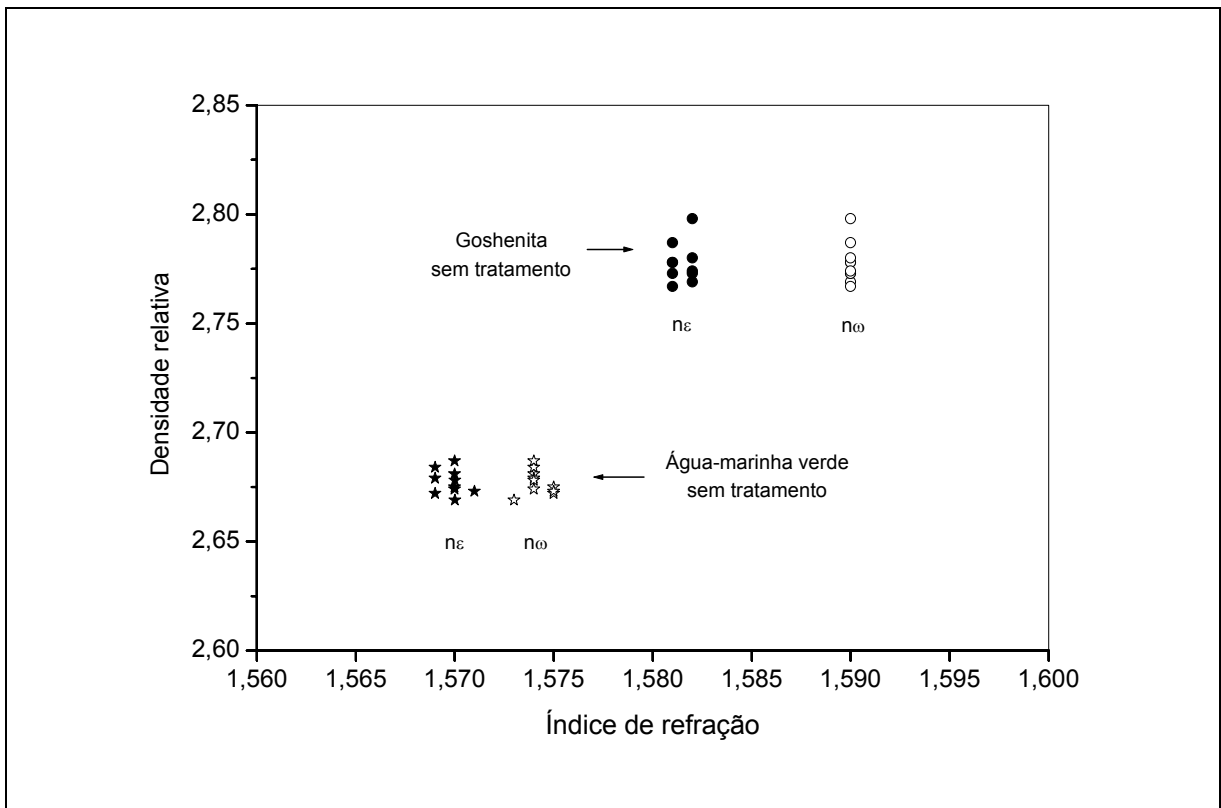


Figura 5.12 – Densidade relativa x índices de refração (n_o e n_e) em amostras das variedades goshenita e água-marinha verde, antes do tratamento térmico.

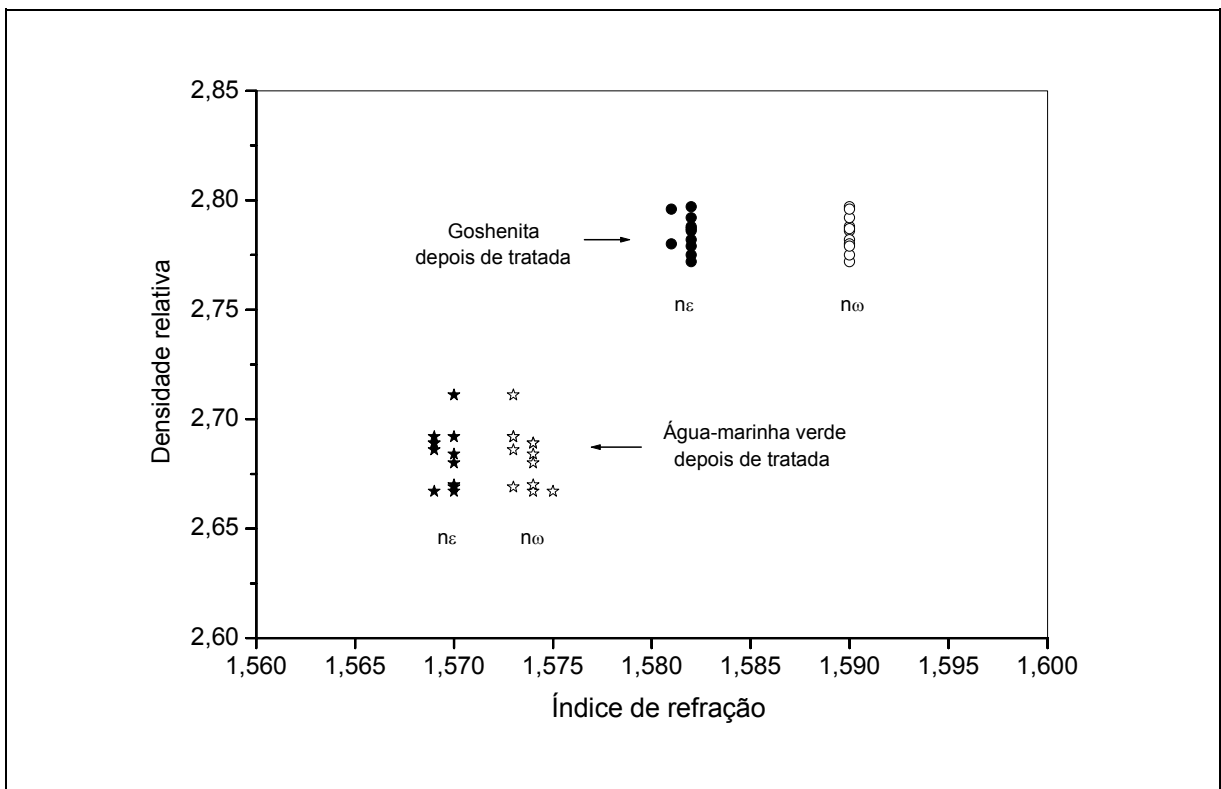


Figura 5.13 – Densidade relativa x índices de refração (n_o e n_e) em amostras das variedades goshenita e água-marinha verde, depois de submetidas a tratamento térmico.

Se considerados apenas os valores dos índices de refração (n_o e n_e) e da birrefringência destas duas seqüências de amostras, poder-se-ia concluir, por exemplo, que a temperatura do tratamento térmico foi indiferente para estes dois parâmetros das variedades goshenita e água-marinha verde. Com este raciocínio, acrescentar-se-ia que o tempo de duração do tratamento também não produziu mudanças significativas nos índices de refração e na birrefringência destas variedades. Entretanto, deve ser levado em consideração que foram só duas seqüências, compostas de amostras que foram extraídas de apenas dois cristais, um de cada variedade.

5.6. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

O parâmetro a é, praticamente, o mesmo em todas as 42 amostras analisadas (Tabela 5.10), com pequenas variações entre 9,214Å (heliodoro) e 9,224Å (morganita). Para o parâmetro c foram detectadas variações mais amplas (Tabela 5.10) entre 9,148Å (morganita) e 9,188Å (goshenita), principalmente para as amostras de água-marinha e heliodoro. As razões c/a foram sempre próximas da média 0,994 (Tabela 5.10) e, considerando os erros de medida, todas as amostras investigadas podem ser classificadas como berilo “normal”, que é o berilo que apresenta ambas as substituições tetraédrica e octaédrica, ou o berilo sem qualquer tipo de substituição (Aurischio *et al.* 1988).

Os parâmetros a e c e, portanto, o volume da cela unitária do berilo, variam de acordo com o tipo de rocha do pegmatito onde o mineral foi gerado. A Tabela 5.10 tem exemplos de variações destes parâmetros que ocorrem entre amostras de variedades diferentes de um mesmo depósito (heliodoro e morganita de Equador-RN e água-marinha azul e verde de Santa Maria de Itabira-MG), amostras de uma mesma variedade de um depósito (morganita de Equador-RN) e até de amostras diferentes de um mesmo cristal (goshenita, morganita e água-marinha verde da região nordeste de Minas Gerais).

Tem sido proposto na literatura que a presença de álcalis e água nos canais proporciona um aumento no parâmetro c , enquanto a permanece constante (Bakakin *et al.* 1970, Sampaio Filho & Sighinolfi 1973, Aurischio *et al.* 1988, Manier-Glavinaz *et al.* 1989a). Entretanto, não existe consenso, na literatura científica, sobre as variações dos parâmetros a e c em função das impurezas químicas presentes na estrutura do berilo de origem pegmatítica.

Sosedko (1957) sugeriu que a presença de álcalis provoca um aumento no parâmetro c , permanecendo quase constante o valor de a . Bakakin *et al.* (1967) concluem que a substituição parcial de Be por Li é acompanhada de um aumento dos parâmetros a e c , sendo o aumento de c maior. Por outro lado, a substituição parcial do Al por Li na estrutura do berilo, mantendo constante o Be, promove um aumento do parâmetro a . Esses autores enfatizam que, devido ao grande raio iônico do Cs (1,67Å), esse elemento entraria nos canalículos estruturais como íon neutralizador de carga, causando o aumento da cela unitária na direção do eixo cristalográfico a .

Tabela 5.10 – Parâmetros *a* e *c* da cela unitária, volume da cela unitária (*V*) e a densidade calculada (*d*).

Amostra	Cor	Procedência	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>	<i>V</i>	<i>d</i>
AMPP01	amarelo	Padre Paraíso (MG)	9,214 (0)	9,196 (0)	0,9981 (1)	676,16	2,640
AOEQ01	amarelo	Equador (RN)	9,216 (3)	9,145 (4)	0,9923 (6)	672,73	2,654
AOEQ02	amarelo	Equador (RN)	9,220 (5)	9,168 (9)	0,9943 (0)	674,85	2,645
AONP01	amarelo	Nova Palmeira (PB)	9,207 (3)	9,155 (4)	0,9944 (5)	672,07	2,656
AONP02	amarelo	Nova Palmeira (PB)	9,217 (4)	9,140 (6)	0,9917 (8)	672,46	2,655
AONP03	amarelo	Nova Palmeira (PB)	9,210 (3)	9,152 (4)	0,9937 (6)	672,33	2,655
<i>Valor Médio</i>	–	–	<i>9,214 (4)</i>	<i>9,152 (6)</i>	<i>0,9933 (8)</i>	<i>672,89</i>	<i>2,653</i>
AZBC01	azul	Região NE de Minas Gerais	9,218 (2)	9,193 (3)	0,9973 (4)	676,44	2,639
AZEQ01	azul	Equador (RN)	9,231 (3)	9,149 (5)	0,9911 (7)	675,15	2,644
AZJS01	azul	Junco do Seridó (PB)	9,206 (4)	9,159 (0)	0,9949 (0)	672,33	2,655
AZJS02	azul	Junco do Seridó (PB)	9,226 (6)	9,142 (7)	0,9908 (0)	673,90	2,649
AZMA01	azul	Malta (PB)	9,213 (3)	9,194 (3)	0,9979 (4)	675,85	2,641
AZPP01	azul	Padre Paraíso (MG)	9,223 (5)	9,150 (7)	0,9921 (9)	674,08	2,648
AZPP02	azul	Padre Paraíso (MG)	9,213 (1)	9,194 (1)	0,9979 (2)	675,91	2,641
AZQX01	azul	Quixeramobim (CE)	9,218 (2)	9,169 (5)	0,9947 (6)	674,77	2,646
AZSL01	azul	Santa Luzia (PB)	9,220 (3)	9,194 (2)	0,9971 (4)	676,83	2,637
AZSM01	azul	Santa Maria de Itabira (MG)	9,220 (7)	9,151 (7)	0,9925 (0)	673,73	2,650
AZTP01	azul	Taperoá (PB)	9,220 (1)	9,177 (0)	0,9953 (0)	675,68	2,642
AZTP02	azul	Taperoá (PB)	9,219 (6)	9,149 (0)	0,9924 (0)	673,47	2,651
<i>Valor Médio</i>	–	–	<i>9,219 (4)</i>	<i>9,169 (8)</i>	<i>0,9945 (9)</i>	<i>674,85</i>	<i>2,645</i>
INCB01	incolor	Cubati (PB)	9,222 (8)	9,203 (0)	0,9980 (0)	677,81	2,634
INCB02	incolor	Cubati (PB)	9,225 (3)	9,175 (5)	0,9945 (7)	676,21	2,640
INMG01	incolor	Região NE de Minas Gerais	9,217 (5)	9,195 (8)	0,9975 (0)	676,53	2,639
INMG02	incolor	Região NE de Minas Gerais	9,219 (4)	9,173 (7)	0,9951 (9)	675,17	2,644
INMG03	incolor	Região NE de Minas Gerais	9,222 (3)	9,193 (4)	0,9968 (5)	677,09	2,636
<i>Valor Médio</i>	–	–	<i>9,221 (6)</i>	<i>9,187 (0)</i>	<i>0,9964 (0)</i>	<i>676,56</i>	<i>2,638</i>
RSEQ01	rosa	Equador (RN)	9,221 (3)	9,146 (4)	0,9918 (5)	673,48	2,651
RSEQ02	rosa	Equador (RN)	9,225 (3)	9,142 (3)	0,9910 (4)	673,77	2,649
RSEQ03	rosa	Equador (RN)	9,224 (3)	9,142 (5)	0,9912 (6)	673,57	2,650
RSEQ04	rosa	Equador (RN)	9,231 (5)	9,149 (8)	0,9911 (0)	675,12	2,644
RSEQ05	rosa	Equador (RN)	9,220 (4)	9,162 (9)	0,9937 (0)	674,52	2,646
RSMG01	rosa	Região NE de Minas Gerais	9,230 (3)	9,140 (4)	0,9902 (6)	674,31	2,647
RSMG02	rosa	Região NE de Minas Gerais	9,221 (5)	9,157 (9)	0,9930 (0)	674,30	2,647
<i>Valor Médio</i>	–	–	<i>9,225 (4)</i>	<i>9,148 (7)</i>	<i>0,9917 (9)</i>	<i>674,15</i>	<i>2,648</i>
VDBC01	verde	Região NE de Minas Gerais	9,209 (2)	9,187 (2)	0,9976 (2)	674,76	2,646
VDBC02	verde	Região NE de Minas Gerais	9,219 (5)	9,185 (7)	0,9963 (9)	676,10	2,640
Vddb01	verde	Águas Vermelhas (MG)	9,217 (3)	9,192 (3)	0,9972 (5)	676,29	2,640
VDLT01	verde	Itauninha (MG)	9,219 (3)	9,185 (3)	0,9963 (5)	676,06	2,640
VDLT02	verde	Itauninha (MG)	9,217 (2)	9,190 (2)	0,9971 (3)	676,04	2,641
VDMG01	verde	Região NE de Minas Gerais	9,215 (2)	9,155 (2)	0,9935 (3)	673,23	2,652
VDMG02	verde	Região NE de Minas Gerais	9,211 (4)	9,191 (4)	0,9978 (6)	675,27	2,644
VDSM01	verde	Santa Maria de Itabira (MG)	9,215 (2)	9,199 (3)	0,9983 (4)	676,49	2,639
VDSM02	verde	Santa Maria de Itabira (MG)	9,231 (8)	9,152 (9)	0,9914 (0)	675,35	2,643
VDSM03	verde	Santa Maria de Itabira (MG)	9,217 (1)	9,196 (2)	0,9978 (3)	676,60	2,638
VDSV01	verde	São Vicente do Seridó (PB)	9,227 (4)	9,188 (5)	0,9957 (7)	677,51	2,635
<i>Valor Médio</i>	–	–	<i>9,218 (4)</i>	<i>9,184 (5)</i>	<i>0,9963 (6)</i>	<i>675,79</i>	<i>2,641</i>
MXEQ01	<i>Maxixe</i>	Equador (RN)	9,219 (3)	9,149 (4)	0,9925 (6)	673,39	2,651

Os números entre parênteses são os erros estimados para 95% de confiança.

Os valores de *a* (Å), *c* (Å), *V* (Å³) e *d* (g/cm³) foram obtidos por difratometria de raios X, a temperatura ambiente.

Bakakin *et al.* (1970), a partir de dados de difração de raios X e de análises químicas de berilo de várias partes do mundo, classificaram as amostras de berilo em três tipos isomórficos, representados pelas letras **n**, **o** e **t**. O tipo **n** representa o berilo de composição próxima da ideal, o tipo **o** contém substituição parcial do Al por Fe, Mg, Sc, Mn e outros elementos e, o tipo **t**, é caracterizado pela substituição do Be por Li. No berilo tipo **o**, ocorre aumento do parâmetro **a** e, no tipo **t**, um aumento substancial no valor de **c**. Sampaio Filho *et al.* (1973) mostraram que um acréscimo no conteúdo de Fe ou de Fe + Mg + Mn causa aumento no parâmetro **a**, enquanto **c** permanece constante. Correia Neves *et al.* (1984), por sua vez, concluem que a substituição do Al por Fe e Mg afeta também os valores dos parâmetros **a** e **c**, visto que os maiores valores de **c** foram encontrados em berilo com teores sensivelmente baixos de Cs₂O, contendo, porém, teores relativamente altos de Fe₂O₃ e MgO.

César-Mendes *et al.* (1998) verificaram que no cristal de berilo mais rico em Cs₂O, da região de São José da Safira (MG), o valor de **c** é maior, confirmando as conclusões de Sosedko (1957). Por outro lado não foram observadas as correlações entre o parâmetro **a** e o teor de Fe reportadas por Sampaio Filho *et al.* (1973) e nem aquelas entre o parâmetro **c** e o teor de Cs₂O, determinadas por Correia Neves *et al.* (1984). Gandini *et al.* (2001) verificaram, para cristais de berilo da região de Governador Valadares (MG), que aumentos na concentração de álcalis (Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺) proporcionavam acréscimos aos valores dos índices de refração, densidade relativa e parâmetro **a** da cela unitária, enquanto o parâmetro **c** permanecia constante. No entanto, De Carvalho (2004) concluiu que a entrada de álcalis na estrutura do berilo resulta em um acréscimo do parâmetro **c**, enquanto que **a** permanece constante ou sofre um acréscimo insignificante.

Para Viana (2002), uma correlação positiva entre os parâmetros **a** e **c**, o volume da cela unitária e a soma dos conteúdos de álcalis, parece existir. A mesma tendência foi observada para parâmetros da cela unitária *versus* quantidade de íons de ferro octaédrico e de canal. Entretanto, concluiu que, salvo se mais amostras com conteúdo intermediário de álcalis sejam investigadas, uma conclusão definitiva a respeito da influência dos íons de canal sobre os parâmetros da cela unitária, não pode ser concebida.

A difração de raios X foi utilizada também para investigar o efeito do aquecimento sobre o berilo. O tratamento térmico pode proporcionar modificações macroscópicas, microscópicas, químicas estruturais e/ou ópticas na amostra ou gema. A temperatura máxima aplicada e o tempo de duração do tratamento são igualmente muito importantes. Os tratamentos térmicos realizados a temperaturas elevadas (>800°C) em amostras de água-marinha (azul e verde), goshenita, heliodoro e morganita, produziram modificações significativas na cor e diafanidade das amostras tratadas, quando o berilo torna-se branco e translúcido, com o aspecto de cerâmica (porcelana). Estas modificações podem ser observadas macroscopicamente e seriam decorrentes de uma possível *transformação de fase* do berilo.

No primeiro tipo de experimento, as amostras de cada variedade foram aquecidas, durante 1 ou 2 horas, sob atmosfera de ar estático, a temperaturas relacionadas à mudança de cor ou perda de

massa máxima. Em seguida, foram resfriadas à temperatura ambiente e preparadas para a difração de raios X. Pelos difratogramas, o comportamento da água-marinha azul (Figura 5.14) é semelhante aos obtidos para água-marinha verde (Figuras 5.15 e 5.16), goshenita (Figura 5.17), heliodoro (Figura 5.18) e morganita (Figura 5.19). Todas as fases foram identificadas como berilo, tanto em amostras naturais como nas tratadas em diferentes temperaturas. As intensidades dos picos são diferentes, mas não foram detectadas modificações na estrutura do material, mesmo quando a provável *transformação de fase* do berilo foi observada macroscopicamente.

No segundo tipo de experimento, 14 amostras de água-marinha verde e 14 de goshenita, extraídas, respectivamente, de um mesmo cristal, foram aquecidas, sob atmosfera de ar estático, a 10 temperaturas diferentes de 100 em 100°C, entre 100 a 1.000°C, durante 1 hora, e temperatura fixa de 800°C e tempos de 1, 2, 3, 6 e 15 horas. Em seguida, foram resfriadas à temperatura ambiente, preparadas para difração de raios X e determinação dos parâmetros da cela unitária. As amostras da água-marinha verde quando aquecidas entre 100 e 1.000°C apresentaram relação *c/a* de 0,998, parâmetro *a* entre 9,208 e 9,217Å e parâmetro *c* variando de 9,192 a 9,197Å (Tabela 5.11). Se considerada a cela unitária da amostra natural (relação *c/a* = 0,993, *a* = 9,215Å e *c* = 9,155Å), as amostras aquecidas sofreram uma expansão na direção do eixo *c*. Comportamento similar ocorreu com as determinações em goshenita (Tabela 5.11).

No terceiro tipo de experimento, 4 amostras de água-marinha azul e 4 água-marinha verde, provenientes de Santa Maria de Itabira (MG), foram aquecidas, durante 1 hora, sob atmosfera de ar estático, a temperaturas entre 500 a 1.250°C, associadas à mudança de cor e/ou de diafanidade e região de perda de massa máxima (“antes, durante e depois”). Em seguida, foram resfriadas à temperatura ambiente, preparadas para difração de raios X e determinação dos parâmetros da cela unitária. Pelos resultados da Tabela 5.12 e, considerando que as determinações foram realizadas à temperatura ambiente, não foi possível estabelecer se durante o aquecimento, houve alterações nos parâmetros da cela unitária como foi observado por Viana (2002) e Viana *et al.* (2002b).

Para estes três tipos de experimentos deve-se tomar muito cuidado com as interpretações dadas às mudanças nos valores dos parâmetros da cela unitária, torna-se necessário identificar o agente ou mecanismo responsável, porque variações podem ocorrer até mesmo para amostras retiradas de um único cristal, como é o caso das amostras VDSM01, VDSM02 e VDSM03 (Tabelas 5.10 e 5.12).

Morosin (1972) e Schlenker *et al.* (1977) observaram uma expansão do parâmetro *a*, enquanto o parâmetro *c* apresenta uma contração da temperatura ambiente até 300°C e uma expansão em temperaturas superiores. Viana (2002) utilizando difratômetro de raios X *Siemens D-5000* (radiação Cu-K α) e experimentos seqüenciais a partir da temperatura ambiente até 1.200°C, de 20 em 20°C, cada um com duração de ~30 minutos, significando que as 4 amostras investigadas permaneceram a temperaturas acima de 800°C durante cerca de 10 horas, identificou contrações ou expansões de *a* e *c*.

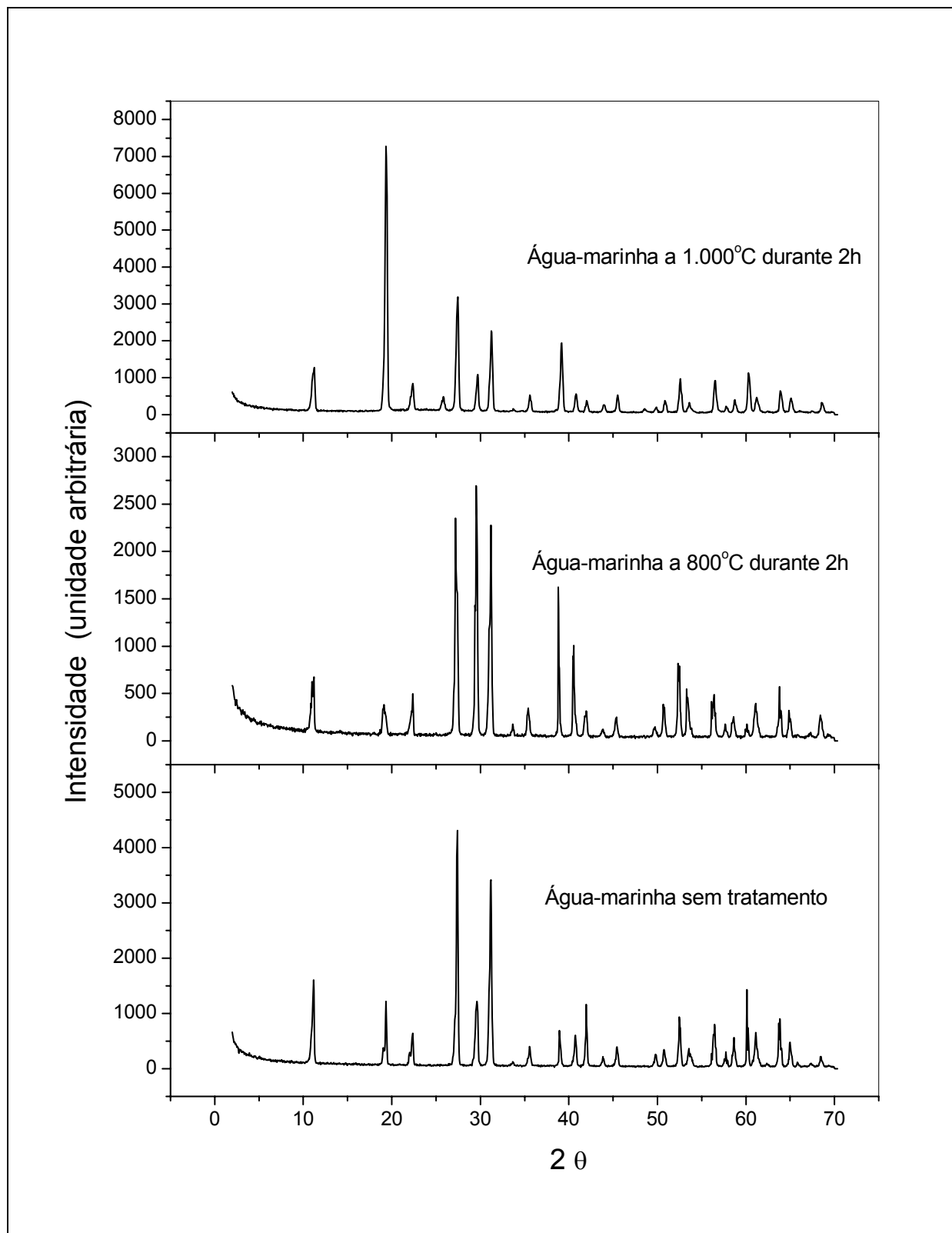


Figura 5.14 – Difratoformas de raios X da água-marinha azul AZAM01 em diferentes temperaturas.

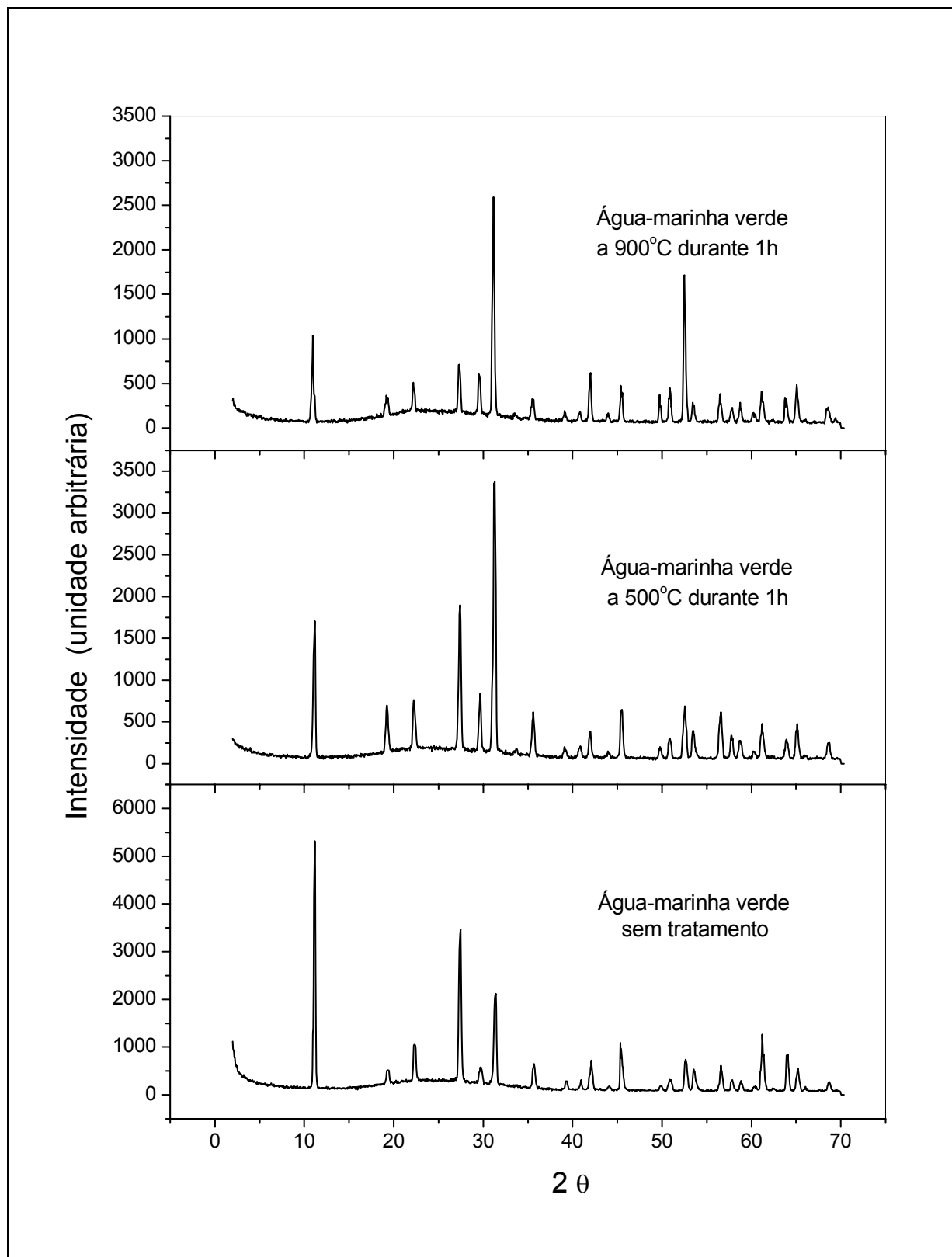


Figura 5.15 – Difratomogramas de raios X da água-marinha verde VDMG01 em diferentes temperaturas.

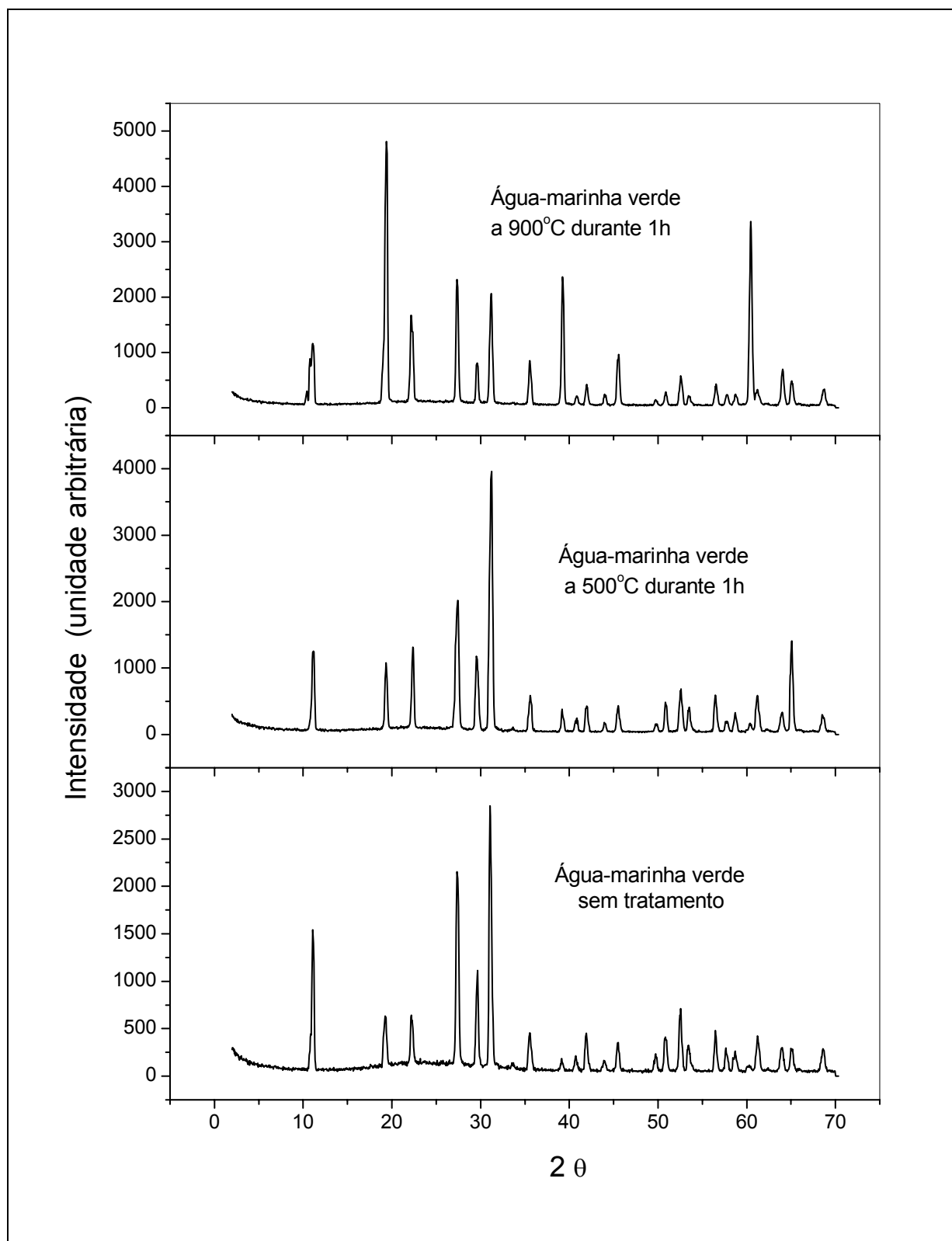


Figura 5.16 – Difratoformas de raios X da água-marinha verde VDSM01 em diferentes temperaturas.

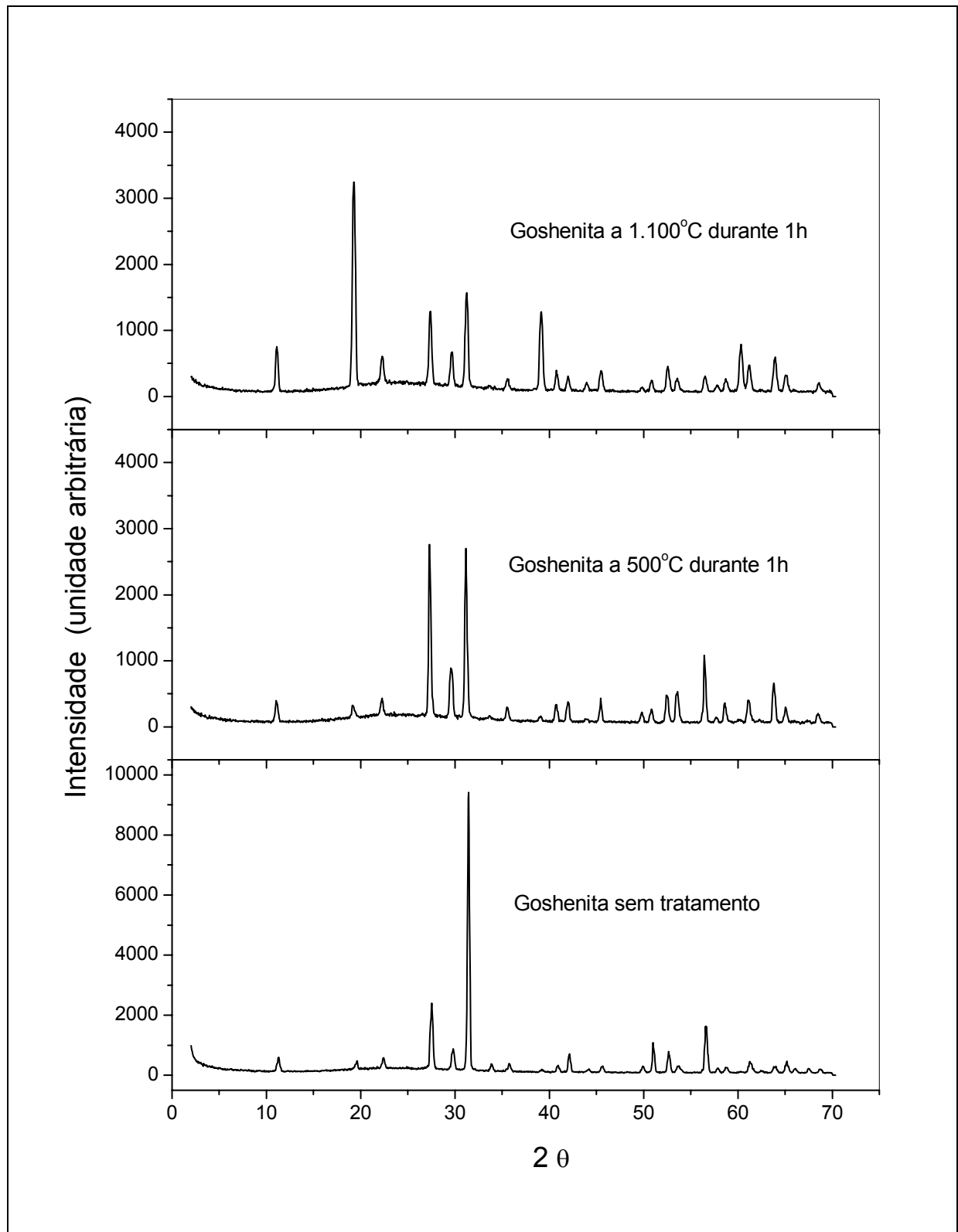


Figura 5.17 – Difratoformas de raios X da goshenita INMG01 em diferentes temperaturas.

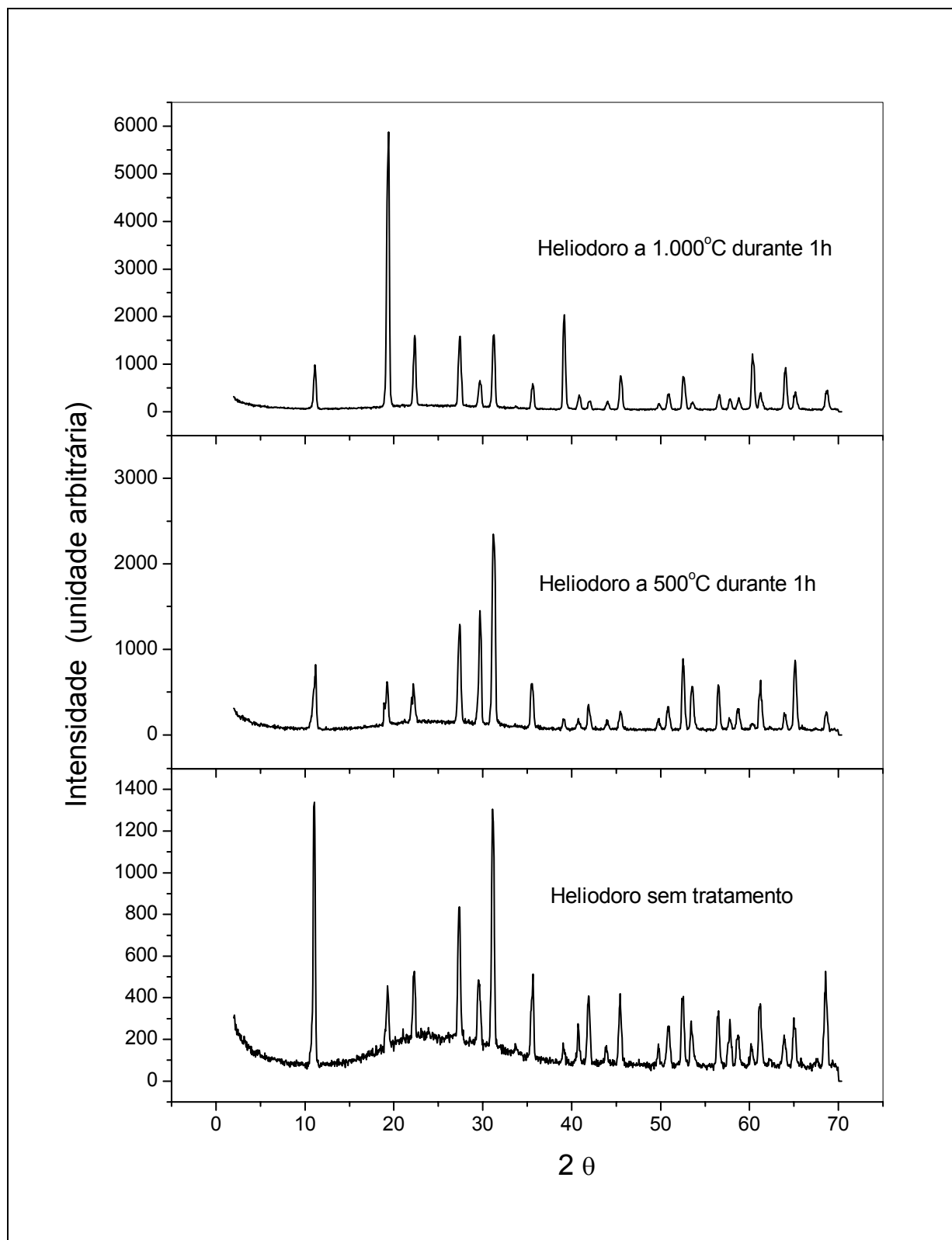


Figura 5.18 – Difratomogramas de raios X do heliodoro AOEQ01 em diferentes temperaturas.

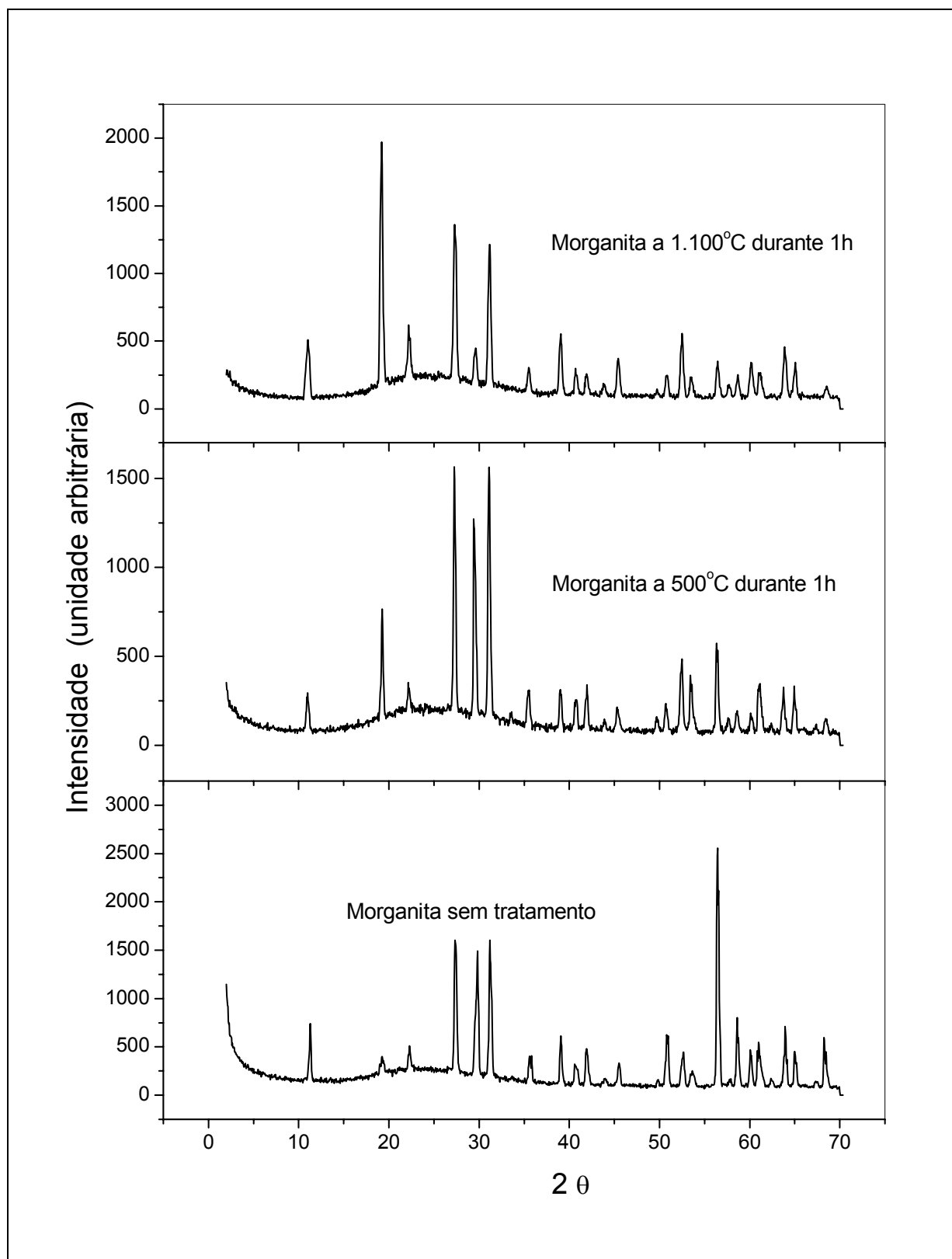


Figura 5.19 – Difratogramas de raios X da morganita RSMG01 em diferentes temperaturas.

Tabela 5.11 – Densidade relativa (**d**), índices de refração (**n**), birrefringência (**b**) e parâmetros da cela unitária (**a**, **c**) das amostras água-marinha verde VDMG01 e da goshenita INMG01, antes e depois do tratamento térmico.

Amostra	T (°C)	t (h)	cor	d	n _e	n _o	b	a (Å)	c (Å)	c/a
	–	–	incolor	2,776	1,582	1,590	0,008	9,217 (5)	9,195 (8)	0,9981 (0)
	100	1	incolor	2,786	1,582	1,590	0,008	9,221 (1)	9,237 (2)	1,0017 (3)
	200	1	incolor	2,788	1,582	1,590	0,008	9,218 (0)	9,223 (0)	1,0005 (1)
	300	1	incolor	2,787	1,582	1,590	0,008	9,218 (1)	9,224 (2)	1,0006 (2)
	400	1	incolor	2,782	1,582	1,590	0,008	9,216 (0)	9,230 (2)	1,0016 (2)
	500	1	incolor	2,772	1,582	1,590	0,008	9,222 (1)	9,218 (1)	0,9996 (2)
	600	1	incolor	2,780	1,581	1,590	0,009	9,217 (0)	9,226 (0)	1,0009 (1)
INMG01*	700	1	incolor	2,775	1,582	1,590	0,008	9,218 (1)	9,227 (2)	1,0009 (2)
	800	1	incolor	2,779	1,582	1,590	0,008	9,225 (1)	9,217 (1)	0,9992 (2)
	900	1	branco	2,738	–	–	–	9,221 (1)	9,194 (1)	0,9971 (2)
	1.000	1	branco	2,616	–	–	–	9,212 (0)	9,217 (0)	1,0005 (0)
	800	2	incolor	2,797	1,582	1,590	0,008	9,221 (1)	9,211 (0)	0,9990 (4)
	800	3	incolor	2,792	1,582	1,590	0,008	9,215 (1)	9,223 (0)	1,0009 (2)
	800	6	incolor	2,796	1,581	1,590	0,009	9,219 (1)	9,232 (1)	1,0014 (2)
	800	15	branco	2,722	–	–	–	9,220 (1)	9,230 (1)	1,0011 (2)
	–	–	verde	2,686	1,570	1,574	0,004	9,215 (2)	9,155 (2)	0,9935 (3)
	100	1	verde	2,689	1,569	1,574	0,005	9,213 (0)	9,195 (1)	0,9979 (2)
	200	1	verde	2,684	1,570	1,574	0,004	9,212 (0)	9,192 (0)	0,9978 (1)
	300	1	verde	2,667	1,569	1,574	0,005	9,208 (1)	9,197 (2)	0,9988 (2)
	400	1	azul	2,667	1,570	1,575	0,005	9,217 (1)	9,194 (3)	0,9975 (4)
	500	1	azul	2,689	1,569	1,574	0,005	9,216 (0)	9,194 (0)	0,9976 (1)
	600	1	azul	2,692	1,569	1,573	0,004	9,212 (2)	9,188 (2)	0,9974 (3)
VDMG01**	700	1	azul	2,711	1,570	1,573	0,003	9,214 (0)	9,192 (0)	0,9976 (1)
	800	1	azul	2,670	1,570	1,574	0,004	9,209 (2)	9,192 (2)	0,9981 (3)
	900	1	azul	2,686	1,569	1,573	0,004	9,215 (0)	9,194 (0)	0,9976 (1)
	1.000	1	branco	2,630	–	–	–	9,214 (1)	9,195 (0)	0,9979 (2)
	800	2	azul	2,680	1,570	1,574	0,004	9,214 (0)	9,196 (2)	0,9980 (2)
	800	3	azul	2,669	1,570	1,573	0,003	9,214 (1)	9,195 (1)	0,9979 (2)
	800	6	azul	2,692	1,570	1,573	0,003	9,216 (1)	9,192 (0)	0,9974 (2)
	800	15	azul	2,677	–	–	–	9,213 (1)	9,193 (1)	0,9979 (2)

(*) = quinze amostras retiradas de um único cristal de goshenita proveniente da região nordeste de Minas.

(**) = quinze amostras retiradas de um único cristal de água-marinha verde proveniente da região nordeste de Minas.

Temperatura (T, °C) e tempo de duração do tratamento (t, h).

Os números entre parênteses são os erros estimados para 95% de confiança.

Os valores de **a** (Å) e **c** (Å) foram obtidos por difratometria de raios X, a temperatura ambiente.

Tabela 5.12 – Parâmetros (**a**, **c**) e volume da cela unitária (**V**) e a densidade calculada (**d**) de amostras de água-marinha azul e verde, antes e depois do tratamento térmico.

Amostras	Temp. (°C)	Tempo (h)	a	c	c/a	V	d
AZSM01	–	–	9,220 (7)	9,151 (7)	0,9931 (0)	673,73	2,650
AZSM01-500	500	1	9,220 (2)	9,195 (1)	0,9972 (2)	676,96	2,637
AZSM01-850	850	1	9,218 (3)	9,190 (2)	0,9970 (4)	676,23	2,640
AZSM01-1000	1.000	1	9,238 (7)	9,185 (3)	0,9943 (8)	678,86	2,630
AZSM01-1250	1.250	1	9,220 (2)	9,191 (1)	0,9969 (2)	676,66	2,638
VDSM01	–	–	9,215 (2)	9,199 (3)	0,9983 (4)	676,49	2,639
VDSM01-500	500	1	9,228 (2)	9,193 (2)	0,9963 (1)	677,99	2,633
VDSM01-750	750	1	9,233 (1)	9,193 (0)	0,9957 (4)	678,75	2,630
VDSM01-900	900	1	9,227 (3)	9,193 (1)	0,9964 (4)	677,88	2,633
VDSM01-1050	1.050	1	9,230 (3)	9,194 (0)	0,9960 (3)	678,33	2,632
VDSM01	–	–	9,215 (2)	9,199 (3)	0,9983 (4)	676,49	2,639
VDSM02	–	–	9,231 (7)	9,152 (9)	0,9914 (2)	675,35	2,643
VDSM03	–	–	9,217 (1)	9,196 (2)	0,9978 (3)	676,60	2,638
<i>Média</i>	–	–	9,221 (6)	9,182 (1)	0,9958 (9)	676,15	2,640

Os números entre parênteses são os erros estimados para 95% de confiança.

Os valores de **a** (Å) e **c** (Å), **V** (Å³) e **d** (g/cm³) foram obtidos por difratometria de raios X, a temperatura ambiente.

As propriedades físicas e químicas dependem diretamente da quantidade de água e de outros íons, como álcalis e ferro, localizados nos canais estruturais do berilo. Viana (2002, 2004) e Viana *et al.* (2002b) calcularam o coeficiente de expansão térmica (α) de uma amostra água-marinha azul-esverdeada a partir do efeito da temperatura sobre os parâmetros da cela unitária no intervalo de 25°C a 1.200°C (Figura 5.20). As curvas da Figura 5.20.b foram derivadas dos ajustes da Figura 5.20.a. Os coeficientes de expansão $\alpha_a = -2,9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ e $\alpha_c = -8,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, são constantes no intervalo de 25°C a cerca de 700°C e ambos são independentes da temperatura. A 850°C os coeficientes atingem o valor zero e, a partir dessa temperatura tornam-se positivos e variáveis com a temperatura. A contração dos parâmetros *a* e *c* com o aumento da temperatura e o deslocamento da banda do infravermelho centrada em 1.200cm^{-1} foram atribuídas à interação entre a água nos canais e os anéis de silício (Viana 2002).

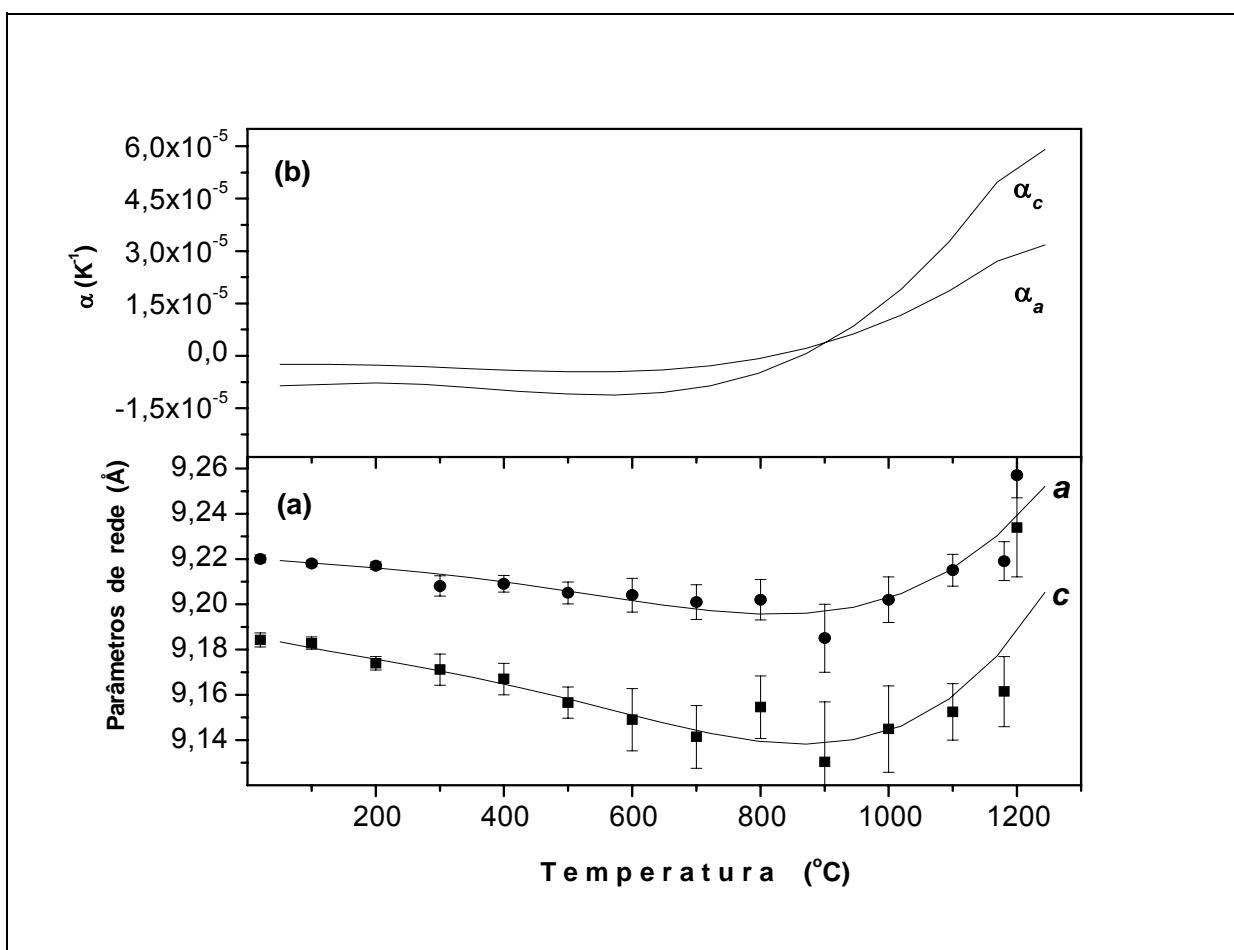


Figura 5.20 – Efeito da temperatura sobre os parâmetros da cela unitária (a) e os coeficientes de expansão térmica (b) de uma amostra de água-marinha azul-esverdeada (Viana 2002, 2004; Viana *et al.* 2002b).

Viana (2002) e Viana *et al.* (2002b) verificaram que as amostras com menores quantidades de água tipo II e, conseqüentemente, com maiores concentrações de água tipo I, são estáveis acima de 1.200°C, enquanto que as com menor conteúdo de água tipo I são estáveis somente até ~900°C.

Observaram, também, que nas amostras azuis, os parâmetros da cela unitária diminuem continuamente com o aumento da temperatura até $\sim 800^{\circ}\text{C}$ (Figura 5.21) e um ajuste linear para os dados indica contração dos coeficientes de expansão térmica. Entre 800°C e 1.000°C , dependendo da amostra, há um mínimo e, acima dessa temperatura, ocorre um aumento em ambos os parâmetros. Os coeficientes de expansão térmica calculados foram de $\alpha_a = -5,2 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ e $\alpha_c = -9,1 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Em média, a contração do parâmetro c é cerca de 2 a 3 vezes maior que a do parâmetro a . As temperaturas onde os mínimos ocorrem (Figuras 5.19 e 5.20) são muito próximas das temperaturas que a água dos canais é removida da estrutura, sugerindo que a contração do eixo está relacionada à quantidade de água estrutural.

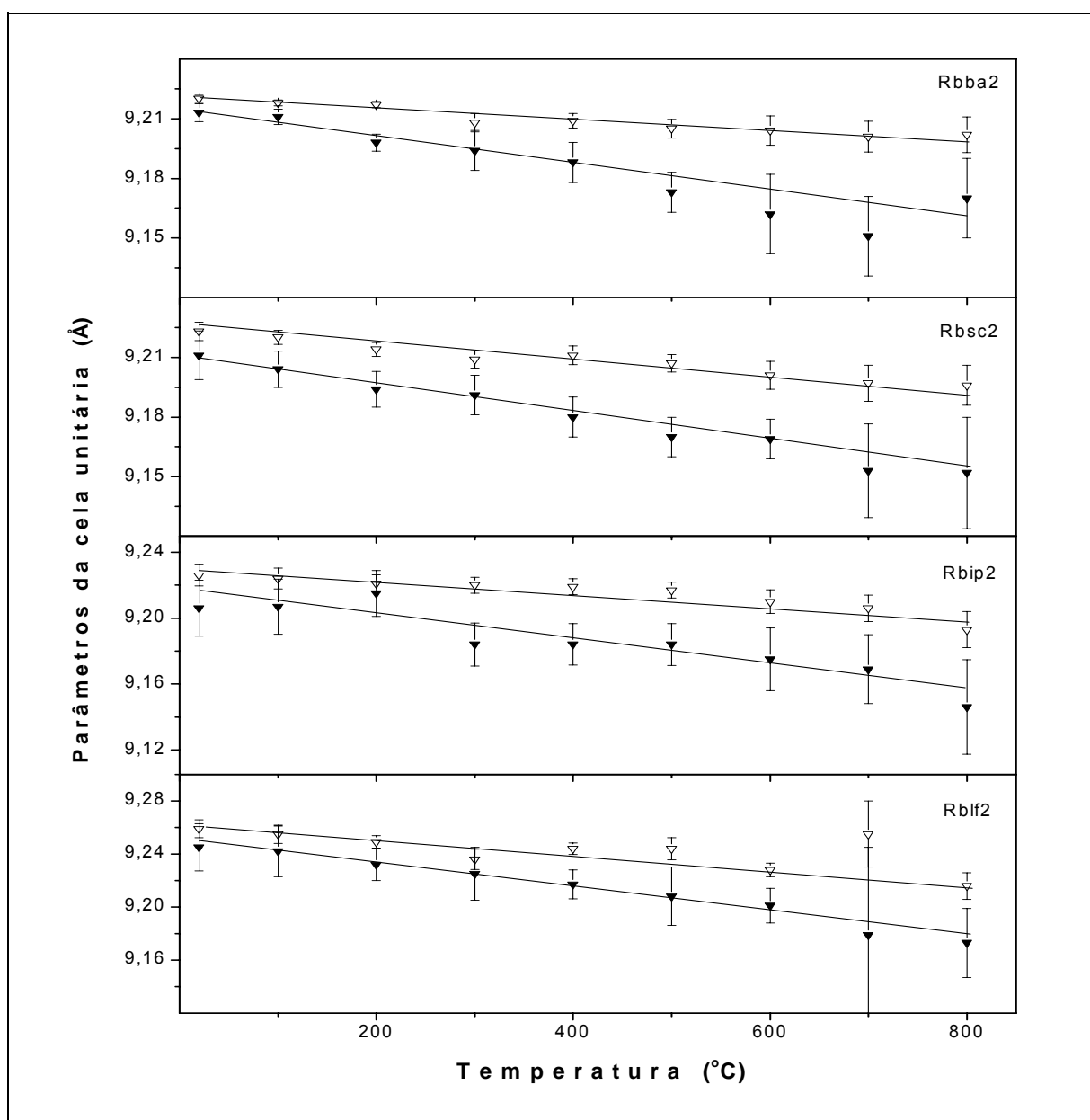


Figura 5.21 – Efeito da temperatura sobre os parâmetros a (triângulos vazios) e c (triângulos preenchidos) da cela unitária em amostras de água-marinha azul procedentes de Pedra Azul e Araçuaí (MG). A linha sólida indica o melhor ajuste linear para os dados. Coeficiente de correlação entre 0,90 e 0,99 (Viana 2002, Viana *et al.* 2002b).

5.7. MICROSSONDA ELETRÔNICA

A primeira dúvida foi sobre qual seria a seqüência mais adequada para listar os óxidos em uma tabela com os resultados obtidos nas análises. As seqüências encontradas na literatura são diferentes, podem variar muito de uma para outra e, conforme o caso, não é possível identificar qual o critério utilizado para estabelecer a seqüência completa. Beus (1966), Deer *et al.* (1966), Correia-Neves *et al.* (1984), Aurisicchio *et al.* (1994), Gandini *et al.* (2001), Graça (2001), Viana (2002), Viana *et al.* (2001a,b; 2002b), De Carvalho (2004), Lagoeiro *et al.* (2004), entre outros, são exemplos do que foi exposto anteriormente. Em face disto, apesar de estar analisando amostras provenientes de depósitos e regiões geográficas diferentes, a opção adotada foi colocar os óxidos selecionados de acordo com as suas quantidades relativas médias, acumuladas em todas as análises, ou seja, na Tabela 5.13, os óxidos SiO₂, Al₂O₃, Cs₂O, Na₂O, FeO, MgO, K₂O, MnO, Cr₂O₃, CaO, Rb₂O e TiO₂ foram colocados nesta ordem (decrecente) tendo em vista os respectivos teores médios acumulados em 30 amostras das 5 variedades analisadas.

Na Tabela 5.13 pode ser observado que dois conjuntos de variedades guardam excelente correlação entre as quantidades relativas das análises dos óxidos selecionados. No primeiro, as amostras de morganita e goshenita têm exatamente a mesma seqüência, do mais abundante para o de menor concentração, para os óxidos SiO₂, Al₂O₃, Cs₂O, Na₂O, FeO, K₂O, MnO, Cr₂O₃, CaO e Rb₂O e, no segundo, para as amostras de água-marinha azul e heliodoro, esta seqüência passa a ser de SiO₂, Al₂O₃, FeO, Na₂O, MgO, Cs₂O, MnO, K₂O e Cr₂O₃. Se consideradas todas as análises das 30 amostras de berilo, excluindo os três componentes principais da fórmula cristaloquímica do berilo (SiO₂, Al₂O₃ e BeO), as concentrações de Cs₂O, Na₂O e FeO, foram marcantes e merecem ser destacadas, também, sob a forma de um gráfico, a Figura 5.22.

As concentrações de Cs₂O são mais elevadas (acima de 1,00%) nas amostras da variedade morganita que, mesmo sendo provenientes de depósitos e regiões geográficas diferentes (Equador – RN e nordeste de Minas Gerais) têm em média de 2,80%, na goshenita INMG01 (2,93%) e nas amostras VDDB01 e VDDB02 de água-marinha verde com 1,45% e 1,00% em cada uma, respectivamente. Enquanto todas as amostras de morganita e a maioria das de goshenita são ricas em Cs, todas as amostras de heliodoro e água-marinha azul apresentaram baixas concentrações de Cs₂O.

As concentrações acima de 1,00% de Na₂O foram encontradas nas amostras da variedade morganita (média de 1,07%) e na goshenita INMG01 (1,21%). Ainda são passíveis de destaque aquelas amostras com concentrações entre 0,50% e 1,00% e, neste caso, estão a água-marinha azul AZTP01 (0,84% de Na₂O), a goshenita INCB01 (0,76% de Na₂O e 0,52% de Cs₂O) e a água-marinha verde VDSDM01 (0,64% de Na₂O). Por outro lado, quase a totalidade das amostras de heliodoro, água-marinha (azul e verde), apresentaram menos de 0,35% de Na₂O.

Tabela 5.13 – Teores (%) de óxidos em amostras de berilo natural (sem tratamento térmico), analisados por microsonda eletrônica.

Amostra	Procedência	Cor do berilo	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cs ₂ O	Na ₂ O	FeO	MgO	K ₂ O	MnO	Cr ₂ O ₃	CaO	Rb ₂ O	TiO ₂	Total
AMPP01	Padre Paraíso (MG)	amarelo	67,49	18,89	0,03	0,09	0,41	0,01	0,01	0,01	0,02	0,00*	0,00*	0,00*	86,97
AOEQ01	Equador (RN)	amarelo-ouro	65,89	18,48	0,03	0,27	0,34	0,14	0,02	0,01	0,00*	0,00*	0,01	0,00*	85,18
AOEQ02	Equador (RN)	amarelo-ouro	66,83	18,80	0,03	0,19	0,22	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00*	0,00*	0,01	86,12
AONP01	Nova Palmeira (PB)	amarelo-ouro	66,47	18,82	0,03	0,21	0,22	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00*	0,01	85,80
AONP02	Nova Palmeira (PB)	amarelo-ouro	66,13	18,90	0,02	0,23	0,19	0,01	0,01	0,01	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	85,51
AZBC01	Nordeste de MG	azul	65,64	18,15	0,06	0,21	0,86	0,32	0,06	0,02	0,00*	0,00*	0,01	0,00*	85,34
AZEQ01	Equador (RN)	azul	66,62	18,58	0,02	0,28	0,32	0,11	0,01	0,02	0,02	0,01	0,00*	0,01	85,99
AZEQ02	Equador (RN)	azul	65,92	18,57	0,01	0,34	0,28	0,11	0,02	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,01	85,27
AZJS01	Junco do Seridó (PB)	azul	66,51	18,46	0,14	0,29	0,57	0,05	0,01	0,02	0,01	0,00*	0,00*	0,00*	86,07
AZMA01	Malta (PB)	azul-claro	65,40	17,99	0,10	0,35	0,85	0,19	0,02	0,01	0,00*	0,00*	0,01	0,00*	84,92
AZPP01	Padre Paraíso (MG)	azul	67,39	18,80	0,14	0,04	0,58	0,00*	0,02	0,01	0,01	0,00*	0,00*	0,00*	87,00
AZSM01	Santa Maria de Itabira (MG)	azul	64,56	17,83	0,04	0,23	1,16	0,00*	0,02	0,02	0,00*	0,01	0,01	0,00*	83,87
AZTP01	Taperoá (PB)	azul	65,44	18,03	0,25	0,84	0,88	0,02	0,04	0,02	0,01	0,00*	0,00*	0,00*	85,52
INCB01	Cubati (PB)	incolor	66,02	18,61	0,52	0,76	0,08	0,00*	0,03	0,02	0,01	0,00*	0,00*	0,00*	86,06
INMG01	Nordeste de MG	incolor	63,65	18,14	2,93	1,21	0,04	0,00*	0,02	0,01	0,00*	0,01	0,00*	0,01	86,02
INPP01	Padre Paraíso (MG)	incolor	67,46	18,92	0,01	0,07	0,26	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00*	0,01	86,76
RSEQ01	Equador (RN)	rosa-claro	63,69	18,14	2,73	1,03	0,06	0,01	0,04	0,02	0,00*	0,01	0,05	0,00*	85,77
RSEQ02	Equador (RN)	rosa-claro	64,59	18,35	2,89	1,19	0,06	0,01	0,03	0,02	0,02	0,01	0,00*	0,00*	87,16
RSEQ03	Equador (RN)	rosa-claro	65,15	18,50	2,60	1,06	0,04	0,00*	0,03	0,02	0,02	0,01	0,00*	0,00*	87,44
RSMG01	Nordeste de MG	rosa-claro	63,93	18,27	2,66	0,97	0,01	0,00*	0,03	0,01	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	85,88
RSMM01	Nordeste de MG	rosa-claro	64,64	18,38	3,10	1,10	0,01	0,00*	0,03	0,01	0,01	0,01	0,00*	0,00*	87,30
VDBC01	Nordeste de MG	verde	64,70	18,40	0,21	0,10	0,58	0,04	0,01	0,01	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	84,05
VDBC02	Nordeste de MG	verde	64,88	18,58	0,05	0,12	0,56	0,03	0,01	0,01	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	84,24
Vddb01	Águas Vermelhas (MG)	verde	66,06	18,51	1,45	0,06	0,61	0,00*	0,03	0,03	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	86,75
Vddb02	Águas Vermelhas (MG)	verde	66,71	18,70	1,00	0,06	0,56	0,00*	0,03	0,03	0,00*	0,01	0,01	0,00*	87,11
VDEQ01	Equador (RN)	verde	66,52	18,74	0,02	0,21	0,26	0,08	0,01	0,01	0,02	0,00*	0,00*	0,01	85,88
VDMG01	Nordeste de MG	verde	66,74	18,78	0,07	0,08	0,31	0,01	0,01	0,01	0,00*	0,00*	0,00*	0,01	86,04
VDPP01	Padre Paraíso (MG)	verde	67,62	18,95	0,20	0,04	0,40	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00*	0,00*	0,00*	87,24
VDSM01	Santa Maria de Itabira (MG)	verde	65,67	17,52	0,02	0,64	1,34	0,19	0,02	0,02	0,01	0,01	0,00*	0,01	85,46
VDSV01	São Vicente do Seridó (PB)	verde	66,56	18,50	0,03	0,32	0,35	0,18	0,02	0,02	0,01	0,00*	0,00*	0,00*	86,00

0,00* = abaixo do limite de detecção.

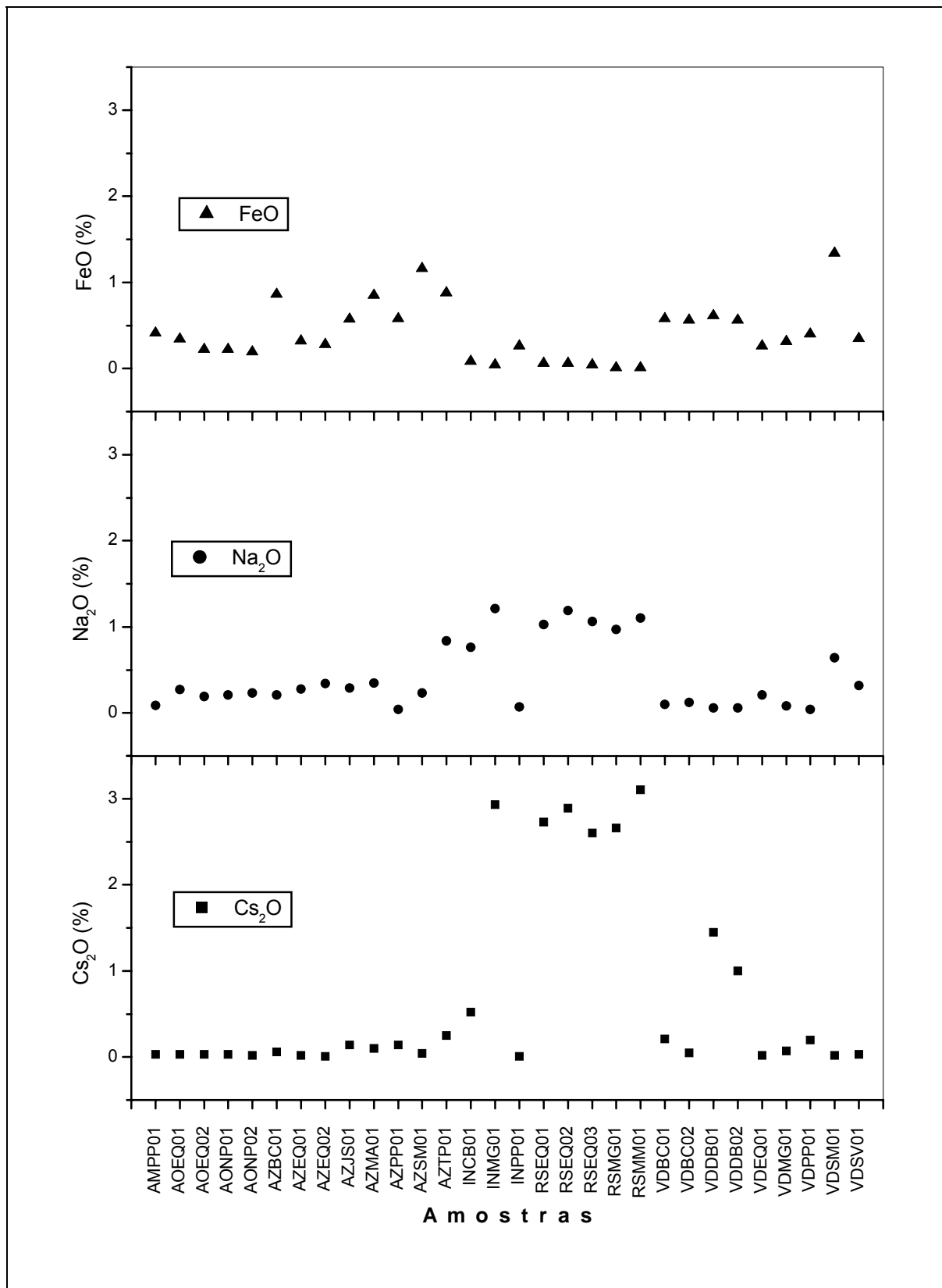


Figura 5.22 – Teores (%) dos óxidos Cs₂O, Na₂O e FeO em amostras de berilo natural (sem tratamento térmico) de várias localidades, analisados por microsonda eletrônica.

Fora os elementos principais, o Cs^+ é o mais abundante nas amostras analisadas de morganita e goshenita, enquanto o Na^+ , é o segundo nas de morganita, goshenita, água-marinha azul e heliodoro. Os teores elevados de Cs_2O e Na_2O nestas amostras (Figura 5.22) justificam classificá-las como berilo rico em Cs^+ e Na^+ da classificação de Beus (1966) e modificada por Černý (1975).

Segundo dados da literatura, os metais alcalinos, principalmente o Cs^+ pode atingir até 5%. Essa porcentagem é função da natureza genética e do teor de outros elementos presentes. As concentrações de Cs^+ e Na^+ estão vinculadas às origens das diferentes variedades de berilo do depósito. Como exemplo disto são as respectivas quantidades de Cs_2O e Na_2O encontradas nas amostras provenientes de Equador (RN) e Padre Paraíso (MG). Entretanto, berilo alcalino que contém quantidades apreciáveis de Na^+ e Cs^+ e, evidentemente, estes íons de maior raio iônico devem estar ocupando canais que, de outro modo, estariam vazios, distribuindo as cargas positivas para que eles possam ser compensados pelas substituições por outros cátions, em qualquer outra parte da estrutura. A água, freqüentemente relacionada nas análises de berilo, pode também estar localizada nesses canais Deer *et al.* (1966).

Os conteúdos de FeO encontrados nas amostras de água-marinha azul (0,28 a 1,16%), água-marinha verde (0,26 a 1,34%) e heliodoro (0,19 a 0,41%), confirmam a presença desse elemento cromóforo destas variedades de berilo. Excluindo os componentes principais, o FeO é o componente em maior quantidade presente nas amostras analisadas, principalmente nas de água-marinha azul e verde (Figura 5.22). Os destaques são para os conteúdos de FeO acima de 1,00%, registrados nas amostras de água-marinha verde VDSM01 (1,34%) e de água-marinha azul AZSM01 (1,16%), ambas provenientes do mesmo depósito de berilo, localizado em Santa Maria de Itabira (MG). Já nas amostras de goshenita e morganita, que são ricas em Cs_2O e do Na_2O (Figura 5.22), as concentrações de FeO foram as menores e, portanto, são inversamente proporcionais.

Deve ficar bem claro que não é a quantidade do elemento Fe que determina a saturação da cor na variedade. As cores são diferentes (azul e verde) porque o elemento cromóforo Fe tem estados de valência diferentes (Fe^{2+} e Fe^{3+}) e, em quantidades relativas diferenciadas, ocupam posições diferentes na estrutura do berilo (Viana 2002, Viana *et al.* 2001b, 2002b). Por exemplo, os conteúdos de FeO das amostras de água-marinha azul AZPP01 (0,58%), heliodoro AMPP01 (0,41%), água-marinha verde VDPP01 (0,40%) e goshenita INPP01 (0,26%) são muito próximos, entretanto, definem quatro cores diferentes para quatro variedades de berilo de Padre Paraíso (MG). O mesmo é válido para as amostras provenientes de Equador (RN). Como a análise por ativação neutrônica e microsonda eletrônica não identificam o agente de cor destas variedades de berilo, uma vez que não permitem definir o estado de valência ou de coordenação do Fe (se Fe^{2+} e/ou Fe^{3+}), bem como a quantidade e a posição de cada elemento na estrutura do berilo, a opção foi realizar análises de espectroscopia Mössbauer em amostras de água-marinha (azul e verde), cujos resultados são discutidos no item 5.10 (pág. 131).

Na maioria das amostras analisadas, as concentrações de MgO não ultrapassaram 0,01%, entretanto, em 23% delas, os teores variaram de 0,11% a 0,32% de MgO. As maiores quantidades pertencem a amostras das variedades água-marinha azul (AZBC01, AZMA01, AZEQ01 e AZEQ02), água-marinha verde (VDSM01 e VDSV01) e heliodoro (AOEQ01). Chama a atenção às concentrações das amostras AOEQ01 e AOEQ02 que, mesmo sendo provenientes de um mesmo depósito (Equador – RN), têm 0,14% e 0,01% de MgO, respectivamente. Isto pode, provavelmente, ser devido à coleta de amostras em pontos diferentes do depósito/pegmatito. As variedades morganita e goshenita, pelas 8 análises realizadas, são muito pobres em MgO. Somente em 3 amostras foram encontradas concentrações de MgO e elas não ultrapassam 0,01%. Pelos resultados obtidos, as concentrações de Mg^{2+} estão diretamente vinculadas às diferentes variedades de berilo do depósito.

As concentrações de K_2O e MnO, detectadas nas análises, foram muito pequenas. De um modo geral, variaram entre 0,01% e 0,06%, com valores mais frequentes de 0,01% e 0,02%. Destaque para as amostras de morganita, provenientes de Equador (RN) e nordeste de Minas Gerais, com concentrações entre 0,03% e 0,04% de K_2O .

Em praticamente todas as amostras analisadas, independentemente de cor ou depósito, foram encontradas concentrações de 0,01% ou 0,02% de MnO. Para Wood & Nassau (1968), o Mn^{2+} , em coordenação octaédrica, é o responsável pela cor rosa da variedade morganita. Não é a quantidade de Mn^{2+} que determina a saturação da cor rosa da morganita, tampouco, a simples presença do íon Mn^{2+} define cor rosa para o berilo. O elemento Mn, em seus estados de valência Mn^{2+} e Mn^{3+} , pode estar presente em todas as variedades de berilo (amarelo, azul, incolor, rosa, verde e vermelho), mas, quando em quantidades relativas diferenciadas ocupando sítios octaédricos na estrutura do berilo, define a cor de apenas duas variedades, morganita e bixbita (variedade gemológica), respectivamente.

A caracterização dos três metais alcalinos Cs, Na e Rb, que ocupam os canais dos berilos, permite buscar algumas correlações entre as quantidades desses elementos com a procedência e a cor das amostras analisadas. Entretanto, tendo em vista que somente em 6 amostras foram detectadas concentrações de Rb_2O , sendo 5 com 0,01% e 1 de 0,05%, este tipo de correlação ficou mais apropriado para ser desenvolvido apenas com os resultados das análises por ativação neutrônica.

A água-marinha azul é tratada termicamente para “melhorar” a cor. A água-marinha verde ou esverdeada é aquecida para “adquirir” a cor azul. O heliodoro quando submetido a tratamento térmico pode tornar-se incolor ou, dependendo do local ou depósito onde foi coletado, pode adquirir a cor azul. A morganita de cor clara pode ser melhorada com aquecimento ou tornar-se incolor. Todas estas modificações estão relacionadas à composição química do material.

A microsonda eletrônica tem limitações quanto às determinações de óxidos em baixas concentrações (teores próximos ao limite de detecção) e também do número de coordenação de certos elementos, tais como ferro e manganês. As amostras analisadas antes e depois do tratamento térmico

não são as mesmas, mas pertenceram a um mesmo cristal ou a um mesmo lote de amostras. Mesmo assim, considerando as possíveis mudanças de cor proporcionadas pelo tratamento térmico em variedades de berilo, foram tratadas 9 amostras e analisados os teores dos óxidos SiO₂, Al₂O₃, Cs₂O, Na₂O, FeO, MgO, K₂O, MnO, Cr₂O₃, CaO, Rb₂O e TiO₂, antes de depois do tratamento (Tabela 5.14).

Tabela 5.14 – Teores (%) de óxidos em amostras de berilo submetidas a tratamento térmico, analisados por microsonda eletrônica.

Amostra	Tratamento térmico		Cor do berilo	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cs ₂ O	Na ₂ O	FeO	MgO	K ₂ O	MnO	Cr ₂ O ₃	CaO	Rb ₂ O	TiO ₂	Total
	Temp. (°C)	Tempo (h)														
AOEQ01	–	–	amarelo-ouro	65,89	18,48	0,03	0,27	0,34	0,14	0,02	0,01	0,00*	0,00*	0,01	0,00*	85,18
AOEQ01-500	500	1	incolor	65,72	18,82	0,03	0,22	0,20	0,01	0,01	0,01	0,00*	0,00*	0,00*	0,01	85,02
AONP02	–	–	amarelo-ouro	66,13	18,90	0,02	0,23	0,19	0,01	0,01	0,01	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	85,51
AONP02-500	500	1	incolor (azulado?)	66,42	18,96	0,03	0,23	0,18	0,01	0,01	0,01	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	85,85
AZEQ02	–	–	azul	65,92	18,57	0,01	0,34	0,28	0,11	0,02	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,01	85,27
AZEQ02-500	500	1	azul	65,96	18,55	0,01	0,32	0,29	0,11	0,01	0,01	0,00*	0,01	0,00*	0,00*	85,27
AZSM01	–	–	azul	64,56	17,83	0,04	0,23	1,16	0,00*	0,02	0,02	0,00*	0,01	0,01	0,00*	83,87
AZSM01-500	500	1	azul	65,89	17,99	0,24	0,21	1,04	0,01	0,01	0,01	0,00*	0,00*	0,00*	0,01	85,39
RSEQ01	–	–	rosa-claro	63,69	18,14	2,73	1,03	0,06	0,01	0,04	0,02	0,00*	0,01	0,05	0,00*	85,77
RSEQ01-600	600	1	rosa-claro (?)	63,77	18,22	2,69	1,03	0,03	0,01	0,04	0,02	0,00*	0,01	0,00*	0,01	85,81
RSMG01	–	–	rosa-claro	63,93	18,27	2,66	0,97	0,01	0,00*	0,03	0,01	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	85,88
RSMG01-500	500	1	rosa-claro	64,04	18,26	2,49	0,96	0,01	0,00*	0,03	0,01	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	85,81
RSMM01	–	–	rosa-claro	64,64	18,38	3,10	1,10	0,01	0,00*	0,03	0,01	0,01	0,01	0,00*	0,00*	87,30
RSMM01-600	600	1	incolor (?)	63,71	18,09	3,04	1,15	0,02	0,00*	0,04	0,01	0,00*	0,01	0,00*	0,01	86,08
VDMG01	–	–	verde	66,74	18,78	0,07	0,08	0,31	0,01	0,01	0,01	0,00*	0,00*	0,00*	0,01	86,04
VDMG01-500	500	1	azul	66,82	18,79	0,07	0,08	0,34	0,01	0,01	0,02	0,00*	0,01	0,00*	0,01	86,15
VDMS01	–	–	verde	65,67	17,52	0,02	0,64	1,34	0,19	0,02	0,02	0,01	0,01	0,00*	0,01	85,46
VDMS01-500	500	1	azul	65,23	17,40	0,02	0,71	1,21	0,20	0,03	0,01	0,00*	0,01	0,00*	0,00*	84,81

0,00* = abaixo do limite de detecção.

Pelos resultados registrados na Tabela 5.14, é possível concluir que, mesmo naqueles casos em que o tratamento térmico produziu alterações na cor da amostra, os conteúdos dos óxidos obtidos por microsonda eletrônica, permaneceram inalterados conforme previsto. As pequenas e raras variações de valores são desprezíveis uma vez que estão dentro do erro analítico.

5.8. ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA INSTRUMENTAL

A análise por ativação neutrônica instrumental (*INAA*), foi usada na investigação de elementos maiores, menores e traço em 24 amostras naturais (sem tratamento térmico) das variedades de berilo amarelo, amarelo-ouro (heliodoro), azul (água-marinha), incolor (goshenita), rosa (morganita) e verde (água-marinha) (Polli *et al.* 2006). Trinta elementos químicos foram investigados (Tabela 4.4), mas somente Na, Rb, Cs, Sc, La, Sm, Eu, Tb, U, Hf, Ta, Mo, W, Fe, Co, Ni, Au, Zn, Sb e Br foram detectados (Tabela 5.15). Interferências ocasionadas pelas elevadas concentrações de Cs não permitiram as investigações de Sr, Ba, Ce, Nd, Yb, Th, Zr, Cr, Ag e As.

A exatidão dos resultados foi avaliada por intermédio de análises de materiais de referência certificados *Soil-7*, *GXR-4*, *GXR-5*, *BE-N* e *AC-E*, seguindo os procedimentos de rotina do Laboratório *Pierre Süe* (Joron *et al.* 1997, Maghraoui *et al.* 1999). Os teores medidos e valores recomendados apresentam uma boa concordância (Tabela 5.16), o que garante confiabilidade e precisão para os resultados analíticos das 24 amostras investigadas (Tabela 5.15).

Tabela 5.15 – Elementos maiores, menores e traço em variedades de berilo, obtidos em análise por ativação neutrônica instrumental (INAA)*.

Amostra	Cor	Procedência	Na	Rb	Cs	Sc	La	Sm	Eu	Tb	U	Hf	Ta	Mo	W	Fe	Co	Ni	Au (ppb)	Zn	Sb	Br
AMPP01	amarelo	Padre Paraíso (MG)	1277	13	482	13,8	0,57	0,01	–	–	–	–	0,11	1,2	–	3100	–	5,6	6,2	37	0,03	–
AOEQ01C	amarelo-ouro	Equador (RN)	1763	48	235	0,09	–	–	–	–	0,12	–	0,02	0,37	1,3	1760	–	–	13,6	393	0,23	–
AOEQ01E	amarelo-ouro	Equador (RN)	4760	82	354	81	0,10	0,08	–	0,05	0,66	–	0,32	–	0,83	8760	2,8	–	79,8	285	0,15	–
AONP01	amarelo-ouro	Nova Palmeira (PB)	1696	50	231	0,06	0,16	–	0,49	–	–	–	0,05	–	0,9	1720	–	1,8	7,3	375	0,04	–
AZBC01	azul	Nordeste de MG	5600	168	1189	312	0,32	–	–	–	–	–	–	–	–	12960	–	–	6,1	274	–	–
AZEQ01	azul	Equador (RN)	2192	26	66	1,4	0,12	–	0,2	–	0,09	–	0,05	–	0,38	2420	0,13	–	17	329	–	0,17
AZJS01	azul	Junco do Seridó (PB)	3178	144	1811	1,2	3,6	0,02	–	–	–	–	–	–	–	4060	–	–	106,3	274	–	–
AZMA01	azul-claro	Malta (PB)	1286	32	1142	124	0,14	0,01	–	–	–	–	–	–	–	4230	–	–	28,5	–	–	–
AZPP01	azul	Padre Paraíso (MG)	3296	–	4235	249	–	–	–	–	–	–	–	–	–	3710	–	–	41	–	–	–
AZQX01	azul	Quixeramobim (CE)	2963	49	118	0,3	0,45	–	–	–	16,7	6	–	1,96	1,18	5560	–	–	10,4	333	–	–
AZSL01	azul	Santa Luzia (PB)	2476	59	1168	154	4,3	–	–	–	–	–	–	0,58	–	6240	–	–	10,9	194	–	–
AZSM01	azul	S. Maria Itabira (MG)	1745	30	210	17,7	0,07	–	–	–	–	–	–	–	1,37	7870	–	–	228,4	372	–	–
AZSM02	azul	S. Maria Itabira (MG)	1745	23	1162	18	–	–	–	–	–	–	0,06	–	–	8620	–	16	–	79	0,1	–
AZTP01	azul	Taperoá (PB)	6234	234	2428	55	–	–	–	–	–	–	–	–	–	6770	–	–	406	435	–	–
MXEQ01	azul <i>Maxixe</i>	Equador (RN)	2915	103	771	0,1	–	0,02	–	–	–	–	–	–	–	3100	0,48	–	16	277	–	–
INCB01	incolor	Cubati (PB)	9380	1124	6693	0,3	–	–	0,71	–	–	–	5,9	–	–	530	2,8	–	–	903	0,6	–
INPP01	incolor	Padre Paraíso (MG)	477	18	53	202	0,11	–	–	–	–	–	–	–	1,2	3200	–	–	8,2	107	–	–
RSEQ01	rosa-claro	Equador (RN)	8230	–	26645	2,6	–	–	2,1	–	–	–	–	–	87	–	–	–	–	–	–	–
RSMM01	rosa-claro	Nordeste de MG	8920	354	21059	2,5	–	–	–	–	–	–	3,0	–	–	–	–	–	–	–	1,1	–
VDBC01	verde	Nordeste de MG	843	55	1091	33	0,61	0,02	–	–	–	–	–	–	–	5160	–	–	–	125	–	–
Vddb01	verde	Águas Vermelhas (MG)	2973	114	6502	158	–	–	0,8	–	–	–	–	–	–	4030	5,6	–	–	47	–	–
VDPP01	verde	Padre Paraíso (MG)	2335	56	1649	223	–	–	–	–	–	–	–	–	–	2890	–	–	–	120	–	–
VDSM01	verde	S. Maria Itabira (MG)	5270	52	101	2,0	–	0,01	0,2	–	–	–	–	–	39,7	10240	0,46	–	542	76	0,42	–
VDSV01	verde	S. Vicente Seridó (PB)	2520	83	314	2,4	–	–	–	–	–	–	–	–	–	2820	0,49	–	84,2	236	–	–

(*) = valores em ppm, exceto Au em ppb.

(–) = não determinado ou abaixo do limite de detecção.

Tabela 5.16 – Materiais de referência certificados e limites de detecção utilizados para avaliar os resultados das análises de *INAA*.

Materiais de referência certificados		Na	Rb	Cs	Sc	La	Sm	Eu	Tb	U	Hf	Ta	Mo	W	Fe	Co	Ni	Au*	Zn	Sb	Br
Soil-7	Valor medido	2297	51	5,5	8,9	28	5,1	1,1	0,6	2,5	5,1	0,9	2,1	1,1	26320	9,1	27	–	93	2,3	–
	Valor certificado	2400	51	5,4	8,3	28	5,1	1,0	0,6	2,6	5,1	0,8	2,5	–	25700	8,9	26	–	104	1,7	7
	<i>Intervalo de confiança</i>	2300-2500	47-56	4,9-6,4	6,9-9,0	27-29	4,8-5,5	0,9-1,3	0,5-0,9	2,2-3,3	4,8-5,5	0,6-1,0	0,9-5,1	–	25200-26300	8,4-10,1	21-37	–	101-113	1,4-1,8	3-10
GXR-4	Valor medido	6640	139	2,2	7,7	63,3	6,5	1,46	0,51	6,0	6,1	0,84	380	32,2	30220	14,7	40,8	0,466*	67,3	5,7	–
	Valor recomendado	7100	160	2,8	7,7	64,5	6,6	1,63	0,36	6,2	6,3	0,79	310	30,8	30900	14,6	42	0,470*	73	4,8	0,5
GXR-5	Valor medido	7142	34	2,03	6,9	17,5	3,3	0,89	0,42	1,87	4,4	0,541	40	1,25	33370	28,7	65	10,4*	50	2,99	–
	Valor recomendado	7800	41	2,16	7,4	18,9	3,2	0,95	0,46	2,07	4,6	0,48	31	1,11	33800	29,9	75	16*	49	1,63	7,8
	<i>± incerteza</i>	± 700	± 3	± 0,16	± 0,4	± 1,0	± 0,4	± 0,06	± 0,07	± 0,21	± 0,3	± 0,05	± 7	± 0,26	± 2700	± 1,2	± 8	± 13*	± 9	± 0,28	± 0,4
AC-E	Valor medido	518700	132	2,5	0,31	61,1	26,2	2,2	4,6	4,8	29,4	7,8	2,8	1,68	176300	0,21	–	–	194	0,56	–
	Valor recomendado	493000	152	3	0,11	59	24,2	2	4,8	4,6	27,9	6,4	2,5	1,5	177000	0,2	1,5	–	224	0,4	0,5
BE-N	Valor medido	263600	44	0,65	24,8	82,5	12,5	3,7	1,2	2,6	6,0	6,4	3,1	31,8	903600	64,5	275	–	124	0,30	–
	Valor recomendado	236000	47	0,8	22	82	12,2	3,6	1,3	2,4	5,6	5,7	2,8	29	896000	60	267	–	120	0,26	–
Limites de detecção**		14	0,07	1,6*	2,4*	0,02	1,8*	5,9*	0,7*	6,9*	7,2*	0,5*	0,06	0,05	5	3,9*	0,09	0,12*	0,27	0,9*	0,02

(*) = valores em ppb, demais em ppm.

(**) = valores obtidos a partir de procedimentos analíticos do Laboratório *Pierre Süe* (Joron *et al.* 1997).

De todos os resultados obtidos, apenas 4 teores são de elementos maiores: os de Fe nas amostras de água-marinha AZBC01 (azul) e VDSM01 (verde) e os de Cs nas morganitas RSEQ01 e RSMM01. Destacam-se como típicas de elementos menores, as concentrações de Na em 22 (91,7%) amostras analisadas e, as de Fe, em 10 (90,9%) análises de água-marinha azul, 4 (80%) de água-marinha verde e 4 (100%) de heliodoro. O Cs tem teores de elementos menores em 7 amostras (63,6%) de água-marinha azul, 3 (60%) de água-marinha verde e 1 (50%) de goshenita. A exceção dos 1.124ppm na goshenita INCB01, os teores de Rb são de elementos-traço em 23 (95,8%) amostras. O restante são teores menores que 0,1%, a maioria deles em concentrações na faixa de ppb, e, portanto, de elementos-traço.

A maioria das amostras contém Cs e Na em teores elevados. Pela Tabela 5.15 e Figura 5.23 observa-se que as concentrações de Cs são maiores nas amostras RSEQ01 e RSMM01 (morganita), INCB01 (goshenita), VDDB01 (água-marinha verde) e AZPP01 (água-marinha azul). Os conteúdos de Cs das amostras analisadas – morganita (21.059 a 26.645ppm), goshenita (53 a 6.693ppm), água-marinha verde (101 a 6.502ppm), água-marinha azul (66 a 4.235ppm) e heliodoro (231 a 482ppm) – podem variar de um mínimo de 53ppm (INPP01) a um máximo de 26.645ppm (RSEQ01).

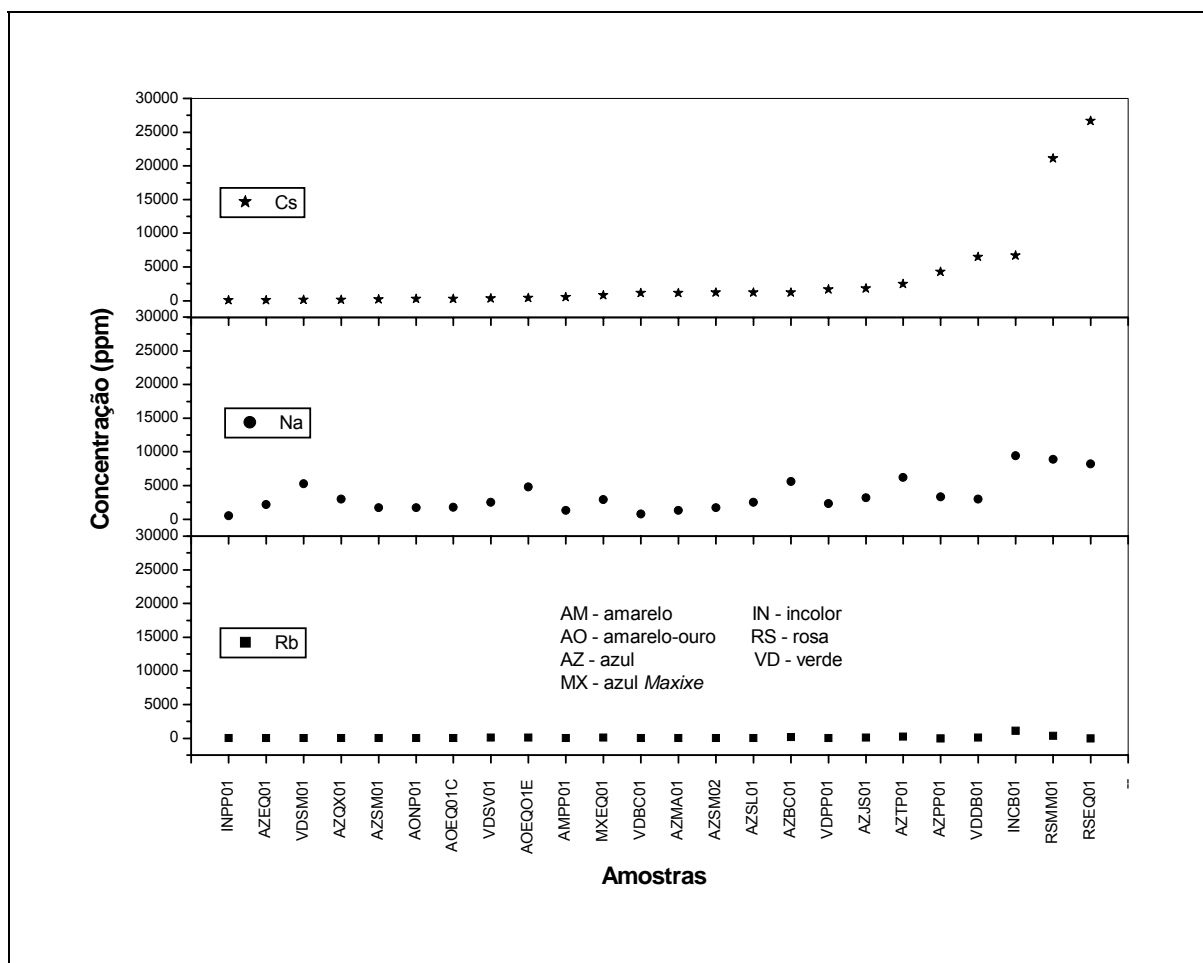


Figura 5.23 – Variação das concentrações dos metais alcalinos Cs, Na e Rb, com Cs em ordem crescente.

Sherriff *et al.* (1991b) mostraram que dentro dos canais, os metais alcalinos Cs⁺, K⁺ e Rb⁺ localizam-se no sítio D₆, de notação *Wyckoff* 2a, a 5.1Å do plano do anel, enquanto que o Na⁺ e o OH⁻ localizam-se no sítio C_{6h}, de notação de *Wyckoff* 2b, a 2.8Å dos planos do anel Si₆O₁₈. Hawthorne & Černý (1977) confirmaram que a molécula de água e o íon Cs⁺ posicionam no sítio **2b** e o Na⁺ posiciona no sítio **2a** e interage com a molécula de água.

Na Figura 5.23 merecem destaque as altas concentrações de Cs nas amostras de morganita RSEQ01 (26.645ppm) e RSMM01 (21.059ppm); goshenita INCB01 (6.693ppm); água-marinha verde VDDB01 (6.502ppm); água-marinha azul AZPP01 (4.235ppm), AZTP01 (2.428ppm) e AZJS01 (1.811ppm) e água-marinha verde VDPP01 (1.649ppm). Em contraste com concentrações mais baixas de Cs das amostras de goshenita INPP01 (53ppm); água-marinha azul AZEQ01 (66ppm); água-marinha verde VDSM01 (101ppm) e água-marinha azul AZQX01 (118ppm). Essa variação, muito provavelmente, está associada ao posicionamento das amostras nos corpos pegmatíticos.

As concentrações de Cs da água-marinha azul AZEQ01 (66ppm), heliodoro AOEQ01C (235ppm), heliodoro AOEQ01E (354ppm), água-marinha azul *Maxixe* MXEQ01 (771ppm) e morganita RSEQ01 (26.645ppm), todas do mesmo depósito (Equador, RN), estão vinculadas às variedades de berilo e seus posicionamentos no pegmatito (Figura 5.24). Da mesma forma, as amostras de goshenita INPP01 (53ppm), heliodoro AMPP01 (482ppm), água-marinha verde VDPP01 (1.649ppm) e água-marinha azul AZPP01 (4.235ppm), as quatro de Padre Paraíso (MG), confirmam esta interpretação. Isto é válido, também, para as concentrações das amostras de água-marinha verde VDSM01 (101ppm) e água-marinha azul AZSM01 (210ppm) e AZSM02 (1.162ppm), as 3 de Santa Maria de Itabira (MG).

A maior concentração de Rb foi registrada na goshenita INCB01 (1.124ppm), seguida pela morganita RSMM01 (354ppm) e água-marinha azul AZTP01 (234ppm), AZBC01 (168ppm) e AZJS01 (144ppm). Os teores de Rb são variáveis: goshenita (18 a 1.124ppm), morganita (354ppm), água-marinha azul (23 a 234ppm), água-marinha verde (52 a 114ppm) e heliodoro (13 a 82ppm).

No caso do Na (Figura 5.23), as maiores concentrações foram encontradas nas amostras de goshenita INCB01 (9.380ppm); morganita RSMM01 (8.920ppm); água-marinha azul AZTP01 (6.234ppm) e AZBC01 (5.600ppm); água-marinha verde VDSM01 (5.270ppm); e heliodoro AOEQ01E (4.760ppm). Os menores teores de Na foram detectados na goshenita INPP01 (477ppm), água-marinha verde VDBC01 (843ppm), heliodoro AMPP01 (1.277ppm), água-marinha azul AZMA01 (1.286ppm) e morganita RSEQ01 (8.230ppm).

Os conteúdos de Rb e Na das amostras INCB01, RSMM01, AZTP01 e AZBC01, poderiam evidenciar uma correlação direta desses dois elementos nestas amostras (Figura 5.23), embora sejam de variedades e depósitos diferentes. A caracterização de três metais alcalinos que ocupam os canais dos berilos – Cs, Na e Rb – permite buscar algumas correlações entre as procedências das amostras analisadas (Figura 5.24) e os teores desses elementos com a cor (Figura 5.25).

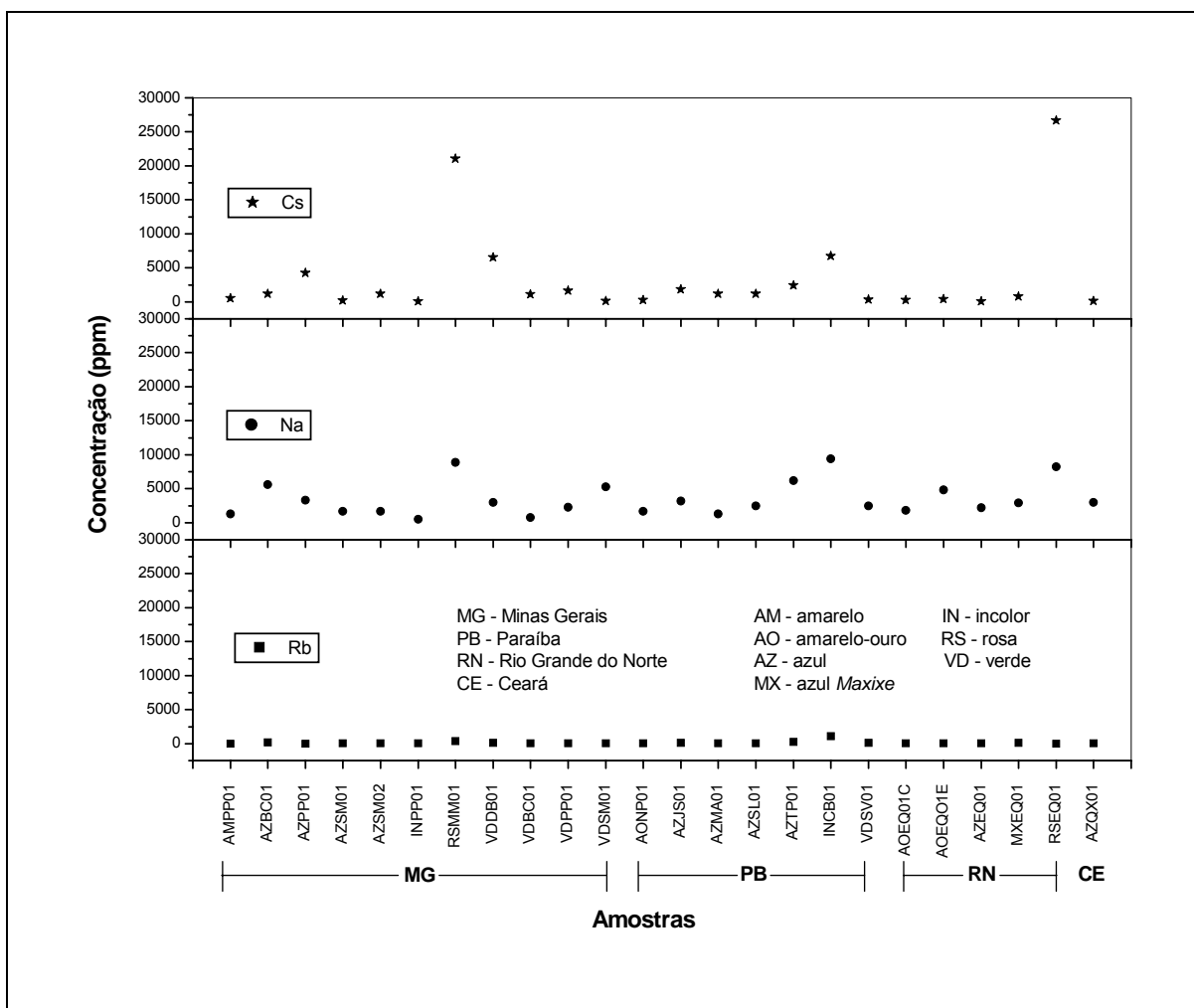


Figura 5.24 – Variação das concentrações dos metais alcalinos Cs, Na e Rb por ocorrências minerais.

O Sc teve as suas maiores concentrações registradas nas amostras de água-marinha azul AZBC01 (312ppm), AZPP01 (249ppm) e AZSL01 (154ppm), água-marinha verde VDPP01 (223ppm), goshenita INPP01 (202ppm), água-marinha verde VDD01 (158ppm). As amostras AZPP01, VDPP01 e INPP01 foram provenientes de um mesmo depósito, e isto poderia evidenciar que o conteúdo de Sc está associado ao depósito e não às variedades de berilo, porque as três têm aproximadamente o mesmo conteúdo, mas, por outro lado, a amostra de heliodoro AMPP01 tem apenas 13,80ppm de Sc e é do mesmo depósito. Comportamento similar observa-se nas amostras de morganita RSEQ01 (2,60ppm), água-marinha azul AZEQ01 (1,44ppm) e heliodoro AOEQ01C (0,09ppm) e AOEQ01E (81ppm). Da mesma forma, podem ser consideradas as baixas concentrações de Sc da água-marinha verde VDSM01 (2,00ppm) e das amostras de água-marinha azul AZSM01 (17,70ppm) e AZSM02 (18,00ppm), uma vez que as três são provenientes de um mesmo depósito.

Os conteúdos de Fe variaram de acordo com as variedades, isto é, água-marinha azul (2.420 a 12.960ppm), água-marinha verde (2.820 a 10.240ppm), heliodoro (1.720 a 8.760ppm) e goshenita (530 a 3.200ppm) e, na ordem, confirmam a influência do Fe na cor destas variedades. Com destaque

para as concentrações de Fe acima de 10.000ppm (>1,00%) detectadas na água-marinha azul AZBC01 (12.960ppm) e água-marinha verde VDSM01 (10.240ppm). Entretanto, não é a quantidade de Fe que determina a saturação da cor na variedade. As amostras de heliodoro AOEQ01C (amarelo-ouro claro) e AOEQ01E (amarelo-ouro escuro) apresentaram 1.760 ppm e 8.760ppm de Fe, respectivamente.

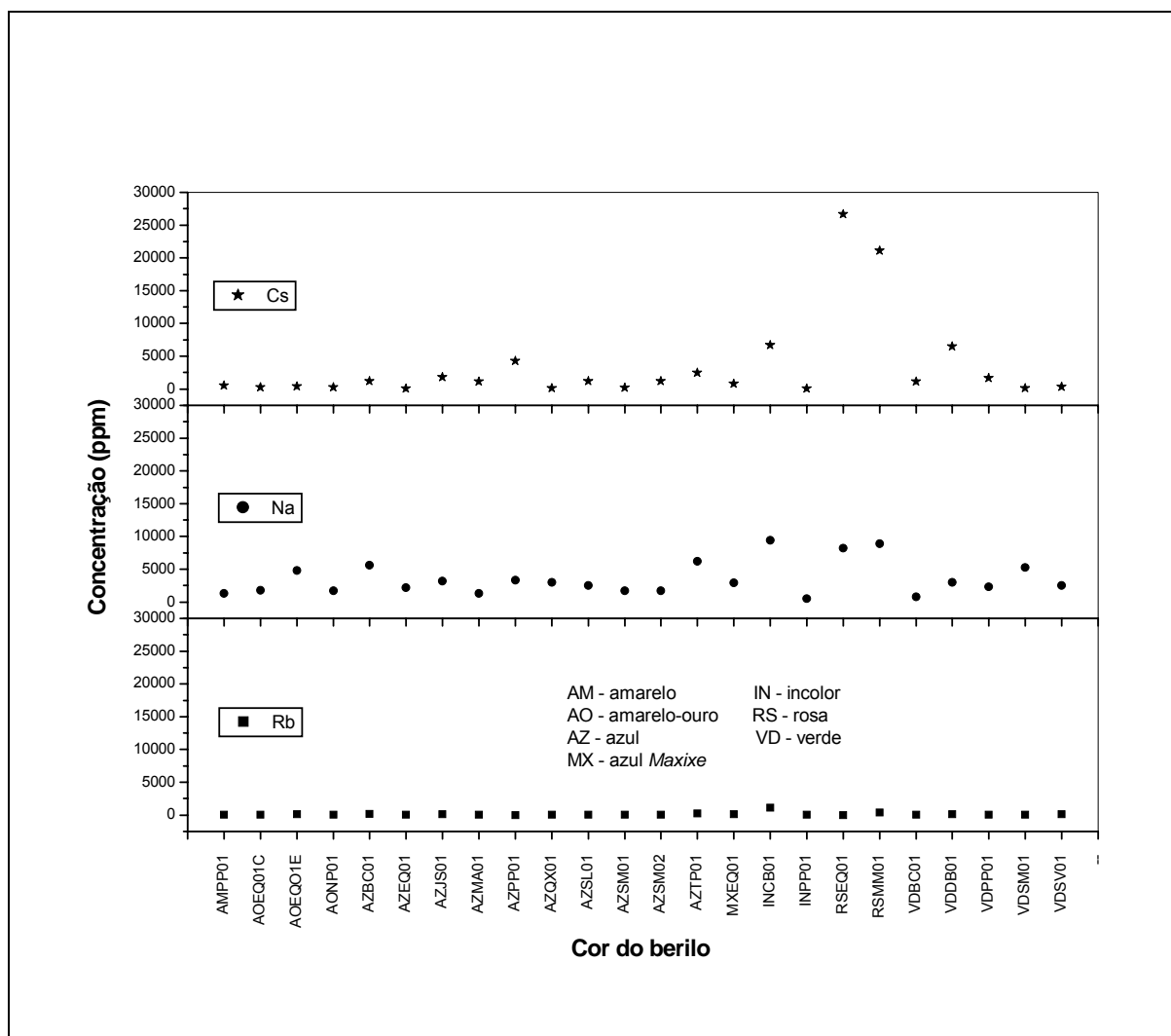


Figura 5.25 – Variação das concentrações dos metais alcalinos Cs, Na e Rb em função das cores do berilo.

As amostras de água-marinha azul AZSM01 e AZSM02 e de água-marinha verde VDSM01 contém 7.870ppm, 8.620ppm e 10.240ppm de Fe, respectivamente. Neste caso as cores são diferentes (azul e verde) porque o elemento cromóforo Fe tem estados de valência diferentes (Fe^{2+} e Fe^{3+}) e, em quantidades relativas diferenciadas, ocupam posições diferentes na estrutura do berilo (Viana 2002, Viana *et al.* 2001a,b, 2002b). Os conteúdos de Fe das amostras de água-marinha azul AZPP01 (3.710ppm), goshenita INPP01 (3.200ppm), heliodoro AMPP01 (3.100ppm) e água-marinha verde VDPP01 (2.890ppm), são muito próximos, entretanto, definem quatro cores diferentes para quatro variedades de berilo de Padre Paraíso (MG).

As amostras das variedades goshenita, heliodoro, água-marinha (azul e verde), contém, em média, 505, 273, 233 e 121ppm de Zn, respectivamente. Com destaque para as amostras de goshenita INCB01 (903ppm), de água-marinha azul AZTP01 (435ppm), de heliodoro AOEQ01C (393ppm) e AONP01 (375ppm), e, também, para as amostras AZSM01 e AZSM02 que apresentaram teores de Zn bem diferentes, 372 e 79ppm cada uma.

Merecem destaques, também, os conteúdos de U na água-marinha azul AZQX01 (16,70ppm), de Ta na goshenita INCB01 (5,87ppm) e morganita RSMM01 (2,96ppm), bem como de La nas amostras de água-marinha AZSL01 (4,32ppm) e AZJS01 (3,60ppm) e de W nas amostras de morganita RSEQ01 (87,00ppm) e água-marinha verde VDMS01 (39,70ppm).

Os teores dos elementos U, Ta, Cs, Rb, Na, Sc, Fe e Au da amostra de heliodoro AOEQ01C, que apresenta cor amarelo-ouro claro, são sempre menores que os da amostra AOEQ01E, de cor amarelo-ouro escuro. Isto sugere uma correlação direta entre as quantidades destes elementos (Ta, Cs, Rb e Na mais no núcleo e Fe mais na borda do pegmatito) e a saturação da cor amarelo-ouro nesta variedade de berilo. Entretanto, para os teores dos elementos Sb, W e Zn, ocorre o contrário.

Com o objetivo de contribuir com os estudos da composição multi-elementar das variedades água-marinha (azul e verde), goshenita, heliodoro e morganita, as análises e interpretações feitas têm como base apenas os elementos investigados, entretanto, existem outros elementos importantes que não foram ou não puderam ser determinados com a metodologia utilizada.

- Por exemplo, a investigação do ^{51}Cr (meia-vida $t_{1/2} = 27,7$ dias) foi prejudicada provavelmente devido a sua concentração baixa e a interferência ocasionada pela elevada concentração de ^{134}Cs (meia-vida $t_{1/2} = 2,062$ anos).
- Os elementos V e Ti possivelmente, nas variedades em estudo, se encontram em teores de traço (ppm ou ppb). Assim, ^{52}V (meia-vida $t_{1/2} = 3,75$ minutos) e ^{51}Ti (meia-vida $t_{1/2} = 5,76$ minutos) não foram investigados supondo que a alta concentração de Al, cujo radionuclídeo ^{28}Al (meia-vida $t_{1/2} = 2,2406$ minutos), deve interferir na detecção do V e Ti.
- Definindo tempos de irradiação, decaimento e contagem convenientes, provavelmente permitiria a determinação do teor de Mn, cujo radionuclídeo ^{56}Mn tem meia-vida $t_{1/2} = 2,5785$ horas.
- Assim, a possibilidade de tais elementos também influírem na cor do berilo, deve ser ressaltado que, sem uma investigação elementar completa, o estudo realizado ainda não pode ser considerado como concluído.

5.9. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Os conteúdos de hidrogênio e lítio, obtidos por ressonância magnética nuclear (RMN), em 18 amostras naturais (sem tratamento térmico) das variedades água-marinha (azul e verde), berilo amarelo, goshenita, heliodoro e morganita, estão listados na Tabela 5.17.

Tabela 5.17 – Teores de hidrogênio e lítio, obtidos por RMN, em variedades de berilo natural.

Amostra	Procedência	Cor do berilo	Hidrogênio		Lítio
			Valor absoluto ¹	Valor relativo ²	Valor absoluto ³
AMPP01	Padre Paraíso (MG)	amarelo	0,36	3,59	0,161
AOEQ01	Equador (RN)	amarelo-ouro	0,48	6,64	0,298
AZJS01	Junco do Seridó (PB)	azul	0,38	11,33	0,508
AZJS02	Junco do Seridó (PB)	azul	0,61	16,76	0,751
AZPP01	Padre Paraíso (MG)	azul	0,26	2,94	0,132
AZSM01	Santa Maria de Itabira (MG)	azul	0,38	1,93	0,086
INMG01	Região NE de Minas Gerais	incolor	0,90	n. d.	n. d.
INPP01	Padre Paraíso (MG)	incolor	0,48	2,28	0,102
INPP02	Padre Paraíso (MG)	incolor	0,25	2,41	0,108
MXEQ01	Equador (RN)	azul (<i>Maxixe</i>)	0,54	10,99	0,493
MXEQ02	Equador (RN)	azul (<i>Maxixe</i>)	0,54	12,42	0,556
RSEQ01	Equador (RN)	rosa	0,68	100,01	4,481
RSEQ02	Equador (RN)	rosa	0,56	83,71	3,751
VDBC01	Região NE de Minas Gerais	verde	0,33	1,51	0,068
Vddb01	Águas Vermelhas (MG)	verde	0,26	8,37	0,375
VDMG01	Região NE de Minas Gerais	verde	0,52	n. d.	n. d.
VDSM01	Santa Maria de Itabira (MG)	verde	0,42	2,17	0,097
VDSM02	Santa Maria de Itabira (MG)	verde	0,35	1,80	0,081

(¹) Miligrama de hidrogênio por grama de amostra. Exemplo: 0,36mg H/g de amostra = 0,036% H/amostra.

(²) RMN integral por grama de amostra com normalização a 100. Valor de referência 100,01 (RSEQ01).

(³) Miligrama de lítio por grama de amostra, após padronização em meio LiF (fluoreto de lítio).

Desses resultados, chama mais a atenção, as quantidades de lítio nas amostras de morganita provenientes de Equador (RN), principalmente quando representados na Figura 5.26. Enquanto nessas duas amostras, os valores absolutos de lítio (mg Li/g de amostra) são de 4,481 (RSEQ01) e 3,751 (RSEQ02), nas amostras das variedades água-marinha, goshenita e heliodoro são muito menores, com valor mínimo de 0,068 (VDBC01) e máximo de 0,751 (AZJS02).

As quantidades de hidrogênio nas amostras analisadas das variedades água-marinha, berilo amarelo, goshenita, heliodoro e morganita variam de um mínimo de 0,25 (INPP02) a um máximo de 0,90 (INMG01). Destacam-se os valores mínimo e máximo porque ambos foram obtidos em amostras de goshenita provenientes do nordeste de Minas Gerais.

Com exceção das duas amostras de morganita, de um modo geral, as quantidades de lítio detectadas em amostras não tratadas das diferentes variedades analisadas, distribuíram-se numa faixa estreita de valores (Tabela 5.17 e Figura 5.26). O hidrogênio teve comportamento similar, mas, embora a faixa seja estreita, as amostras de água-marinha azul AZJS01 e AZJS02, ambas de Junco do Seridó (PB), apresentaram valores diferenciados de 0,38 e 0,61mg H/g de amostra. É o que acontece, também, com as amostras de goshenita INPP01 e INPP02, de Padre Paraíso (MG), que têm 0,48 e 0,25mg H/g de amostra.

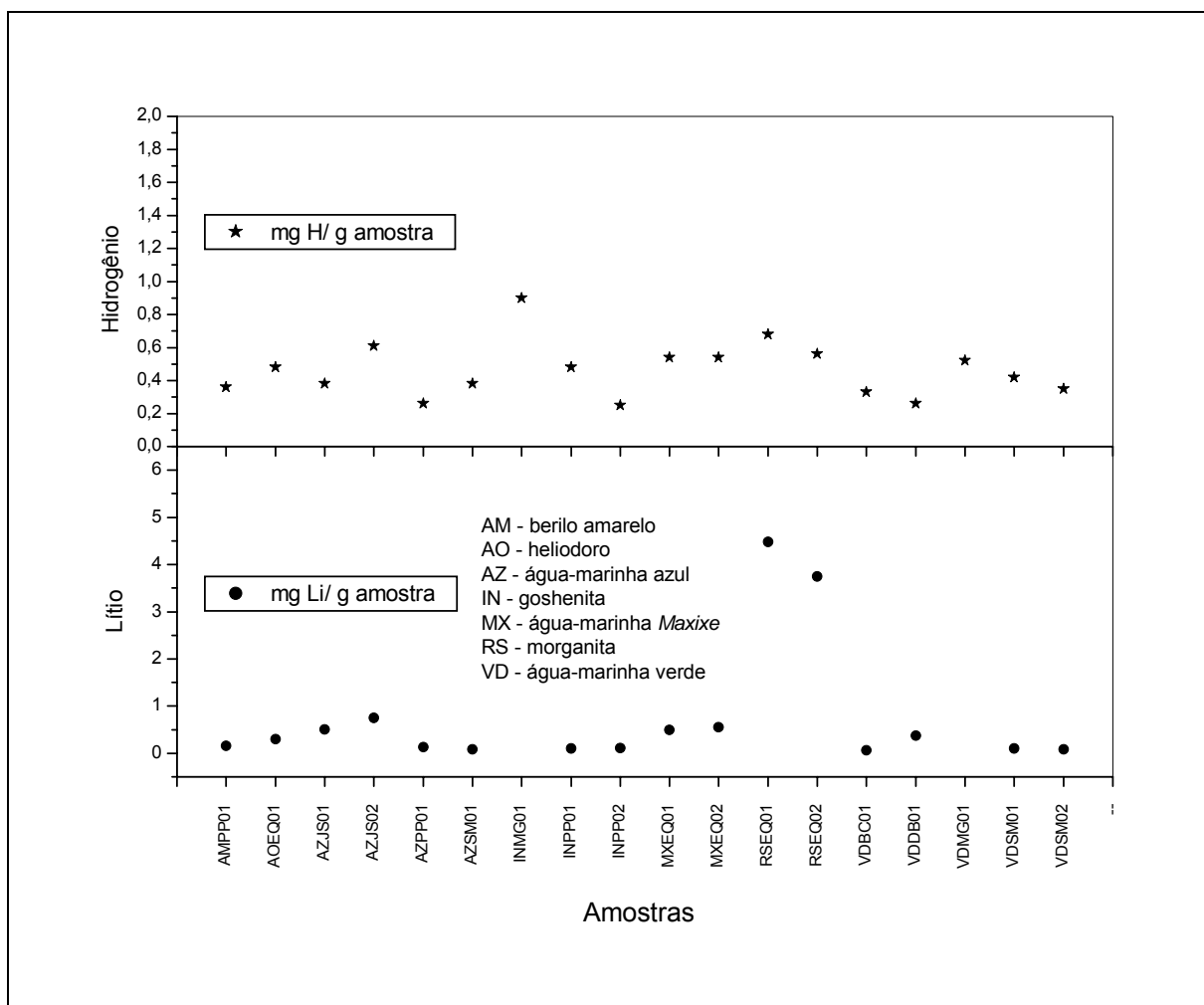


Figura 5.26 – Teores de hidrogênio e lítio, obtidos por RMN, em variedades de berilo, sem tratamento térmico.

Com o objetivo de estudar o efeito do tratamento térmico sobre as quantidades de hidrogênio, foram analisadas 14 amostras da variedade água-marinha verde (VDMG01) e 14 da goshenita (INMG01), utilizando a RMN. Para cada variedade, as amostras preparadas foram retiradas de um único fragmento de cristal, possibilitando assim trabalhar com amostras formadas em condições físico-químicas muito próximas. Além disso, foram separados e tratados dois grupos de amostras: a) um com 10 amostras tratadas nas temperaturas de 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1.000°C e tempo de 1 hora para duração do tratamento e b) outro com 4 amostras tratadas à temperatura de 800°C e tempos de 2, 3, 6 e 15 horas de duração para o tratamento.

Na Tabela 5.18 e Figura 5.27 podem ser identificadas as variações das concentrações de hidrogênio no berilo, em função do aquecimento, bem como, possíveis correlações com os efeitos da temperatura e/ou do tempo de duração do tratamento. Na Figura 5.27 pode ser observado que na goshenita INMG01, para um mesmo tempo de duração do tratamento, no caso 1 hora, na faixa de temperatura de 100 a 900°C os conteúdos de hidrogênio indicam uma tendência negativa pela inclinação da reta do ajuste linear em relação a horizontal. Entretanto, a amostra natural tem 0,90mg

H/g de amostra (Tabela 5.17), as amostras deste intervalo têm em média 0,92 (mínimo de 0,84 e máximo de 0,99) e a tratada a 1.000°C 0,32, proporcionando uma redução da ordem de 65%. A água-marinha verde VDMG01 (Figura 5.27) apresentou um comportamento muito similar ao da goshenita INMG01, ou seja, a reta do ajuste linear tem inclinação descendente e as quantidades são de 0,52 (amostra natural), 0,48 (média), 0,43 (mínimo), 0,52 (máximo) e 0,18 (1.000°C) mg H/g de amostra.

Tabela 5.18 – Teores de hidrogênio, detectados por RMN, em amostras de goshenita e água-marinha verde submetidas a tratamento térmico.

Temperatura (°C)	Tempo (h)	Goshenita – INMG01*		Água-marinha verde – VDMG01**	
		Cor	Hidrogênio ^{***}	Cor	Hidrogênio ^{***}
100	1	incolor	0.98	verde	0.51
200	1	incolor	0.96	verde	0.46
300	1	incolor	0.99	verde	0.50
400	1	incolor	0.91	azul	0.51
500	1	incolor	0.85	azul	0.47
600	1	incolor	0.92	azul	0.52
700	1	incolor	0.84	azul	0.47
800	1	incolor	0.95	azul	0.43
900	1	branco	0.86	azul	0.44
1.000	1	branco	0.32	branco	0.18
800	2	incolor	0.86	azul	0.42
800	3	incolor	0.84	azul	0.44
800	6	incolor	0.86	azul	0.47
800	15	branco	0.81	azul	0.41

(*) = catorze amostras retiradas de um único cristal de goshenita proveniente da região nordeste de Minas.

(**) = catorze amostras retiradas de um único cristal de água-marinha verde proveniente da região nordeste de Minas.

(***) Valor absoluto. Miligrama de hidrogênio por grama de amostra (mg H/g de amostra).

Para tratamentos inferiores a 1.000°C, durante 1h, os conteúdos de hidrogênio em amostras tratadas apresentam valores próximos ou compatíveis aos das amostras não tratadas. A 1.000°C, durante 1h, há uma forte diminuição na quantidade de hidrogênio, e, portanto, uma indicação clara de que o mesmo é liberado no estado gasoso.

Em face dos resultados obtidos por RMN, a conclusão mais imediata é a de que o tratamento térmico proporciona pequenas mudanças nos conteúdos de hidrogênio das amostras e variedades analisadas. Entretanto, não pode ser esquecido que as amostras, mesmo sendo retiradas de um fragmento de cristal daquela variedade de berilo, elas não são representativas, em termos de composição, de todos os componentes do cristal, uma vez que neles esta distribuição não é homogênea e o hidrogênio não está fora disso, conforme pode de ser observado nos dados da Tabela 5.17.

As reduções drásticas nos valores absolutos de hidrogênio das amostras da goshenita INMG01 e da água-marinha verde VDMG01 tratadas a 1.000°C, durante 1h (Tabela 5.18), bem como as mudanças de cor e/ou diafanidade, obtidas nos ensaios de tratamento térmico, indicam claramente que houve uma possível *mudança de fase* no material berilo. Os resultados obtidos nas análises de TG-

DTA simultâneas, termodilatométricas, também, confirmam essa conclusão, embora todas as análises de difração de raios X tenham registrado que não existe qualquer alteração de fase no material berilo.

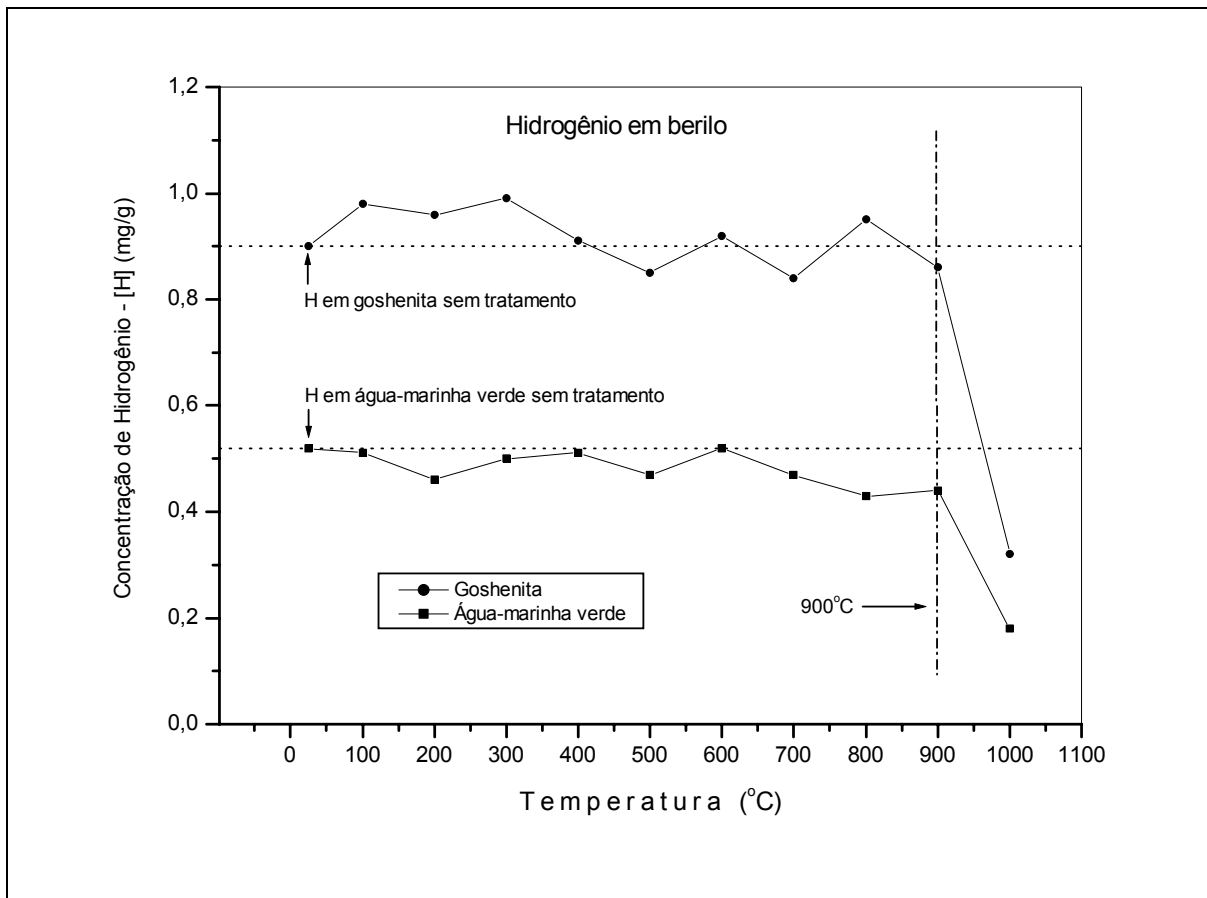


Figura 5.27 – Hidrogênio em amostras de goshenita e água-marinha verde submetidas a tratamento térmico, durante 1h, em atmosfera de ar estático e diferentes temperaturas.

As amostras da goshenita INMG01 e água-marinha verde VDMG01 quando submetidas a 800°C, durante tempos diferentes (1, 2, 3, 6 e 15h), apresentaram pequenas alterações nos conteúdos de hidrogênio (Tabela 5.18). As amostras de INMG01, assim tratadas, têm em média 0,86mg H/g de amostra, enquanto que a sem tratamento tem 0,90 e, portanto, todas posicionadas em uma mesma faixa estreita de valores (Figura 5.28). No caso das amostras de VDMG01, a não tratada tem 0,52mg H/g de amostra e as tratadas têm em média 0,43, sendo que a primeira está num patamar mais elevado e as demais, um pouco abaixo, numa faixa estreita de valores (Figura 5.28).

O tratamento térmico, dependendo da gema e da amostra a ser tratada, pode proporcionar modificações macroscópicas, microscópicas, químicas e/ou ópticas em relação à gema/amostra não tratada. As quantidades de hidrogênio encontradas nas amostras analisadas comprovaram isto e, mais ainda, fica claro que além da temperatura adequada, o tempo apropriado para a duração do tratamento é, igualmente, muito importante. Deve ser considerado também, que as inclusões fluidas e sólidas podem interferir e modificar o comportamento térmico do berilo.

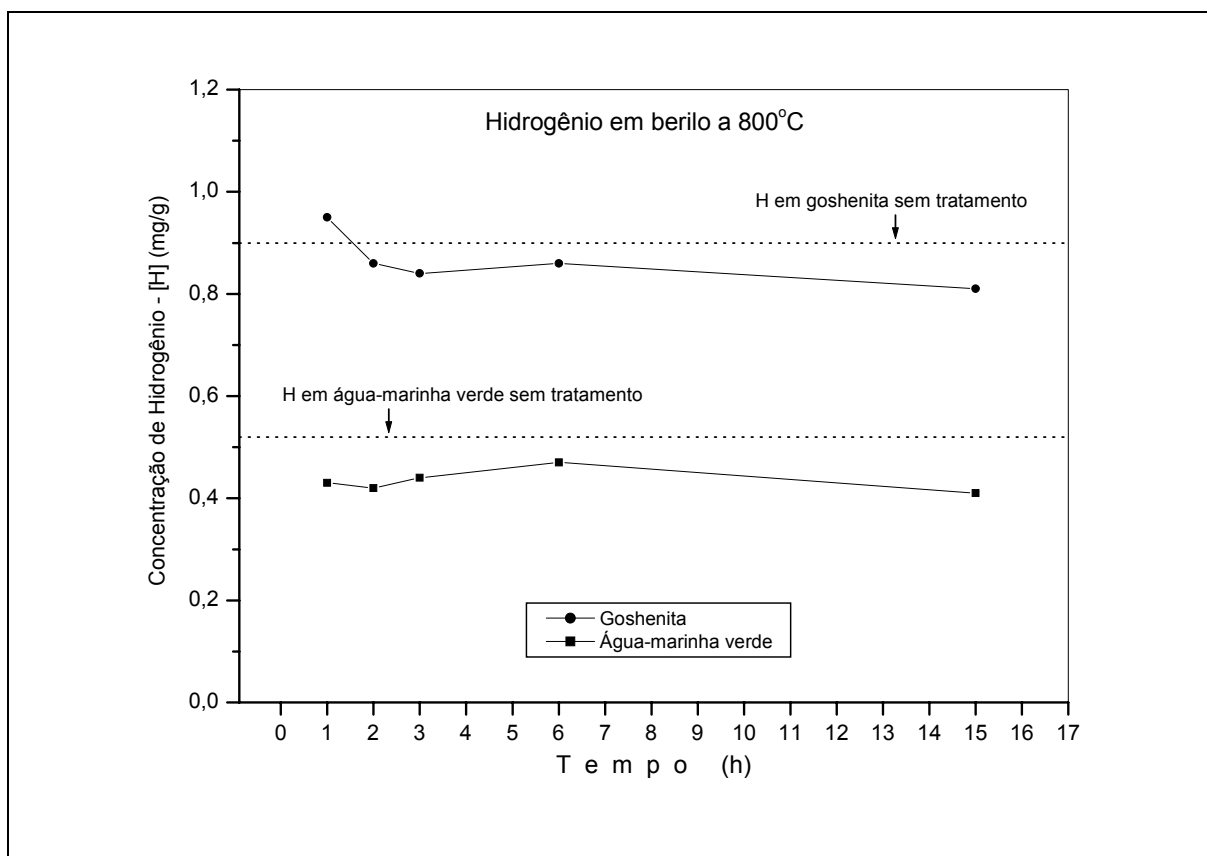


Figura 5.28 – Hidrogênio em amostras de goshenita e água-marinha verde submetidas a 800°C, em atmosfera de ar estático e durante diferentes tempos de tratamento.

5.10. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Um aspecto intrigante do berilo (água-marinha azul AZSM01 e verde VDMSM01, provenientes de Santa Maria de Itabira, MG) está relacionado ao espectro ^{57}Fe de Mössbauer, que apresenta uma linha de forma e comportamento termal bem incomum (Da Costa *et al.* 2006). À temperatura de 4,2K o componente Fe^{2+} , que é dominante na maioria das amostras, é quase simétrico, porém, relativamente amplo. À temperatura ambiente (295K), o espectro torna-se completamente assimétrico e apresenta uma absorção muito ampla (largura de linha $\sim 1,0\text{mm/s}$) próximo a $-0,5\text{mm/s}$, enquanto o pico de alta velocidade é mais intenso e agudo (largura de linha $\sim 0,3\text{mm/s}$). O aquecimento superior a 500K resulta em uma separação das linhas indicando a presença de, no mínimo, dois componentes Fe^{2+} (Price *et al.* 1976, Viana 2002, Viana *et al.* 2001b, 2002a). Esta assimetria no espectro Mössbauer (MS) a temperatura ambiente parece ser causada por um processo de relaxação envolvendo íons ferrosos e moléculas de água nos canais estruturais (Price *et al.* 1976, Viana *et al.* 2002a).

Nas análises termogravimétricas das amostras AZSM01 (Figura 5.3.b) e VDMSM01 (Figura 5.6.e), a principal perda de massa ocorre a $\sim 1.000^\circ\text{C}$ (água-marinha azul) e $\sim 900^\circ\text{C}$ (água-marinha verde), e corresponde à perda de água estrutural (Aines & Rossman 1984, Viana 2002, Viana *et al.* 2002b). Outro aspecto importante é que a amostra azul apresenta uma perda contínua de massa até

1.300°C, enquanto que, na amostra verde, a perda de água se completa a 1.000°C. Comparando-se esse resultado com as mudanças de cor, listadas na Tabela 4.5, observa-se que todas as amostras tornaram-se brancas e translúcidas para temperaturas nas quais se dá a perda da água estrutural.

Os espectros Mössbauer à temperatura ambiente e a 500K do berilo azul (água-marinha AZSM01) sem tratamento e das amostras aquecidas a 850°C e a 1.000°C estão dispostos na Figura 5.29. As linhas sólidas representam os melhores ajustes de acordo com a metodologia descrita por Viana (2002) e Viana *et al.* (2002a), e os resultados numéricos encontram-se listados na Tabela 5.19. Os resíduos, isto é, o experimental menos os ajustes aos espectros, também são apresentados abaixo de cada espectro. Fica evidente pelos espectros, em particular para os obtidos a 500K, que, tanto as estatísticas de alguns espectros, quanto à qualidade dos ajustes, são questionáveis, mas acreditamos que algumas conclusões importantes podem ser obtidas a partir desses dados. Por esta razão as áreas relativas listadas na Tabela 5.19 devem ser consideradas com cautela.

Tabela 5.19 – Parâmetros Mössbauer das amostras de água-marinha azul (AZSM01) e verde (VDSM01).

Amostra	Temp TT	Temp. MS	ΔE_Q	δ	W_1	W_2	I_1/I_2	S	ΔE_Q	δ	W	S	ΔE_Q	δ	W	S
AZSM01	–	295K	2,6	1,2	1,1	0,40	0,59	91	1,2*	1,0*	0,35*	6	0,90*	0,36*	0,35*	3
		500K	2,4	1,0	0,48	0,26	0,60	74	1,2*	1,0*	0,35*	8	0,30*	0,26*	0,35*	18
	850°C	295K	2,6	1,2	1,2	0,40	0,46	87	1,2*	1,1*	0,35*	7	0,90*	0,35*	0,35*	6
		500K	2,4	1,0	0,60	0,26	0,45	81	1,2*	1,0*	0,35*	11	0,30*	0,26*	0,35*	8
	1.000°C	295K	2,5	1,1	0,49	–	1,0	9	–	–	–	–	0,4	0,23	1,8	91
		500K	2,3	1,0	0,37	–	1,0	17	–	–	–	–	0,2	0,15	1,5	83
VDSM01	–	295K	2,6	1,2	1,1	0,39	0,68	100	–	–	–	–	–	–	–	–
		500K	2,5	1,0	0,41	0,27	0,91	86	1,2*	1,0*	0,35*	6	0,30*	0,26*	0,35*	8
	750°C	295K	2,6	1,2	1,0	0,38	0,61	95	1,2	1,0	0,30*	5	–	–	–	–
		500K	2,5	1,0	0,43	0,28	0,67	83	1,2*	1,0*	0,35*	8	0,30*	0,26*	0,35*	9
	900°C	295K	2,5	1,2	1,3	0,36	0,33	94	1,1	1,0	0,30*	6	–	–	–	–
		500K	2,5	1,0	0,54	0,28	0,46	74	1,2*	1,0*	0,35*	14	0,30*	0,26*	0,35*	12

Temp. TT – Temperatura do tratamento térmico (°C), durante 1 hora em atmosfera de ar estático.

Temp. MS – Temperatura de coleta do espectro Mössbauer (K).

ΔE_Q – Desdobramento quadrupolar (mm/s).

δ – Desvio isomérico (mm/s).

W – Largura de uma linha de efeito Mössbauer (mm/s).

S – Áreas relativas (%).

Os espectros Mössbauer de amostras de berilo de pegmatitos localizados em Pedra Azul (Pegmatitos Barreiro, Poço Redondo e Palmaço) e Araçuaí, região nordeste de Minas Gerais, foram coletados em diferentes temperaturas por Viana 2002 e Viana *et al.* (2001a,b, 2002a). Os espectros da amostra RB-1 (Pegmatito Barreiro, cor azul média), R10-1 (Pegmatito Palmaço, cor azul muito clara) e da amostra RBLF (cor azul escura) encontram-se na Figura 5.30. A amostra RBLF provém da região de Araçuaí, e seu espectro à temperatura ambiente mostra de maneira nítida que existe uma forte assimetria nas imensidades do dubleto com $\Delta E_Q \sim 2,5$ mm/s. Esta característica parece ser comum a todos os berilos. A assimetria diminui com a temperatura, mas somente a 4,2K observa-se um dubleto simétrico (Figura 5.30). A presença majoritária de Fe^{2+} nesta amostra é óbvia em ambas as temperaturas, mas a existência de Fe^{3+} é melhor observada no espectro obtido a 4,2K.

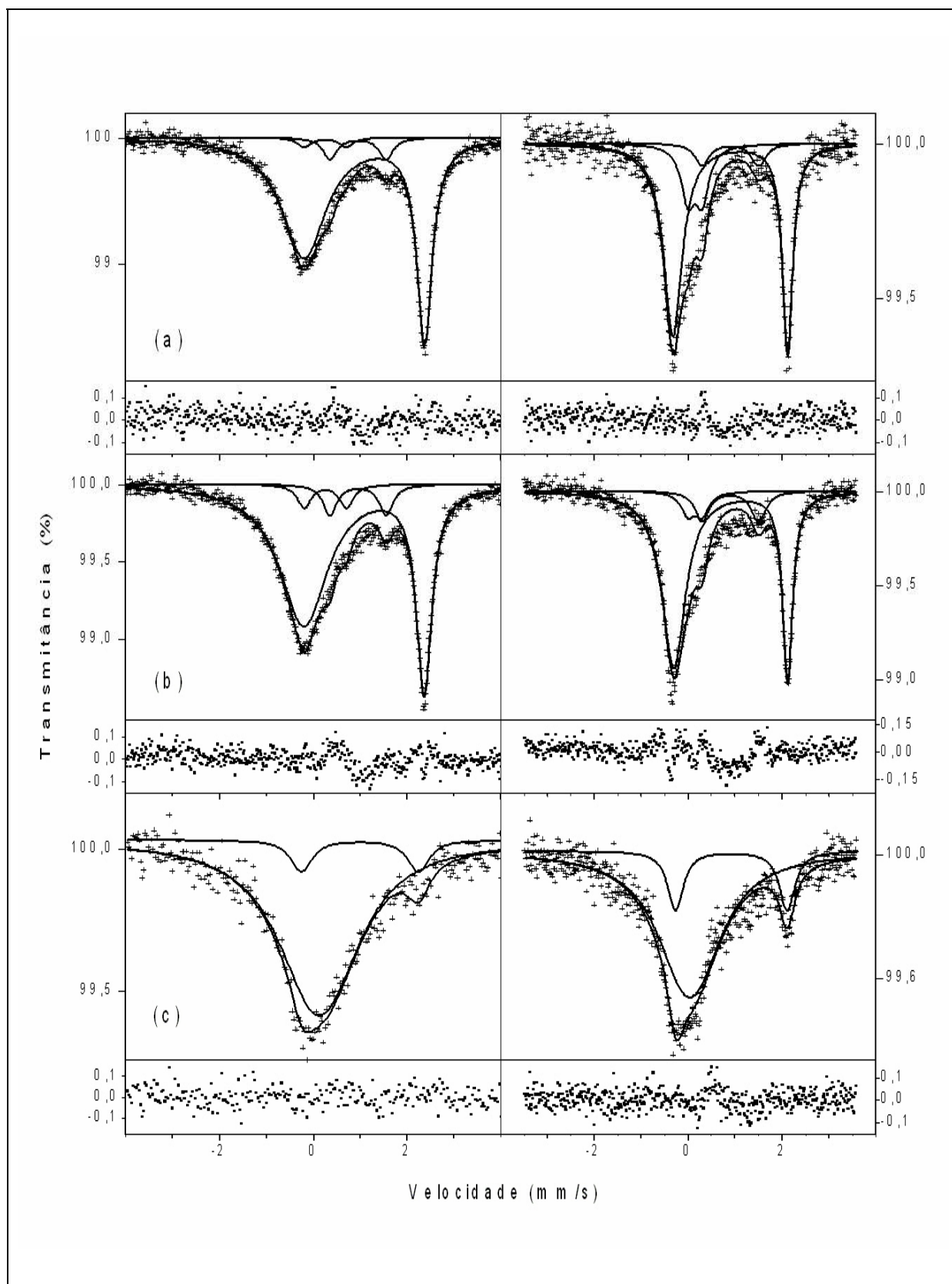


Figura 5.29 – Espectros Mössbauer obtidos a 295K (esquerda) e 500K (direita) em amostras de berilo azul (AZSM01 – Santa Maria de Itabira, MG) sem tratamento térmico **(a)** e aquecidas a 850°C **(b)** e 1.000°C **(c)**. As cruzes representam os dados experimentais e as linhas representam os ajustes aos subspectros e suas somas.

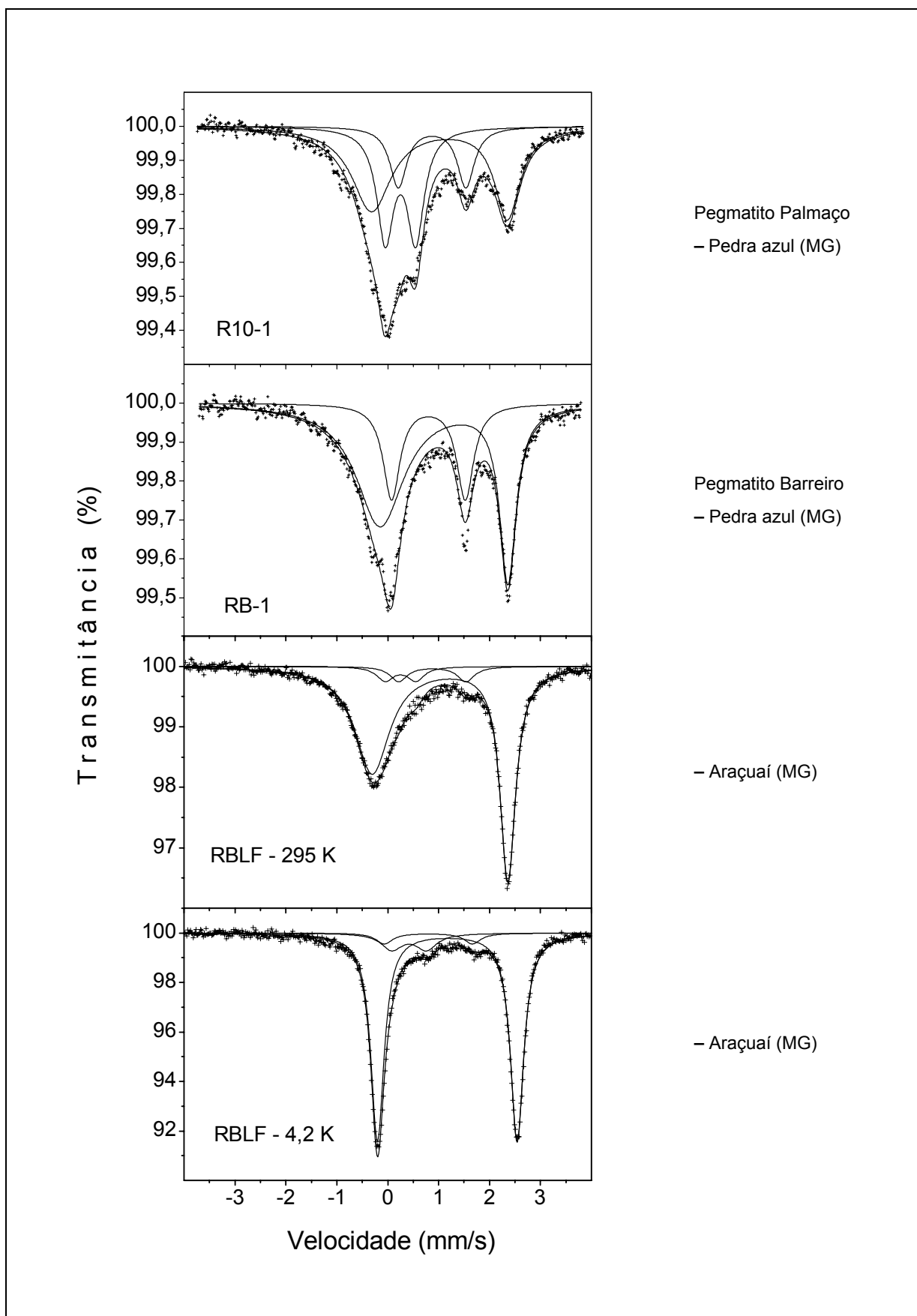


Figura 5.30 – Espectros Mössbauer de água-marinha azul (Viana 2002, Viana *et al.* 2001a,b, 2002a).

Os espectros da amostra RB-1 à temperatura ambiente e 80K são similares e mostram a existência de pelo menos dois dubletos, sendo que os parâmetros preliminares obtidos dos ajustes estão listados na Tabela 5.20. Os valores dos desvios isoméricos são característicos de Fe^{2+} , não existindo nenhuma indicação da presença de Fe^{3+} na amostra RB-1.

Tabela 5.20 – Parâmetros Mössbauer de água-marinha azul (Viana 2002, Viana *et al.* 2001b, 2002a).

Amostra	Temp. MS	ΔE_Q	δ	S	ΔE_Q	δ	S	ΔE_Q	δ	S
RB-1	295K	2,54	1,20	73	1,48	0,90	27	–	–	–
	80K	2,55	1,36	70	1,58	0,96	30	–	–	–
R10-1	295K	2,68	1,12	49	1,33	0,98	18	0,61	0,36	33
	80K	2,81	1,16	43	1,60	0,94	24	0,46	0,46	33
RBLF	295K	2,66	1,14	88	1,32	0,98	6	0,60	0,36	6
	80K	2,66	1,28	93	1,70	0,91	6	0,70	0,46	2

Temp. MS – Temperatura de coleta do espectro Mössbauer (K).

ΔE_Q – Desdobramento quadrupolar (mm/s).

δ – Desvio isomérico (mm/s).

S – Áreas relativas (%).

O espectro da amostra R10-1 à temperatura ambiente é diferente do espectro da RB-1 (Figura 5.30). Os dois dubletos referentes à Fe^{2+} da amostra RB-1 são menos intensos na R10-1, enquanto que a absorção central se mostra bastante alargada. Os espectros das amostras do pegmatito Poço Redondo são similares ao espectro da amostra R10-1. Esta intensa absorção central não pode ser devida somente aos íons ferrosos e de fato o ajuste com um dubleto adicional para Fe^{3+} mostra que cerca de 33% da área espectral é devida a este componente (Tabela 5.20).

O dubleto com $\delta = 1,3\text{mm/s}$ e $\Delta E_Q = 2,7\text{mm/s}$, dos espectros Mössbauer obtidos por Graça (2001) e Lagoeiro *et al.* (2004) em amostras de berilo azul, sugere que os íons Fe^{2+} ocupam o mesmo sítio octaédrico do Al^{3+} . Os íons Fe^{2+} em coordenação tetraédrica estão relacionados ao dubleto com δ de $1,0\text{mm/s}$ e ΔE_Q de $1,5\text{mm/s}$ (Price *et al.* 1976, Parkin *et al.* 1977). Estes espectros indicaram que em amostras de cor azul-escuro, os íons Fe^{2+} predominam sobre os de Fe^{3+} em uma proporção média de 70% e 30%, respectivamente. Nos espécimes azul-claro as proporções $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ estão em torno de 50% a 50%, com uma pequena predominância dos íons Fe^{2+} . Para Graça (2001) e Lagoeiro *et al.* (2004), de acordo com os dubletos e ΔE_Q obtidos, é possível estabelecer as seguintes posições estruturais para os íons de Fe: Fe^{2+} em sítios octaédricos substituindo Al^{3+} , Fe^{3+} em sítios octaédricos substituindo Al^{3+} e Fe^{2+} em sítios tetraédricos substituindo Be^{2+} . Isto está em conformidade com os resultados obtidos da espectroscopia de absorção óptica que permitiram definir os seguintes sítios estruturais para os íons de Fe: Fe^{2+} em sítios octaédricos de Al^{3+} , Fe^{3+} em sítios octaédricos de Al^{3+} e Fe^{2+} intersticial (interior dos canais).

Em resumo (Viana 2002, Viana *et al.* 2001a,b, 2002a), na amostra R10-1, de cor azul muito clara, cerca de 33% do total de íons ferro está presente como Fe^{3+} , enquanto que a amostra RB-1, de cor azul média, apresenta somente os íons Fe^{2+} . Estes resultados indicam que a incorporação ou

presença simultânea de Fe^{3+} pode acarretar mudança da cor azul mais escura para cor azul clara. Os espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente e a 80K mostram claramente a predominância de íons cromóforos Fe^{2+} nas amostras investigadas, mas a complexidade dos espectros não permitiu uma definição sobre a sua localização na estrutura dos cristais. A existência de dois dubletos de Fe^{2+} , além do aspecto pouco comum dos espectros à temperatura ambiente, sugere a existência de ferro tanto nos canais estruturais quanto no sítio octaédrico da água-marinha. Uma conclusão definitiva sobre o efeito dos íons férrico e ferroso na cor das águas-marinhas somente poderá ser obtida com a realização de espectros Mössbauer em outras amostras de cores similares.

O aspecto mais marcante dos espectros a 500K é que a forte assimetria do pico de alta velocidade desapareceu, e os espectros são mais ou menos simétricos. Entretanto, o desdobramento de linhas não fica tão claro quanto aquele descrito por Viana (2002) e Viana *et al.* (2002a). Este desdobramento foi interpretado por estes autores como sendo devida ao fato de o Fe^{2+} ocupar o sítio octaédrico e canais, e concordamos com suas observações. Além deste dubleto amplo, o MS apresenta outro dubleto com $\Delta E_Q \sim 1,4\text{mm/s}$, que é descrito como Fe^{2+} em sítios tetraédricos. Uma contribuição distinta do Fe^{3+} na amostra sem tratamento e naquela aquecida a 850°C fica mais evidente a partir dos espectros 500K. A absorção devida ao Fe^{2+} vista a temperatura ambiente é tão ampla que o componente férrico se sobrepõe completamente, mas a 500K a largura da linha dos dubletos ferrosos diminui e, então, o componente férrico torna-se visível. É importante lembrar que o desaparecimento da assimetria não se deve a nenhuma transformação química e que o espectro a temperatura ambiente obtido depois a 500K se assemelha com o obtido para a amostra sem tratamento (Viana 2002, Viana *et al.* 2002a). Portanto, este componente Fe^{3+} existia no berilo azul.

O MS a temperatura ambiente da amostra aquecida a 1.000°C apresenta uma absorção central difusa com parâmetros típicos para o Fe^{3+} e sem evidência clara da presença de Fe^{2+} , mas a de 500K revela a existência de uma contribuição fraca, sugerindo que nem todos os íons ferrosos foi oxidada para Fe^{3+} .

Os espectros Mössbauer à temperatura ambiente e 500K do berilo verde (água-marinha VDSM01) sem tratamento e das amostras aquecidas a 750°C e 900°C , junto com os resíduos, são apresentados na Figura 5.31. Como o conteúdo de ferro para esta amostra é um pouco mais alto que para a azul, a qualidade dos espectros à temperatura ambiente e a 500K e dos ajustes são aceitáveis, mesmo para a amostra aquecida a 900°C . O espectro à temperatura ambiente da amostra sem tratamento apresenta apenas um dubleto assimétrico de Fe^{2+} , e a 500K esta assimetria não foi completamente removida, ao contrário da amostra azul, descrita anteriormente. Após aquecimento a 500°C e 750°C , a cor tornou-se azul (Tabela 4.5), e os espectros à temperatura ambiente apresentam um dubleto adicional de Fe^{2+} ($\Delta E_Q \sim 1,4\text{mm/s}$). Por outro lado, uma contribuição Fe^{3+} é claramente observada a 500K. Apesar de várias tentativas, esta contribuição férrica não poderia ser incluída nos espectros a temperatura ambiente, certamente por causa do largo dubleto ferroso.

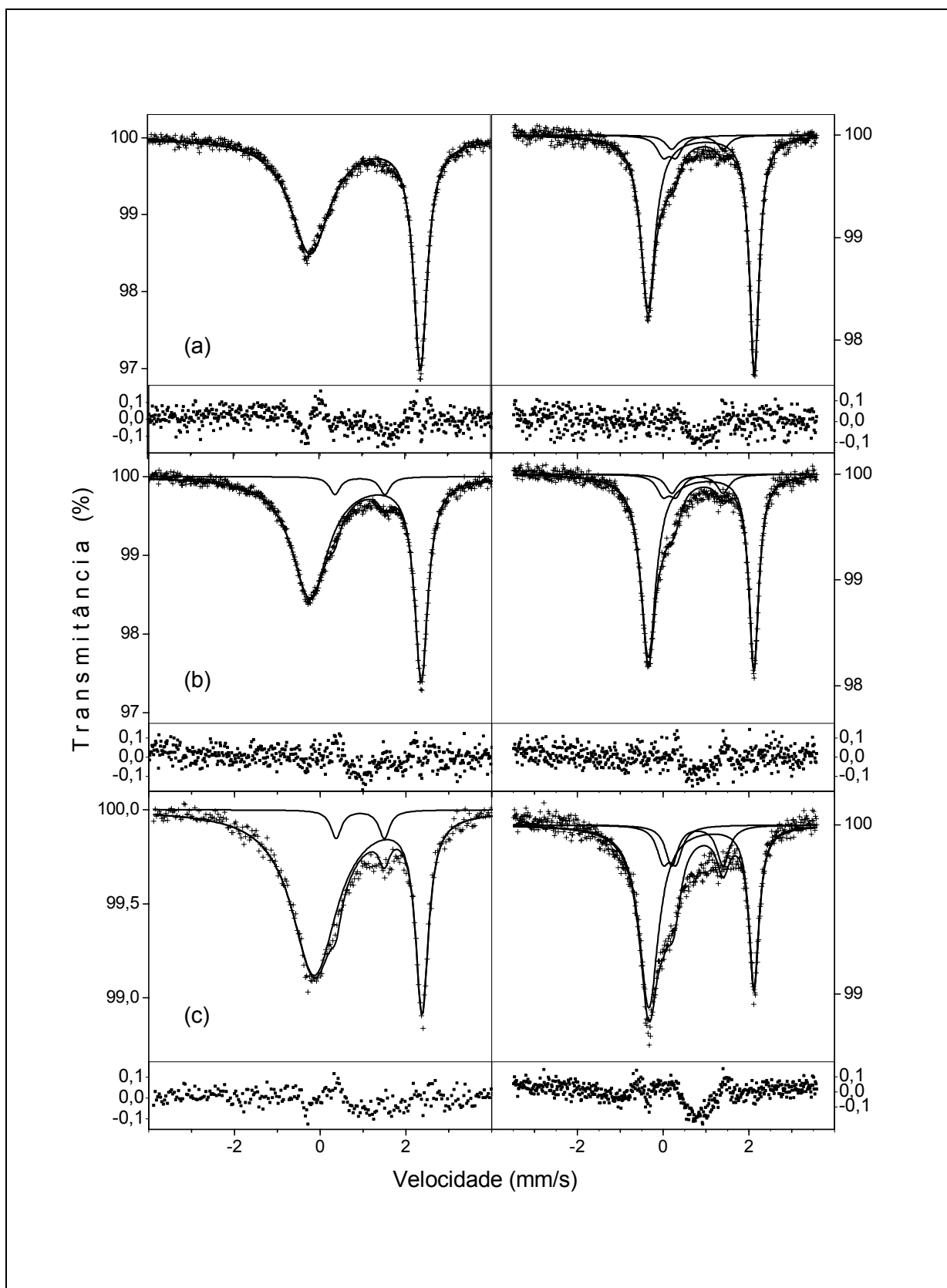


Figura 5.31 – Espectros Mössbauer obtidos a 295K (esquerda) e 500K (direita) em amostras de berilo verde (VDSM01 – Santa Maria de Itabira, MG) sem tratamento térmico **(a)** e aquecidas a 750°C **(b)** e 900°C **(c)**. As cruzes representam os dados experimentais e as linhas representam os ajustes aos subspectros e suas somas.

Os espectros das amostras aquecidas são semelhantes aos das amostras azuis sem tratamento e a interpretação deste espectro é a mesma. Pode-se propor uma correlação entre a presença deste componente Fe^{2+} e a cor azul do berilo. Entretanto, o *MS* de um berilo azul-claro, descrito por Viana (2002) e Viana *et al.* (2002a), mostra que este componente é mais intenso que numa amostra de azul-escuro, o que invalida a proposta acima. Uma amostra aquecida a 900°C ainda apresenta uma quantidade apreciável de íons ferrosos, e, novamente, a assimetria existente à temperatura ambiente desaparece a 500K. A primeira linha no último espectro é mais intensa que o pico de alta velocidade, fato causado pela presença de mais Fe^{3+} originado da oxidação de parte dos íons ferrosos. É interessante comentar que o dubleto de Fe^{2+} fraco que existe na amostra sem tratamento ainda está presente, mostrando que esta forma de Fe^{2+} é mais resistente à oxidação.

A existência do dubleto Fe^{2+} com $\Delta E_Q \sim 1,4\text{mm/s}$ merece comentários adicionais. Alguns autores propõem que a matéria orgânica inclusa nos canais estruturais pode causar a redução de íons férricos a ferrosos (Goldman *et al.* 1978, Blak *et al.* 1982). Por outro lado, Price *et al.* (1976), Viana 2002 e Viana *et al.* (2001a,b, 2002a) associaram o dubleto supracitado ao Fe^{2+} nos sítios tetraédricos. O espectro da amostra de água-marinha verde sem tratamento (Figura 5.31.a) não apresenta evidência da presença de tal dubleto, mas a sua existência está clara no espectro a 500K (Figura 5.31.b). A área relativa deste dubleto aumentou de cerca de 6% (amostra sem tratamento e aquecida a 750°C) para 14% na amostra aquecida a 900°C. Portanto, se o processo de redução dentro dos canais estruturais é aceito, este dubleto deve necessariamente ser devido aos íons ferrosos nos canais. Entretanto, Viana *et al.* (2002a) mostraram, por intermédio de um estudo detalhado de espectros Mössbauer de baixa e alta temperatura, que Fe^{2+} de canais e Fe^{2+} octaédrico têm um desdobramento quadrupolar de $\sim 2,6\text{mm/s}$.

Considerando a qualidade dos espectros e a baixa intensidade do dubleto com $\Delta E_Q \sim 1,4\text{mm/s}$ nas atuais amostras, acreditamos que a alegação de Viana *et al.* (2002a) está correta, isto é, o dubleto com $\Delta E_Q \sim 1,4\text{mm/s}$ é devido ao Fe^{2+} tetraédrico. Viana (2002) e Viana *et al.* (2002a) explicaram também as cores do berilo na base das proporções relativas do Fe^{3+} octaédrico e do Fe^{2+} nos canais, mas a possível influência do Fe^{2+} tetraédrico não foi levada em conta. Segundo a maioria dos autores, o Fe^{2+} por si só no sítio tetraédrico dificilmente causa cor. Logo, a explicação quanto ao mecanismo responsável pela mudança na cor de verde para azul por meio de aquecimento continua incerto.

Os espectros Mössbauer (*MS*) obtidos à temperatura ambiente (295K) e 500K em amostras de berilo azul e verde indicaram a presença de Fe^{2+} em três sítios cristalográficos diferentes, a saber, octaédrico, tetraédrico e canais estruturais, e pouco Fe^{3+} em sítios octaédricos. O aquecimento de berilo verde acima de 750°C proporcionou a mudança da cor para azul, sem maiores modificações nos espectros Mössbauer. Acima de aproximadamente 850°C a maioria dos íons ferrosos são oxidados, toda a água estrutural é perdida, e o berilo torna-se branco (aspecto de cerâmica/porcelana). Todos estes resultados foram interpretados em relação à existência de água nos canais e à distribuição do ferro nos dois sítios cristalográficos disponíveis.

M. A. Kahwage aplicou Espectroscopia Mössbauer em amostras de berilo amarelo (projeto de tese em andamento no Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais do Departamento de Geologia da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto) e os espectros obtidos e textos explicativos, apresentados a seguir, foram publicados por Da Costa *et al.* (2006).

Os espectros Mössbauer à temperatura ambiente de duas amostras de berilo amarelo e uma amostra aquecida a 400°C são apresentados na Figura 5.32. Uma amostra de Angico/Medina era um pequeno espécime de qualidade gemológica com uma cor amarela intensa, mas, infelizmente, o material aquecido a 350°C foi perdido e não obtivemos o *MS* desta amostra aquecida. O espectro à temperatura ambiente da amostra sem tratamento foi obtido com o procedimento de $5,0 \times 10^7$ contagens (dobrado). Porém, mesmo uma contagem de tempo tão ampla resultou num espectro de estatística imprecisa, porque a absorção máxima é de apenas 0,25%. Apesar disso, fica claro que este *MS* (Figura 5.32.a) é bem diferente dos que foram discutidos anteriormente, e de todos os descritos na literatura. A assimetria discutida nos espectros anteriores não existe, e a quantidade de F^{3+} é muito maior que nas amostras azuis e verdes. Além do dubleto férrico, duas contribuições Fe^{2+} ($\Delta E_Q \sim 2,6\text{mm/s}$ e $1,4\text{mm/s}$) também são observadas. Assim como anteriormente, a indicação é que o componente com maior desdobramento quadrupolar é devido aos íons Fe^{2+} em sítio octaédrico/canais, enquanto o outro dubleto é devido ao Fe^{2+} tetraédrico.

O espectro à temperatura ambiente da segunda amostra amarela se assemelha às do berilo azul e verde, uma vez que a assimetria é visível. Entretanto, a presença de F^{3+} é mais evidente como pode ser observado nos vales no pico de baixa velocidade. As amostras de berilo amarelo contêm mais Fe^{3+} em sítios octaédricos, e o espectro da amostra aquecida a 400°C (cor azul) se assemelha ao do berilo amarelo sem tratamento, mas a quantidade de Fe^{3+} aumentou. A contribuição do dubleto com $\Delta E_Q \sim 1,4\text{mm/s}$ é muito pequena, assim como na amostra aquecida.

Conforme os ajustes para os espectros Mössbauer à temperatura ambiente (295K), tanto as amostras de berilo azul quanto as de berilo verde, indicam a presença de um dubleto Fe^{2+} assimétrico ($\Delta E_Q \sim 2,7\text{mm/s}$ e $\delta \sim 1,1\text{mm/s}$) com um pico de baixa velocidade muito amplo. O *MS* a 294K da amostra de berilo amarelo apresenta uma absorção central intensa com parâmetros típicos para Fe^{3+} ($\Delta E_Q \sim 0,4\text{mm/s}$ e $\delta \sim 0,29\text{mm/s}$), mais um dubleto de Fe^{2+} aparentemente simétrico.

A distribuição dos cátions, particularmente os estados de valência do ferro e as suas ocupações nos sítios, e como consequência, a origem das cores do berilo, é um problema complexo que ainda precisa de mais investigação. Estudos sistemáticos de Mössbauer com amostras de berilo de outras localidades devem ser feitos, a fim de solucionar totalmente a distribuição e possíveis ocupações dos íons de ferro. Infelizmente, parece que não muitos espectroscopistas de Mössbauer estão dispostos a levar várias semanas para coletar um único espectro deste mineral tão interessante.

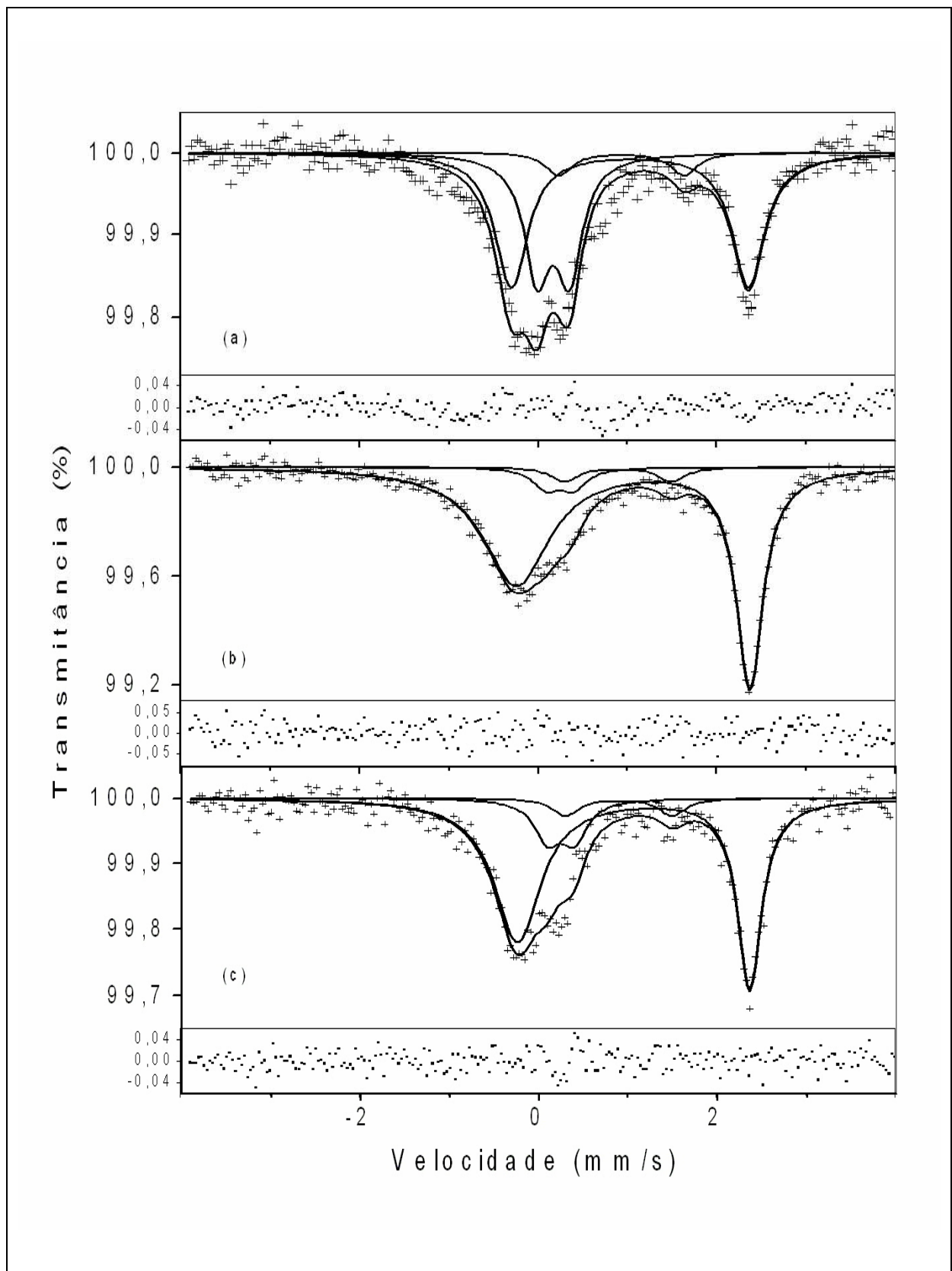


Figura 5.32 – Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente em amostras de berilo amarelo, provenientes das minas de Angico **(a)** e Mucaia **(b)**. O espectro **(c)** é para a amostra depois de aquecida a 400°C. As cruzes representam os dados experimentais e as linhas representam os ajustes aos subspectros e suas somas (Da Costa et al. 2006).

5.11. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

Os espectros de *FTIR* obtidos para 9 amostras de berilo (Tabela 4.8), sem tratamento térmico, encontram-se na Figura 5.33. De um modo geral, as principais bandas (transmitâncias) são observadas a $3.590\text{-}3.600\text{cm}^{-1}$ (H_2O tipo II), $3.650\text{-}3.660\text{cm}^{-1}$ (H_2O tipo II) e $3.690\text{-}3.700\text{cm}^{-1}$ (H_2O tipo I), todas compatíveis com a literatura, o que caracteriza uma boa reprodutibilidade para as medidas realizadas.

Observa-se pela Figura 5.33 que existem dois conjuntos de variedades com comportamentos distintos. Um formado pelas variedades de água-marinha (azul e verde) e berilo amarelo e, o outro, composto de morganita e goshenita. Amostras do mesmo grupo apresentam curvas com formatos muito semelhantes e, o contrário, para amostras de grupos diferentes. As transmitâncias típicas ocorrem a $3.590\text{-}3.600\text{cm}^{-1}$ e $3.690\text{-}3.700\text{cm}^{-1}$ para as amostras de ambos os grupos, mas pelas intensidades relativas das bandas (ou picos), a H_2O tipo I predomina sobre a H_2O tipo II no primeiro grupo e, exatamente o contrário, para as do segundo grupo. Portanto, são duas assinaturas geoquímicas diferentes para estes dois grupos de amostras de berilo.

As substituições envolvendo os constituintes presentes nos canais (como por exemplo, H_2O , Na, OH^-), os cátions coordenados tetraédrica e octaédricamente, as relações c/a , as distâncias entre as ligações, os sítios de ocupações nas posições das bandas de vibração, influenciam os espectros de absorção no infravermelho (*FTIR*) do berilo.

Utilizando espectroscopia de absorção no infravermelho, Wood & Nassau (1967, 1968) e Aurisicchio *et al.* (1994) concluíram que na H_2O tipo I as moléculas de eixo H–H se posicionam paralelas ao eixo c do berilo, enquanto na H_2O tipo II, o eixo H–H das moléculas é perpendicular ao eixo c (Figura 3.3). Verificaram, também, que a H_2O tipo I ocorre sob a forma de molécula isolada e a H_2O tipo II está associada a elementos alcalinos. Essa presença de álcalis como impureza nos canais, produz uma atração eletrostática que causa a rotação da molécula de água, de tal forma que o íon O^{2-} fique ao lado do álcali.

A maioria dos pesquisadores concorda que as principais vibrações das moléculas de H_2O tipo I são observadas a 1.542cm^{-1} , 3.555cm^{-1} e 3.694cm^{-1} e, as da H_2O tipo II, a 1.628cm^{-1} , 3.592cm^{-1} e 3.655cm^{-1} (Wickersheim & Buchanan 1959, Wood & Nassau 1968, Correia-Neves *et al.* 1984, Vry *et al.* 1990, Aurisicchio *et al.* 1988, Aurisicchio *et al.* 1994, Charoy *et al.* 1996, Gandini 1999, Graça 2001, Viana 2002, Viana *et al.* 2002b, De Carvalho 2004). As vibrações fundamentais na H_2O tipo I são a deformação ν_2 a 1.542cm^{-1} com polarização perpendicular no cristal (raio ordinário, ω), a distensão simétrica ν_1 a 3.555cm^{-1} também com polarização perpendicular e a distensão assimétrica ν_3 a 3.694cm^{-1} com polarização paralela (raio extraordinário, ϵ) (Wood & Nassau 1967). As vibrações fundamentais na H_2O tipo II são a deformação ν_2 a 1.628cm^{-1} com ϵ -polarização no cristal, a distensão simétrica ν_1 a 3.592cm^{-1} , também com ϵ -polarização e a distensão assimétrica ν_3 a 3.655cm^{-1} com ω -polarização (Wood & Nassau 1967).

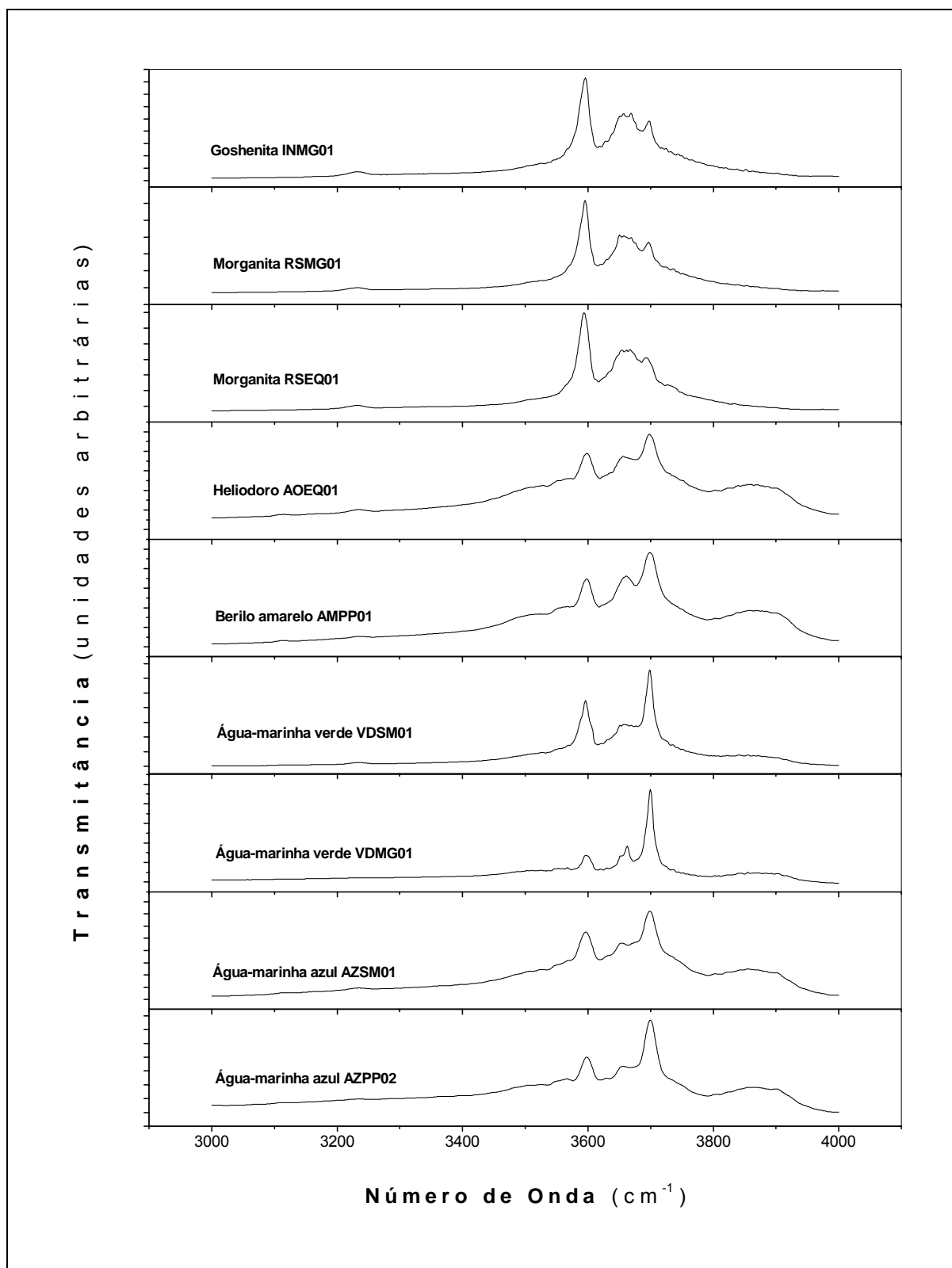


Figura 5.33 – Espectros de *FTIR* de amostras de berilo de cores e regiões diferentes, sem tratamento térmico.

Um estudo detalhado de infravermelho de berilo (esmeralda) natural e sintético foi realizado por Schmetzer (1989) e Schmetzer & Kiefert (1990). A grande variabilidade nas intensidades relativas das bandas a 3.592cm^{-1} e 3.655cm^{-1} levaram o autor a propor uma especificação alternativa para estas

bandas. A absorção a 3.592cm^{-1} é causada pelas vibrações de distensão envolvendo moléculas $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}-\text{OH}_2$, enquanto a banda 3.655cm^{-1} está relacionada a uma molécula de água ou grupo OH ligado ao álcali. Entretanto, esta proposição ainda necessita de mais evidências experimentais e, portanto, as discussões geralmente têm como base as bandas de absorção de Wood & Nassau (1968).

Analisando espectros de infravermelho de 29 amostras de berilo de diversas localidades, obtidos à temperatura ambiente (25°C) e em líquido de nitrogênio (-180°C), Aurisicchio *et al.* (1994) interpretaram que: a) as moléculas de água ocorrem em duas orientações diferentes (tipo I e tipo II), para as quais as bandas de absorção são claramente visíveis a baixas temperaturas; b) a relação das absorvâncias devidas aos modos de vibrações (estiramento, deformação) H–O–H tipo II e tipo I a $3.600/3.698$ e $3.660/3.698\text{ cm}^{-1}$ apresenta uma correlação positiva com o conteúdo de Na e indica que alta concentração de álcalis é responsável pela configuração tipo II; c) a presença de grupos hidroxila, na configuração $\text{H}_2\text{O}(\text{tipo II})-\text{Na}-(\text{OH})$, é proposta para berilo rico em álcalis com base na absorvância 3.658cm^{-1} ; d) as frequências de absorção das diferentes amostras de berilo estão correlacionadas com parâmetros estruturais e composicionais e e) berilo sem substituições, berilo com substituições nos sítios octaédricos e berilo com substituições nos sítios tetraédricos são facilmente discriminados utilizando bandas de absorção no intervalo $1.060/1.020\text{cm}^{-1}$.

Em um mesmo espectro, pode-se obter uma resposta qualitativa entre os conteúdos dos diferentes tipos de moléculas de H_2O , comparando-se, separadamente, as áreas relativas de cada tipo de H_2O por espectro (Figura 5.33). Quando a área da H_2O tipo I predomina sobre a da H_2O tipo II, isto significa que a concentração de álcalis diminui e, portanto, isto sugere que as amostras de água-marinha (azul, verde) e berilo amarelo podem ter sido provenientes de pegmatitos pouco diferenciados. Por outro lado, se a intensidade do espectro da H_2O tipo II aumenta tanto quanto a quantidade de álcalis presentes no berilo aumenta (Wood & Nassau 1967), como aconteceu com as amostras de morganita e goshenita, isto tem sido interpretado, em termos relativos, aos resultados de Bakakin & Belov (1962) e Feklichev (1963). O espectro tipo II resulta de moléculas de água que são adjacentes a íons de metais alcalinos nos canais, e estão rotacionadas da perpendicular para a posição paralela pelo campo elétrico do íon alcalino carregado. A intensidade relativa da banda de deformação ν_2 é também levemente aumentada, indubitavelmente refletindo um fechamento do acesso dos prótons da água para as paredes dos canais nestes espectros (Wood & Nassau 1967).

Graça (2001) observou que dos espectros de infravermelho de 4 amostras de água-marinha (3 azuis e 1 verde) da Lavra do Tatu, Itauninha (MG), apenas na amostra de cor azul-escuro foi caracterizado um volume maior da H_2O tipo II em relação H_2O tipo I. Nas outras amostras (azul-claro, azul-intermediário e verde) ocorreu o contrário. A maior quantidade da molécula de H_2O tipo II em relação à H_2O tipo I na amostra azul-escuro confirma a presença de mais íons alcalinos localizados nos canais, uma vez que berilo sem álcalis de depósitos pegmatíticos, geralmente apresentam variações limites entre 0,1% e 0,7% de H_2O em peso (Beus 1966). Pela Figura 5.33, tanto as amostras de água-

marinha azul quanto às de água-marinha verde apresentaram um volume maior de H₂O tipo I em relação a H₂O tipo II, sugerindo que estas amostras devem ter sido coletadas em pegmatitos com baixas concentrações de álcalis, enquanto que a amostra de água-marinha azul-escuro (Graça 2001) deve ter sido proveniente de um pegmatito mais diferenciado (maior teor em álcalis).

Viana 2002 e Viana *et al.* (2002b) detectaram que os espectros de amostras de água-marinha azul-claro são similares, exibindo as bandas $\nu_{3,I}$ e $\nu_{1,II}$ com intensidades mais ou menos comparáveis. Os espectros das amostras de água-marinha azul-escuro indicam que a absorção $\nu_{3,I}$ é mais fraca, um comportamento totalmente distinto daquele que é observado para amostras de cor azul-esverdeado que apresentam uma banda $\nu_{3,I}$ muito intensa e uma $\nu_{1,II}$ muito fraca. Em suma, isto parece que a água-marinha azul apresenta uma proporção mais alta de H₂O tipo II, enquanto as amostras de água-marinha azul-esverdeado têm quantidades maiores de H₂O tipo I.

Análises dos espectros de *FTIR*, realizadas por De Carvalho (2004), em 42 amostras de berilo (água-marinha azul e verde, goshenita e morganita) do Campo Pegmatítico de Marilac, Governador Valadares (MG), resultaram na identificação de grupos moleculares, tais como, H₂O, CO₂, CH₄ e os dois tipos de moléculas de água presentes na estrutura do mineral. De um modo geral, indicaram a presença de H₂O tipo I (3.690 e 1.540cm⁻¹) predominante sobre a H₂O tipo II, representada pelas bandas 3.590, 1.630 e 3.660cm⁻¹. Na Figura 5.33, observa-se que as amostras de água-marinha (azul e verde) também apresentam este mesmo comportamento, mas as de morganita e goshenita não, sugerindo origens geoquímicas diferentes para estes dois grupos de amostras. Além das moléculas de H₂O, De Carvalho (2004) identificou, também, CO₂ nas bandas 2.354 e 2.339cm⁻¹ e, mais raramente, CH₄ na banda 2.796cm⁻¹.

A presença de moléculas de H₂O tipo II é um indicativo indireto de uma alta concentração de íons alcalinos compensadores de carga, como por exemplo, Cs⁺, Na⁺, Li⁺, K⁺, etc. (Evans & Mrose 1966, Wood & Nassau 1968). De Carvalho (2004) observou que, de um modo geral, os resultados obtidos para densidade relativa, índices de refração e birrefringência são compatíveis com a química descrita nos espectros de *FTIR*, onde as amostras apresentaram picos mais pronunciados para a H₂O tipo II, o que pode indicar uma maior entrada de íons compensadores de carga, resultando em um acréscimo nas propriedades físicas destas amostras. Da mesma maneira, Gandini (1999) descreveu, para amostras de berilo do Campo Pegmatítico de Marilac, uma correlação positiva entre a porcentagem de álcalis nos canais estruturais do mineral e o comprimento de onda da banda 1.200cm⁻¹ e uma correlação negativa com o da banda 800cm⁻¹.

Embora a região 1.400 a 450cm⁻¹ do espectro de absorção no infravermelho apresenta absorções características dos grupos Si–O–Si e Si–O–Al (Gervais *et al.* 1972, Moenke 1974, Hofmeister *et al.* 1987, Manier-Glavinaz *et al.* 1989b, Aurisicchio *et al.* 1988, 1994), Viana (2002) e Viana *et al.* (2002b) observaram que existe uma fraca correlação negativa entre a banda centrada em

1.175–1.200 cm^{-1} e os conteúdos de H_2O tipo II. Como as moléculas de água estão localizadas entre os anéis de silicato, é possível que interações entre água e estes anéis causem esta mudança de posição. Esta interpretação difere daquela proposta por Aurisicchio *et al.* (1994), que concluíram que substituições nos sítios tetraédricos e octaédricos proporcionam o desvio observado. Viana (2002) e Viana *et al.* (2002b) acreditam que a variação da frequência da banda 1.200 cm^{-1} é a consequência da combinação de ambos os fatores estruturais, a saber, íons nos canais e substituições. Estes autores concluíram que não foram encontradas correlações óbvias entre outras absorções abaixo de 1.200 cm^{-1} , algumas das quais são devidas a vibrações Al–O e Be–O, e qualquer uma das substituições catiônicas.

Bakakin *et al.* (1970) e Aurisicchio *et al.* (1988, 1994) separam o berilo em 5 politipos: octaédrico [**O** = (Na, Cs, Rb, K)AlMe²⁺Be₃Si₆O₁₈.nH₂O e *c/a* de 0,991 a 0,996], transição entre o tipo octaédrico e normal (**O–N**), “normal” (**N** = Al₂Be₃Si₆O₁₈.nH₂O e *c/a* 0,997 – 0,998), transição entre o tipo normal e tetraédrico (**N–T**) e tetraédrico [**T** = (Na, Cs, Rb, K)Al₂Be₂LiSi₆O₁₈.nH₂O e *c/a* de 0,999 a 1,003]. Aurisicchio *et al.* (1994) e De Carvalho (2004), com base nesta classificação, utilizaram os espectros de *FTIR* para correlações entre as razões *c/a* e as bandas de absorção das ligações Si–O–Si (~1.200 cm^{-1}) e Be–O (~800 cm^{-1}), respectivamente. A maior parte das amostras analisadas corrobora com o descrito por Bakakin *et al.* (1970) e Aurisicchio *et al.* (1988, 1994) para berilo do tipo **T** e **N–T**, onde os valores estão acima de 1.200 cm^{-1} e 800 cm^{-1} (Bello *et al.* 2000, De Carvalho 2004). Assim sendo as correlações indicaram uma evolução politípica que vai de berilo tipo **N–T**, passando por berilo **T** até o berilo tipo **N**, havendo uma predominância do tipo tetraédrico (Gandini 1999, Bello *et al.* 2000, De Carvalho 2004). O tipo **N** de berilo é aquele que se aproxima mais da fórmula ideal, não apresentando substituição catiônica. No tipo **T** ocorre substituição parcial do berílio por lítio e, às vezes, por silício, o que acarreta a entrada de elementos alcalinos nos canais do berilo (Bello *et al.* 2000).

Com o objetivo de investigar a influência da temperatura nos espectros de *FTIR* foram analisadas 18 amostras de 5 variedades de berilo (Tabela 4.8). Todos os tratamentos térmicos tiveram a duração de 1h, em atmosfera de ar estático, e as temperaturas escolhidas com base nos resultados obtidos em ensaios de tratamento térmico e análises térmicas realizadas em várias amostras de berilo. As prioridades foram para as temperaturas “durante e após” as perdas máximas de massa.

Os gráficos das análises de *TG-DTA* simultâneas indicaram que as principais perdas de massa nas amostras analisadas ocorreram nos intervalos de 800–900°C (berilo amarelo e heliodoro), 900–1.000°C (água-marinha azul), 900-1.000°C (goshenita), 900°C (morganita) e 800–1.000°C (água-marinha verde), e correspondem à perda de H_2O estrutural (Aines & Rossman 1984, Viana 2002, Viana *et al.* 2002b). Outro aspecto destas curvas é que a amostra azul apresenta uma perda contínua de massa até 1.300°C, enquanto que, na amostra verde, a perda de H_2O se completa a 1.000°C. Comparando-se este resultado com as mudanças de cor, listadas na Tabela 4.8, vê-se que todas as

amostras tornaram-se brancas com aquecimento a temperaturas, nas quais se dá a perda da H₂O estrutural.

As amostras de água-marinha azul AZPP02 e AZSM01 apresentaram espectros de *FTIR* semelhantes tanto em amostras sem tratamento quanto nas submetidas a aquecimentos (Figura 5.34). A H₂O tipo I que predominava sobre a H₂O tipo II nas amostras sem tratamento, perdeu uma quantidade expressiva nas amostras submetidas à temperatura de 1.000°C, atribuída à perda máxima de massa, a ponto de os volumes relativos tornarem-se aproximadamente iguais. As intensidades relativas das transmitâncias podem indicar que as quantidades absolutas de H₂O sofreram perdas a 1.000°C, embora tenha ocorrido com menor intensidade com a H₂O tipo II. Os espectros de *FTIR* para tratamentos a 1.250°C, permitem afirmar que não há mais como identificar, com segurança, se há a presença de H₂O no material, mas, provavelmente, toda a H₂O deve ter sido eliminada.

Os espectros de *FTIR* das amostras da água-marinha verde VDSM01 (Figura 5.35.a) são muito semelhantes com os da Figura 5.34 (água-marinha azul), embora as temperaturas sejam mais baixas (900°C e 1.050°C). As amostras da água-marinha verde VDMG01 (Figura 5.35.b), quando tratadas termicamente apresentaram espectros de *FTIR* com praticamente as mesmas proporções, em termos relativos, da amostra sem tratamento. Logo, a quantidade relativa de H₂O tipo I é maior que a da H₂O tipo II tanto na amostra natural como nas submetidas a 900°C e 1.050°C. As análises térmicas realizadas, indicaram que as perdas máximas de massa na água-marinha VDMG01 ocorreram entre 800°C e 1.250°C (*TG-DTA*) e acima de 1.100°C (*TDA*). Assim sendo, é possível interpretar que os tratamentos térmicos realizados para estas amostras, não foram suficientes para que tal fenômeno acontecesse e, conseqüentemente, o mesmo comportamento para amostras aquecidas até 1.050°C. Por outro lado, uma diminuição significativa no conteúdo de hidrogênio foi detectada por RMN (Tabela 5.18 e Figura 5.27) quando uma amostra da água-marinha VDMG01 foi aquecida a 1.000°C.

As perdas máximas de massa das amostras de goshenita INMG01 (Figura 5.5.c), heliodoro AOEQ01 (Figura 5.7.a), morganita RSEQ01 (Figura 5.4.a) e morganita RSMG01 (Figura 5.4.b), registradas pelos gráficos de *TG-DTA Simultâneas*, ocorreram, respectivamente, a 1.100°C, 1.000°C, 1.100°C e 1.100°C. Com base nestes dados, foram feitas as opções pelas temperaturas 1.000 e 1.150°C (berilo amarelo e heliodoro) e 1.100 e 1.250°C (goshenita e morganita) para as amostras investigadas por *FTIR*. Entretanto, os espectros de *FTIR* das amostras de berilo amarelo (Figura 5.36.a), heliodoro (Figura 5.36.b), morganita (Figura 5.37) e goshenita (Figura 5.38), assim tratadas termicamente, possibilitam afirmar que as temperaturas escolhidas foram excessivas, acima daquelas em que as perdas máximas de massa ocorreram e, portanto, não há mais como identificar, com segurança, se existe ou não a presença de H₂O no material, mas, provavelmente, toda a H₂O deve ter sido eliminada. A diminuição drástica no conteúdo de hidrogênio, detectada por RMN (Tabela 5.18 e Figura 5.27) em uma amostra da goshenita INMG01 aquecida a 1.000°C, corrobora com esta interpretação.

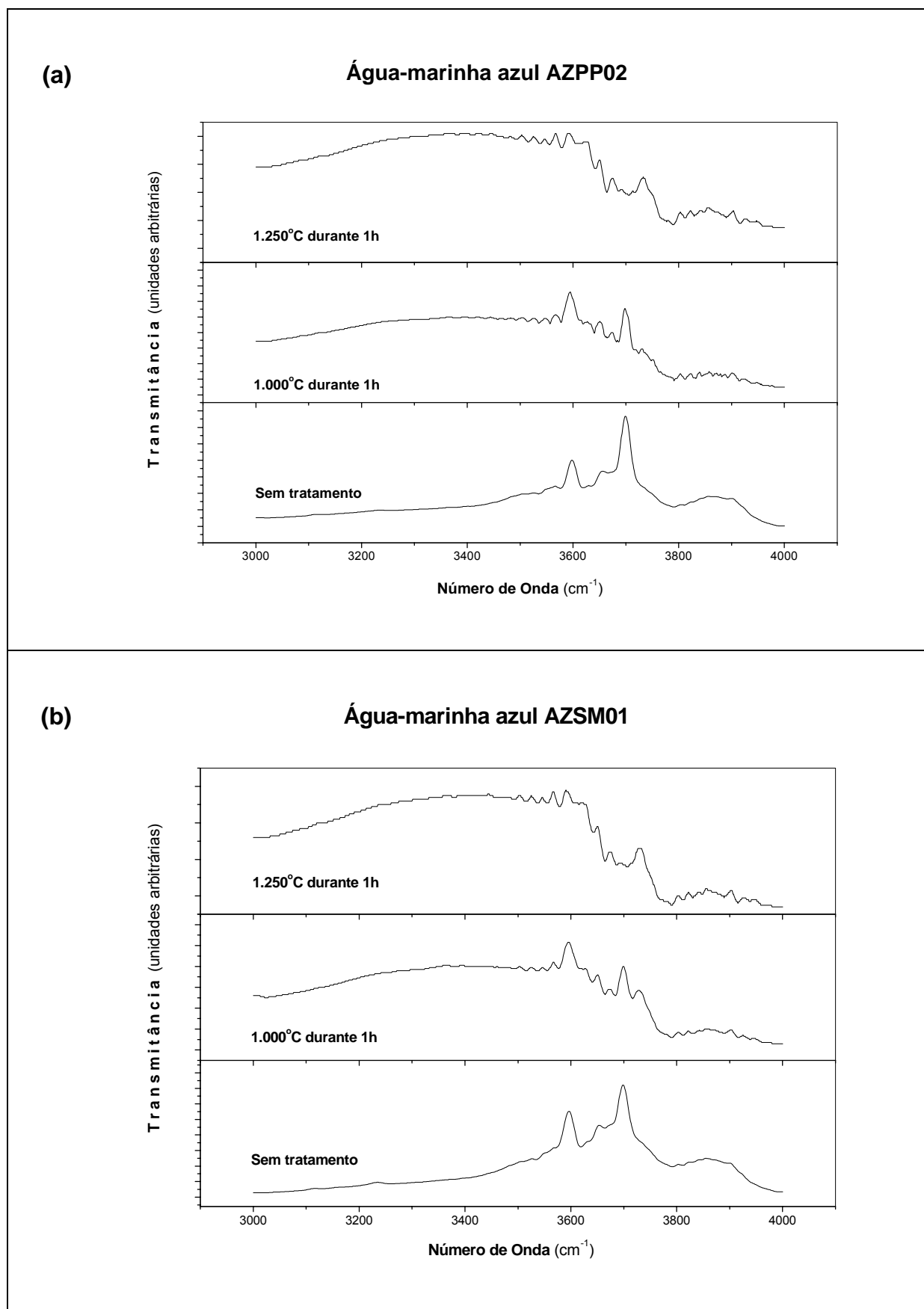


Figura 5.34 – Espectros de FTIR de amostras de água-marinha azul, antes e depois de tratamento térmico.

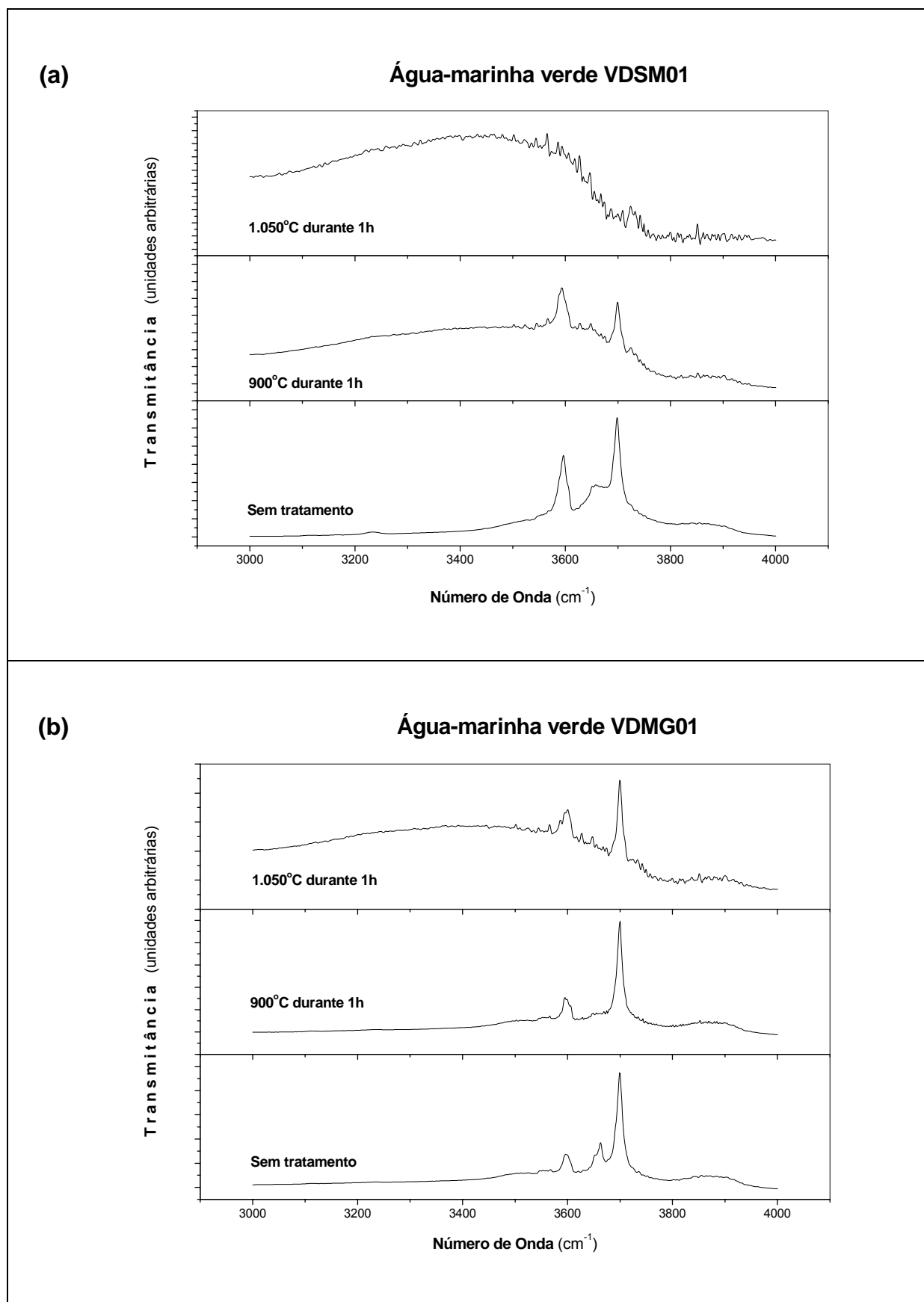


Figura 5.35 – Espectros de FTIR de amostras de água-marinha verde antes e depois de tratamento térmico.

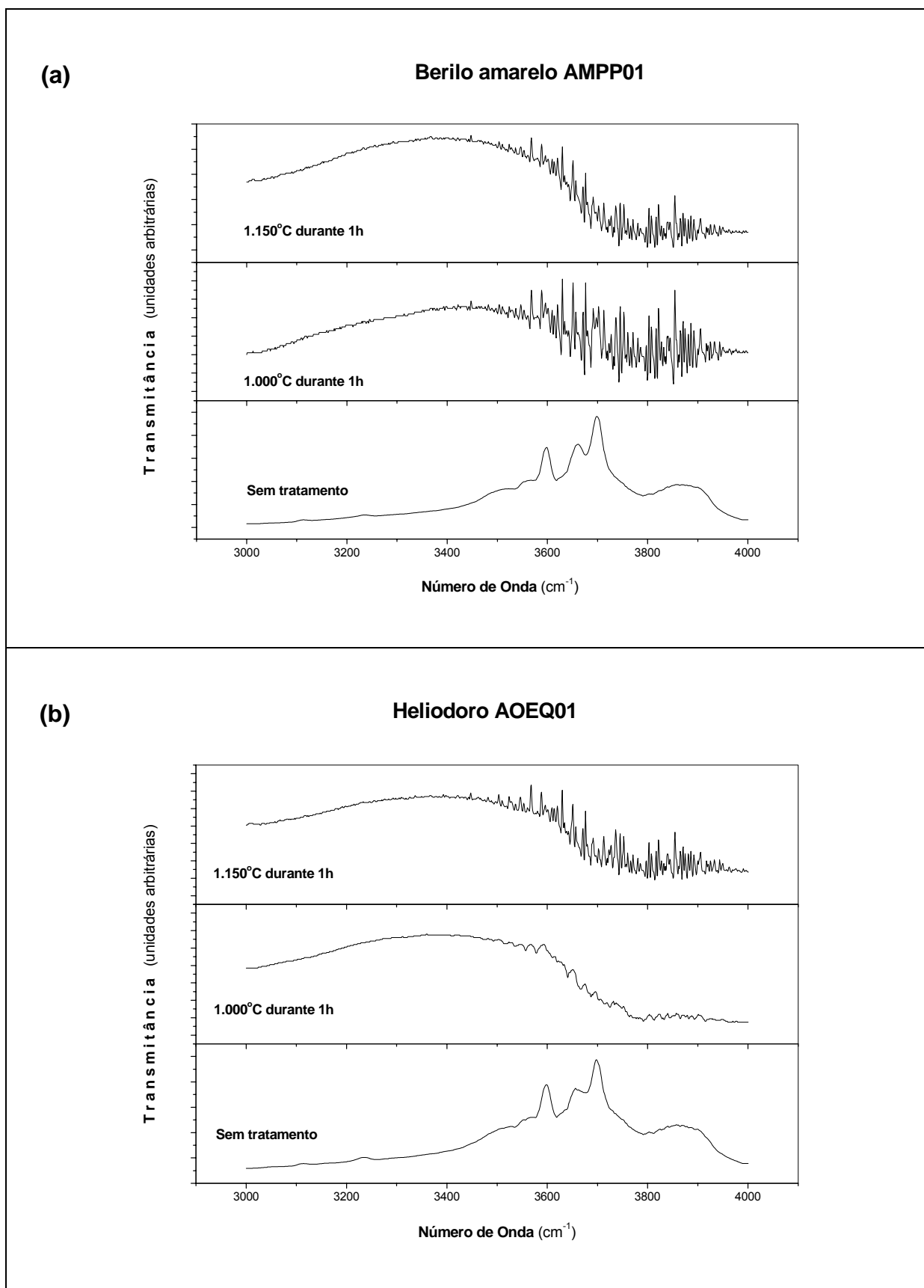


Figura 5.36 – Espectros de *FTIR* de amostras de berilo amarelo e heliodoro, antes e depois de tratamento térmico.

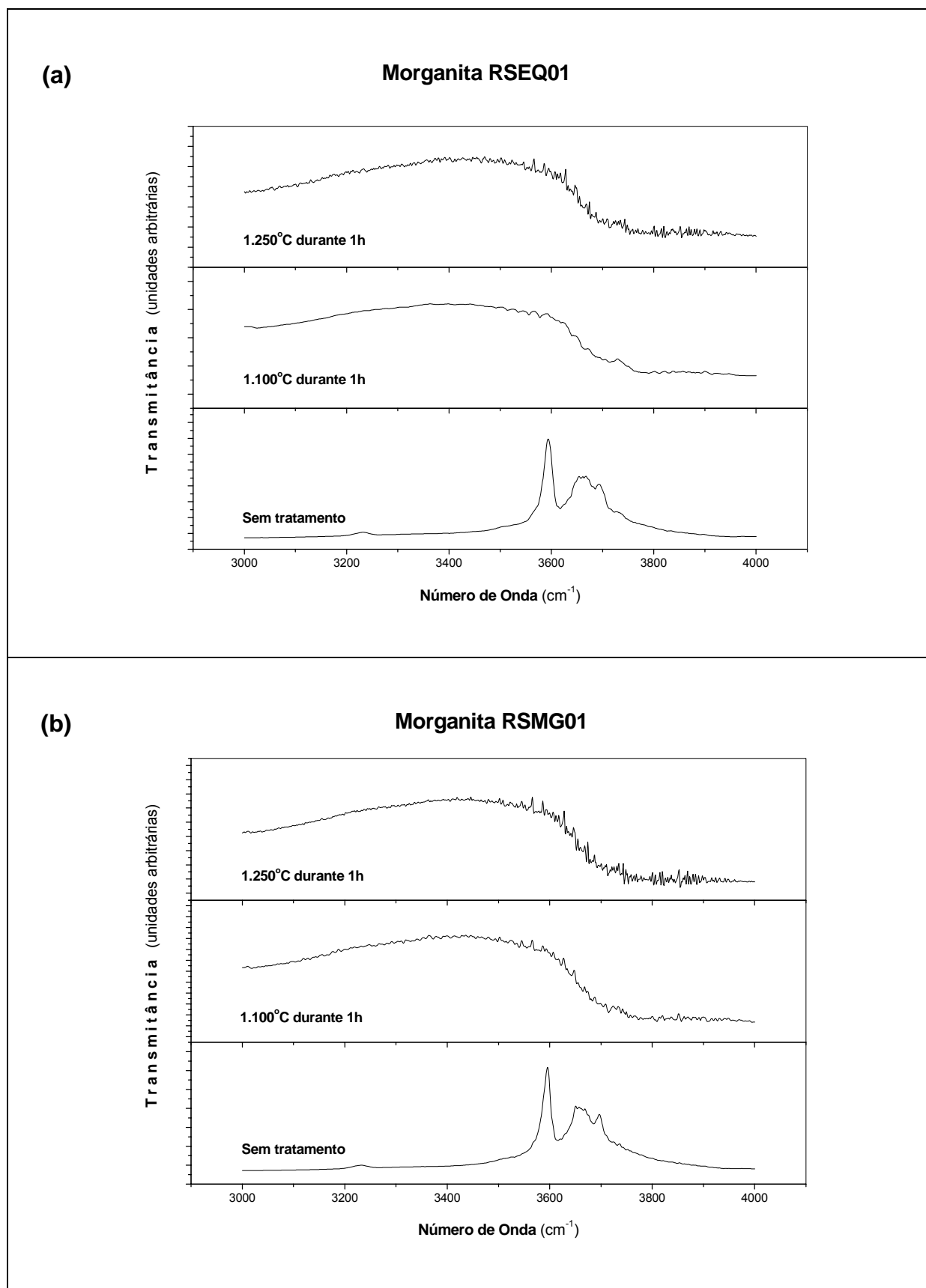


Figura 5.37 – Espectros de FTIR de amostras de morganita, antes e depois de tratamento térmico.

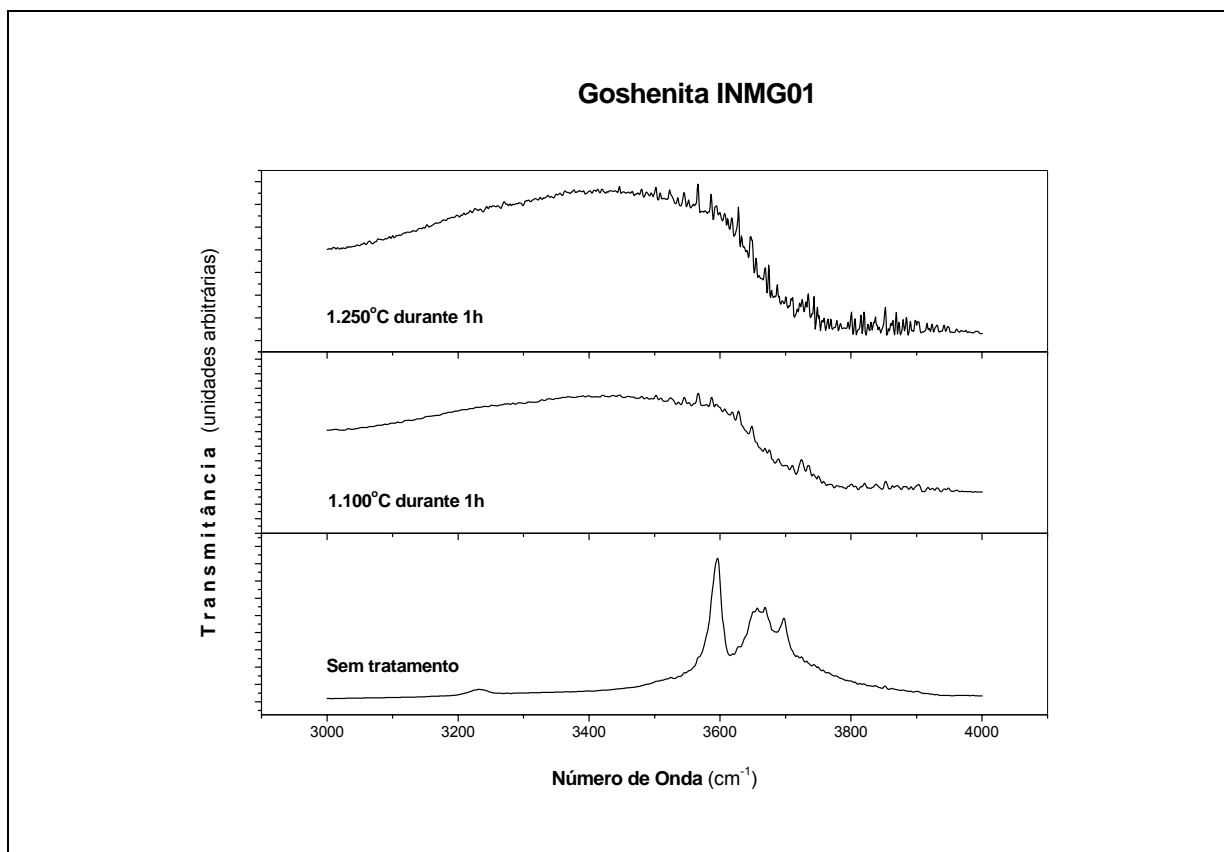


Figura 5.38 – Espectros de *FTIR* de amostras de goshenita, antes e depois de tratamento térmico.

Os ensaios de tratamento térmico realizados com amostras destas 3 variedades, revelaram temperaturas mais baixas para o início da perda máxima de massa, ou seja, de 800–900°C para heliodoro, 900°C para morganita e goshenita (Tabela 5.2). Já as análises termodilatométricas (*TDA*) indicaram 900°C para morganita e 1.000°C para goshenita. Portanto, ambas as temperaturas escolhidas para as amostras de berilo amarelo, heliodoro, morganita e goshenita, analisadas por *FTIR*, foram excessivas uma vez que as perdas máximas de massa ocorrem em temperaturas mais baixas, como as indicadas pelos ensaios de tratamento térmico e *TDA*. Em face disto, fica claro que estas variações são possíveis, primeiro porque as amostras não são iguais, nem mesmo quando retiradas de um único cristal e, segundo, porque são determinações provenientes de equipamentos ou métodos analíticos diferentes. Logo, todos os dados de análises térmicas são importantes e precisam ser levados em consideração para uma escolha mais adequada e, se possível, escolher 2 ou mais opções de temperaturas, visto que o comportamento físico-químico pode variar de uma amostra para outra.

Wood & Nassau (1967) trabalhando com amostras de berilo amarelo, antes e depois do tratamento térmico, perceberam que o limite do comprimento de onda curta pode ser associado a Fe^{3+} , não somente porque sais férricos são geralmente de cor amarelo ou marrom, mas também por causa de experimentos de tratamento térmico. Antes do tratamento o limite do comprimento da onda curta era superior a 4.000Å (10.000Å = 1.000nm = 1µm) e os picos 8.100Å devido a Fe^{2+} eram mais fracos.

Após o tratamento térmico a 520°C, durante 16 horas, em uma atmosfera com fluxo de gás hidrogênio, o limite do comprimento da onda curta foi deslocado consideravelmente para 3.500Å ou abaixo, enquanto as absorções de Fe²⁺ a 8.100Å tornaram-se mais intensas nos espectros ω (raio ordinário) e ϵ (raio extraordinário). O tratamento térmico à mesma temperatura, mas com atmosfera de ar, não alterou o limite, conseqüentemente, o limite do comprimento da onda curta atribuído a Fe³⁺ e as indicações de Fe²⁺ a 8.100Å foram confirmadas pelo decréscimo na absorção Fe³⁺ e o aumento na absorção Fe²⁺ no cristal que sofreu redução.

A maior mobilidade da H₂O e do CO₂, dentro da estrutura do berilo, evidencia-se pelo fato de, nos espectros de infravermelho das amostras submetidas a altas temperaturas, as suas bandas de absorção terem desaparecido (Correia-Neves *et al.* 1984). A calcinação das amostras, tal como Ginzburg (1955) já havia mostrado, levou a expulsão da H₂O e outros voláteis sem apreciável efeito na estrutura cristalina do berilo, uma vez que as absorções da radiação infravermelha devidas à rede cristalina do berilo ficam inalteradas após a calcinação (Correia-Neves *et al.* 1984). Ao mesmo tipo de conclusão, embora usando a difração de raios X, chegaram Schaller *et al.* (1962).

5.12. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ÓPTICA

Nos espectros de absorção óptica com luz não polarizada de 6 amostras de berilo (Tabela 4.9), antes e depois do aquecimento a 600°C, de 2 amostras de água-marinha azul (Figura 5.39), 1 de água-marinha verde (Figura 5.40) e 3 de heliodoro (Figura 5.41), podem ser identificadas apenas 2 absorções centradas em torno de 826nm (~12.100cm⁻¹) e 370nm (~27.000cm⁻¹). Os espectros foram obtidos no intervalo entre 300nm (~33.300cm⁻¹) e 900nm (~11.100cm⁻¹) e as suas absorções ópticas principais podem ser atribuídas, respectivamente, a Fe²⁺ e Fe³⁺.

As bandas espectrais encontradas nos espectros de absorção óptica são atribuídas a íons cromóforos, moléculas e radicais livres, tais como, Fe²⁺ e/ou Fe³⁺ (Tabela 5.21), Mn²⁺, H₂O tipo I, H₂O tipo II, CO₂, H₂O⁻ e OH⁻ (Wood & Nassau 1968, Samoilovich *et al.* 1971, Price *et al.* 1976, Parkin *et al.* 1977, Goldman *et al.* 1978, Platonov *et al.* 1978, Blak 1979, Blak *et al.* 1982, Isotani *et al.* 1989, Graça 2001, Castañeda 2002, Lagoeiro *et al.* 2004).

A cor azul do berilo natural (água-marinha) é devida às bandas de absorção no infravermelho próximo. Estas bandas têm sido atribuídas às impurezas de Fe²⁺ (Wood & Nassau 1968, Samoilovich *et al.* 1971, Price *et al.* 1976, Parkin *et al.* 1977, Goldman *et al.* 1978, Blak *et al.* 1982).

Diferentes bandas no infravermelho próximo são conhecidas: a banda polarizada σ em 12.000cm⁻¹ (833nm) ($E^{\perp}c$), a banda polarizada π em 10.000cm⁻¹ (1.000nm) e 12.000cm⁻¹ ($E//c$) e a banda a 16.000cm⁻¹ (625nm) em berilo azul-escuro. Primeiro, as bandas polarizadas π foram atribuídas ao Fe²⁺ em canais estruturais e as bandas polarizadas σ a Fe²⁺ em sítios octaédricos de Al³⁺ (Wood & Nassau 1968, Samoilovich *et al.* 1971, Parkin *et al.* 1977), Price *et al.* (1976), examinaram

espectros Mössbauer e *ESR* e concluíram que as bandas polarizadas π resultam de Fe^{2+} em sítios octaédricos e propuseram que a banda polarizada σ resulta de Fe^{2+} em sítios tetraédricos. As deficiências de algumas destas indicações foram evidenciadas por Goldman *et al.* (1978), a saber: íon Fe^{2+} produz bandas de absorção aos pares por causa do Efeito Jahn-Teller ou distorções geométricas do poliedro de coordenação; a absorvabilidade molar é excessivamente alta para o sítio Al^{3+} (Goldman & Rossman 1977); as distâncias das ligações tetraédricas típicas Fe–O são de aproximadamente 1,98Å (Shannon & Prewitt 1969), enquanto que o Fe^{2+} pode ser acomodado em 1,6Å dos sítios de Be ou Si.

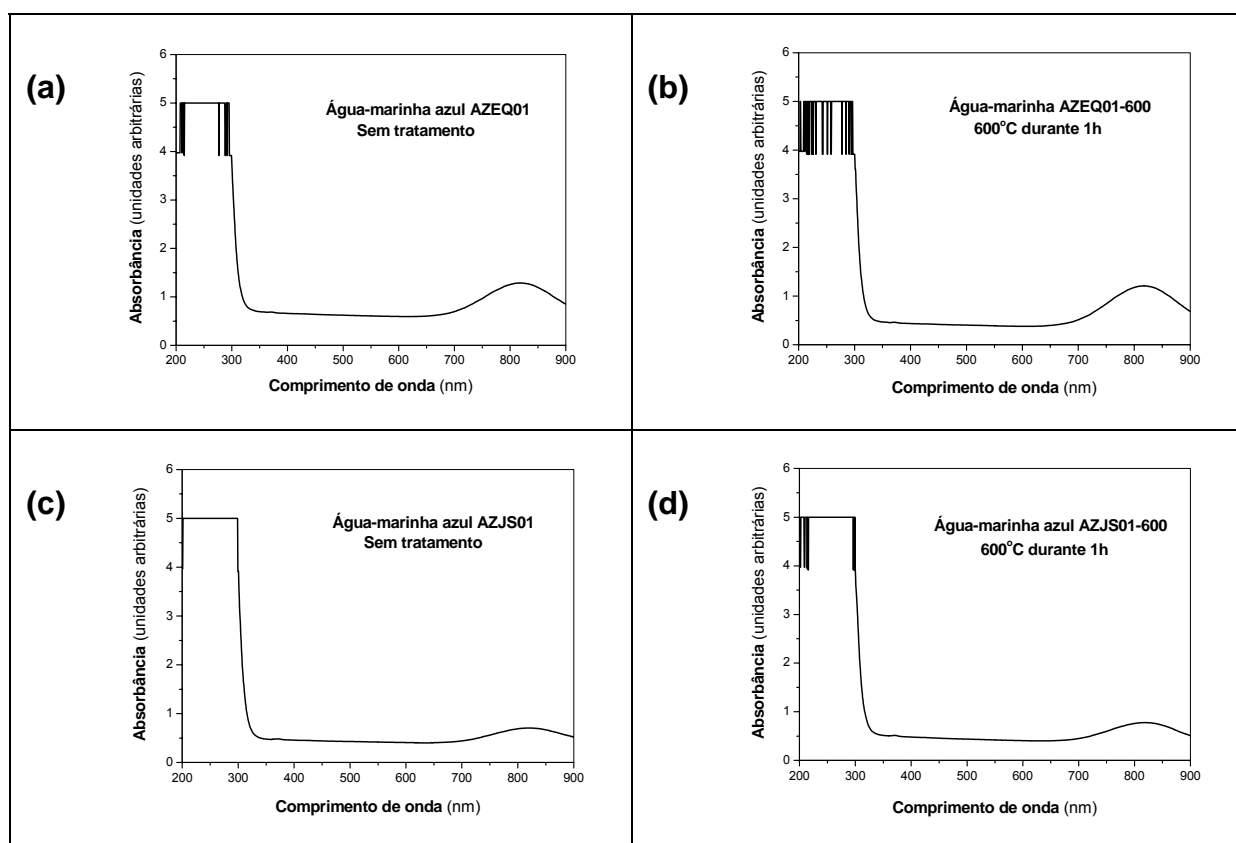


Figura 5.39 – Espectros de absorção óptica em amostras de água-marinha azul.

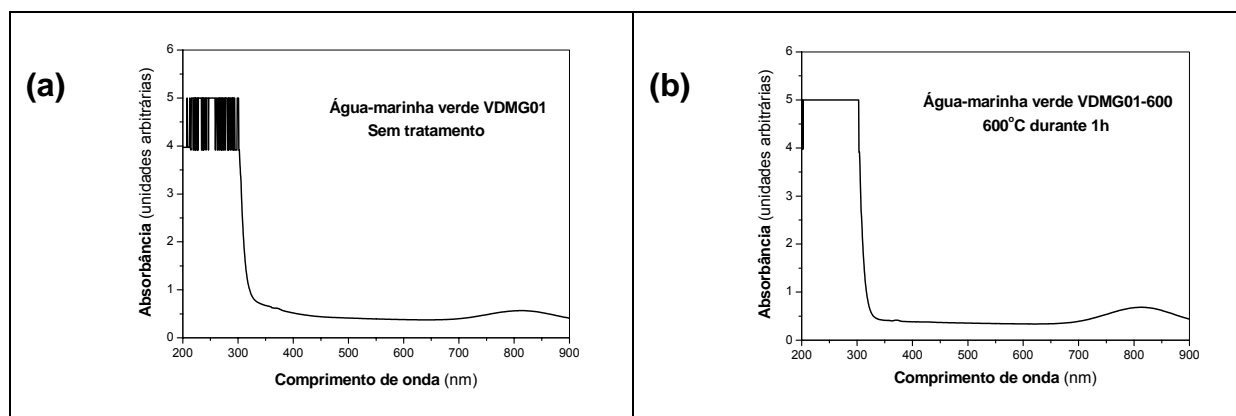


Figura 5.40 – Espectros de absorção óptica em amostras de água-marinha verde.

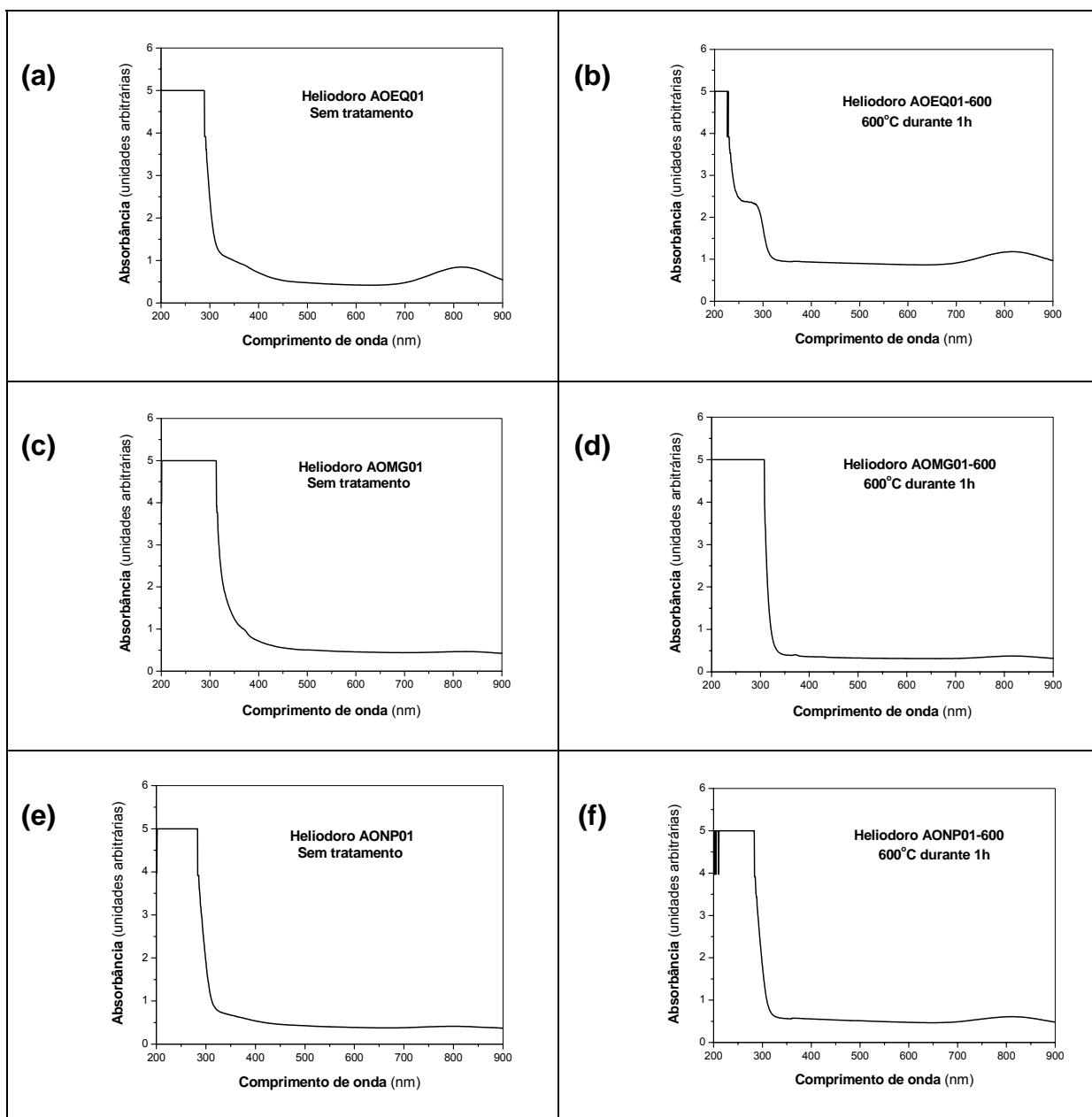


Figura 5.41 – Espectros de absorção óptica em amostras de heliodoro.

Em berilo, a banda próximo a 16.000cm^{-1} (625nm) tem sido atribuída a uma interação intervalência $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ (Samoilovich *et al.* 1971, Goldman *et al.* 1978). Os espectros de absorção óptica de berilo azul e verde provenientes de Minas Gerais, reportados por Blak (1979), apresentaram somente uma banda simples de Fe em torno de 12.000cm^{-1} (833nm) (*E//c*). Portanto, no caso destas amostras, o Fe^{2+} em sítios octaédricos e a interação intervalência $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ estão ausentes. Blak *et al.* (1982) propuseram que a banda assimétrica simples resulta da superposição de duas bandas. Corroborando com esta proposta, Isotani *et al.* (1989) desenvolveram um estudo sobre as propriedades físicas do Fe^{2+} nos canais de berilo, por intermédio de análises da assimetria da banda em 12.000cm^{-1} (*E//c*) pela superposição de duas bandas de absorção.

Tabela 5.21 – Exemplos de espectros de absorção óptica do ferro (Fe^{2+} e/ou Fe^{3+}) em variedades de berilo.

Cor do berilo	Posição	Fe → valência e coordenação	Ref. Bibliográficas
Azul – verde	12.300 cm^{-1}	Fe^{3+} oct	Dvir & Low (1960)
	14.200 cm^{-1}		
	17.500 cm^{-1}		
	20.000 cm^{-1}		
	23.600 cm^{-1}		
	26.500 cm^{-1}		
Azul – verde	12.400 cm^{-1}	Fe^{2+} oct e Fe^{2+} canais	Wood & Nassau (1968)
	16.100 cm^{-1}	Fe^{2+} canais	
	21.500 cm^{-1}	Fe^{3+} tet	
	26.700 cm^{-1}	Fe^{3+} tet	
	25.000 cm^{-1}	Fe^{3+} oct → O^{2-}	
Verde	12.990 cm^{-1}	Fe^{3+} oct	Lakshman & Reddy (1969)
	15.150 cm^{-1}		
	17.010 cm^{-1}		
	20.550 cm^{-1}		
	22.430 cm^{-1}		
	23.240 cm^{-1}		
	25.220 cm^{-1}		
25.450 cm^{-1}			
Azul – verde	12.400 cm^{-1}	Fe^{2+} oct e Fe^{2+} tet	Samoilovich <i>et al.</i> (1971)
Azul – verde – dourado	16.100 cm^{-1}	Fe^{2+} oct e Fe^{3+} tet	
Azul – verde	23.600 cm^{-1}	Fe^{3+} oct	
Azul – verde	26.700 cm^{-1}	Fe^{3+} oct	
–	12.500 cm^{-1}	Fe^{2+} oct	Beckwith & Troup (1973)
	26.810 cm^{-1}		
	27.030 cm^{-1}		
Dourado	10.000 cm^{-1}	Fe^{2+} oct	Price <i>et al.</i> (1976)
	12.350 cm^{-1}	Fe^{2+} tet	
Azul	12.300 cm^{-1}	Fe^{2+} oct	Loeffler & Burns (1976)
	16.100 cm^{-1}	Fe^{2+} → Fe^{3+}	
Azul – dourado	10.300 cm^{-1}	E // c Fe^{2+} oct	Goldman <i>et al.</i> (1978)
	12.200 cm^{-1}	E // c Fe^{2+} oct	
	12.200 cm^{-1}	E ⊥ c Fe^{2+} canais	
–	12.350 cm^{-1}	E // c Fe^{2+} tet → Fe^{3+} oct	Platonov <i>et al.</i> (1978)
	14.500 cm^{-1}	E ⊥ c Fe^{2+} oct → Fe^{3+} canais	
	39.300 cm^{-1}	E ⊥ c O^{2-} → Fe^{3+} oct	
	46.000 cm^{-1}	E ⊥ c O^{2-} → Fe^{3+} canais	
Verde	12.100 cm^{-1}	Fe^{2+}	Blak (1979)
Azul	12.350 cm^{-1}	Fe^{2+}	
Azul – verde	34.000 cm^{-1}	Fe^{3+}	
Amarelo	12.100 cm^{-1}	Fe^{2+}	Dias (1981)
Incolor	12.100 cm^{-1}		
Verde	12.100 cm^{-1}		
Azul	12.250 cm^{-1}		
Azul – verde	1,5 eV	E // c Fe^{2+} oct → Al^{3+}	Graça (2001) Lagoeiro <i>et al.</i> 2004
	1,7 eV	E // c Fe^{2+} canais	
	1,8 eV	E // c CO_3^{2-}	
	2,8 eV	E // c Fe^{3+} oct → Al^{3+}	
Rosa	375 nm	Fe^{3+} canais	Castañeda (2002)

oct = octaédrico

tet = tetraédrico

canais = intersticial

dourado = amarelo-ouro

Blak (1979) interpretando espectros de absorção óptica de berilo azul e verde (Tabela 5.22) identificou em 12.000cm^{-1} (833nm) uma banda assimétrica de Fe^{2+} e em 34.000cm^{-1} (294nm) uma banda de Fe^{3+} . Os espectros ópticos indicaram comportamentos diferentes para as variedades verde e azul. Na água-marinha azul foi interpretado que a cor é devida a uma banda de absorção óptica em 12.350cm^{-1} (810nm), enquanto que no berilo verde a cor resulta de uma banda de absorção localizada em 12.100cm^{-1} (826nm).

Tabela 5.22 – Bandas de absorção óptica em berilo azul, verde, incolor e rosa, identificadas por Blak (1979).

Cor do berilo (Amostra)	Posição do pico			Agente(s)
	(cm^{-1})	(nm)	(eV)	
Azul, verde, incolor e rosa	entre 2.000 e 4.000	entre 5.000 e 2.500	entre 0,40 e 0,60	H_2O e CO_2
Verde	12.100	826	1,50	Fe^{2+}
Azul	12.350	810	1,53	Fe^{2+}
Incolor	12.100	826	1,50	Fe^{2+}
Verde e azul	34.000	294	4,27	Fe^{3+}
Incolor e rosa	35.000	286	4,44	Fe^{3+}
Incolor e rosa	42.000	238	5,27	H_2O^-
Incolor e rosa	49.000	204	6,20	OH^-

Os espectros de absorção óptica (Figura 5.42) de 2 amostras de morganita (Tabela 4.9) são diferentes dos obtidos para amostras de água-marinha (azul e verde) e heliodoro. Foram iniciados a 200nm ($\sim 50.000\text{cm}^{-1}$) e encerrados a 900nm ($\sim 11.100\text{cm}^{-1}$). As absorções principais ocorreram em torno de 204nm ($\sim 49.000\text{cm}^{-1}$) e, secundariamente, em 730nm ($\sim 13.700\text{cm}^{-1}$), 780nm ($\sim 12.800\text{cm}^{-1}$) e 840nm ($\sim 11.900\text{cm}^{-1}$). As absorções ópticas em 204nm foram atribuídas a grupos ou núcleos de OH^- e, as demais, provavelmente a Fe^{2+} .

Amostras naturais de morganita do Distrito Pegmatítico de Araçuaí (MG) apresentaram bandas de absorção óptica próximas a 375nm ($\sim 26.670\text{cm}^{-1}$) e 455nm ($\sim 21.980\text{cm}^{-1}$), atribuídas ao Fe^{3+} nos canais e ao Mn^{2+} nos sítios de Al^{3+} , respectivamente (Castañeda 2002). Estes íons são responsáveis pelas cores amarela (Fe^{3+}) e rosa (Mn^{2+}) das variedades berilo amarelo, heliodoro e morganita.

Graça (2001) e Lagoeiro *et al.* (2004) identificaram em espectros de água-marinha, em amostras com tonalidades de azul-claro, azul e azul-escuro, bandas de absorção, na região do infravermelho, entre 0,6 e 0,7eV, que poderiam ser relacionadas à H_2O estrutural dos tipos I e II de Wood & Nassau (1968). Em espectros de berilo incolor e rosa (Tabela 5.22) foram encontradas três bandas em 35.000cm^{-1} (285nm), 42.000cm^{-1} (238nm) e 49.000cm^{-1} (204nm), atribuídas por Blak (1979), respectivamente, a Fe^{3+} , H_2O^- e OH^- .

O hidrogênio atômico H^0 , estável à temperatura ambiente, é produzido em berilo natural a partir da fotodissociação da H_2O presente nos canais estruturais (Vianna & Blak 1989). Esta produção

está acoplada ao surgimento de centros OH^- , tomando-se por base as reações químicas $\text{H}_2\text{O}^- + h\nu \rightarrow \text{H}^0 + \text{OH}^-$ (Vianna & Blak 1989) e $\text{OH}^- + h\nu \rightarrow \text{H}^0 + \text{O}^-$ (Blak 1979). Os centros de hidrogênio são provenientes de centros do tipo H_2O^- e OH^- , que sofrem fotodissociação. O tratamento térmico provoca a liberação de elétrons que favorecem o aparecimento dos radicais H_2O^- e OH^- . Apesar desses radicais serem favorecidos pelos tratamentos térmicos, eles já existem nos canais de berilo, mesmo em amostras não tratadas. Os centros de H^0 são criados em amostras que não sofreram qualquer tratamento anterior, pela fotodissociação da H_2O (Blak 1979).

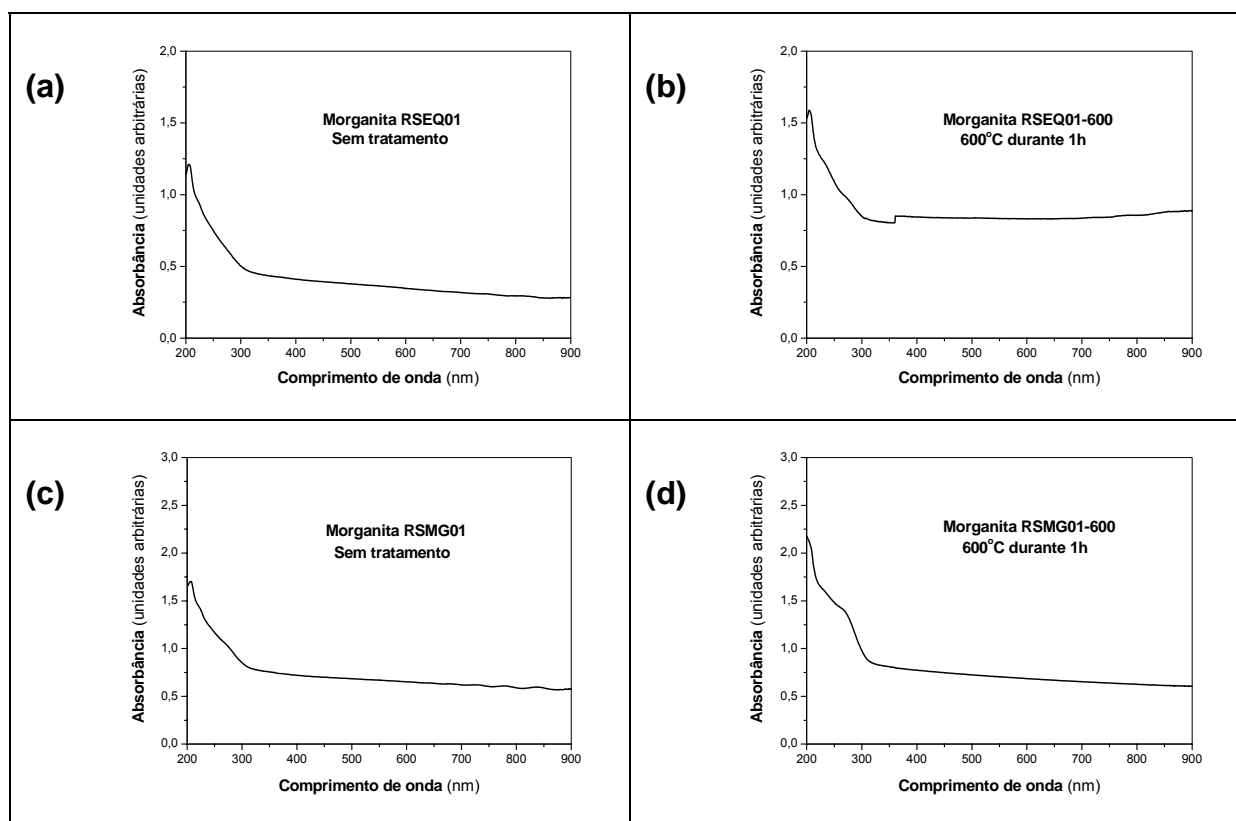


Figura 5.42 – Espectros de absorção óptica em amostras de morganita.

Os tratamentos térmicos requerem um conhecimento prévio do intervalo de temperatura no qual o material pode ser aquecido, sem que ocorra a decomposição ou, mesmo, mudanças estruturais. Dependendo da variedade e/ou depósito de berilo, ensaios de tratamento térmico, análises térmicas (dilatometria, termogravimetria), difração de raios X, densidade relativa e refratometria indicam que para tratamentos sob atmosfera de ar estático, abaixo de 800°C e duração inferior a 6h, o berilo é estável química e estruturalmente. Entretanto, sob o ponto de vista óptico, a sua coloração pode ser alterada em temperaturas bem mais baixas, geralmente entre 300°C e 700°C .

Nos espectros de absorção óptica com luz não polarizada, depois do tratamento a 600°C , de 2 amostras de água-marinha azul (Figura 5.39), 1 de água-marinha verde (Figura 5.40) e 3 de heliodoro (Figura 5.41), podem ser observadas 2 absorções centradas em torno de 826nm ($\sim 12.100\text{cm}^{-1}$) e

370nm ($\sim 27.000\text{cm}^{-1}$). Principalmente a absorbância máxima centrada em $\sim 826\text{nm}$ apresentou pequenos deslocamentos, para mais ou para menos, quando comparados os espectros das amostras sem e com tratamento. As amostras foram extraídas, respectivamente, de um mesmo cristal, mas em virtude das mudanças físico-químicas que podem ocorrer de uma amostra para outra, não foi possível concluir se estes deslocamentos foram provenientes do efeito do tratamento térmico ou não. As amostras de água-marinha azul apresentaram a mesma cor azul antes e depois de aquecidas, enquanto que as de água-marinha verde e de heliodoro tornaram-se azuis com o tratamento a 600°C .

Blak (1979) observou que tratamentos térmicos de até 900°C em amostras de berilo azul, com duração de até 20 horas, praticamente não afetaram a sua cor azul. Nos espectros de absorção óptica (*OAS*) e de Ressonância Paramagnética Eletrônica (*Electron Paramagnetic Resonance, EPR*), esta impressão visual foi amplamente confirmada. As bandas situadas em 12.350cm^{-1} e 34.000cm^{-1} apresentaram um decaimento muito lento para estes tratamentos. Como o Fe^{3+} é bastante estável nesta variedade e substitui Al^{3+} da rede, a conversão de Fe^{3+} em Fe^{2+} é muito lenta e, por este motivo, existe pouca variação das bandas correspondentes a essas impurezas nas amostras de berilo azul.

Os tratamentos térmicos de berilo verde acima de 400°C , não só alteraram a cor verde para azul como aumentaram a sua intensidade da cor. Foi observado (Blak 1979, Blak *et al.* 1982, Isotani *et al.* 1987) que o espectro óptico apresentou um aumento da banda de 12.100cm^{-1} e o seu deslocamento para 12.350cm^{-1} , passando a coincidir com a posição do pico de Fe^{2+} das amostras de berilo azul. Houve uma diminuição da banda em 34.000cm^{-1} (294nm) e um aumento da banda em 12.100cm^{-1} , sugerindo a conversão de uma banda na outra, e ainda, o acréscimo sofrido pelo Fe^{2+} e o correspondente decréscimo do Fe^{3+} confirmam a reação $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$. A cinética deste processo (Blak 1979), medidas por *OAS* e por *EPR*, indicaram ser ele composto por dois estágios com duas energias de ativação diferentes, um lento e outro rápido. A deconvolução teórica da banda a 12.100cm^{-1} é composta por duas Gaussianas a 11.940cm^{-1} (837nm) e 12.900cm^{-1} (775nm), cada uma delas com um crescimento rápido e um lento. Assim sendo, o referido autor concluiu que a banda em 12.900cm^{-1} , que cresce mais rápido, é a principal responsável pela cor azul das amostras estudadas. Com relação aos crescimentos das duas bandas do Fe^{2+} a 11.940cm^{-1} e 12.900cm^{-1} pode ser proposto que o íon deve ocupar duas configurações diferentes na estrutura do berilo.

A conversão de Fe^{3+} em Fe^{2+} é composta por dois processos de primeira ordem, um lento de energia de ativação $0,31\text{eV}$ e um rápido com $0,45\text{eV}$. Por *EPR*, Blak (1979) verificou que 200°C é a temperatura mínima para o início do processo da conversão térmica $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$. Os estudos de Blak (1979) e Platonov *et al.* (1978) são concordantes de que faz parte da conversão térmica do berilo um processo que envolve moléculas do tipo *MH*, onde *M* representa Li, Na, K, Cs... Neste caso, é de se esperar uma energia térmica mínima para o início da reação $\text{Matriz} + \text{MH} + \text{Fe}^{3+} \xrightarrow{kT} \text{Matriz} + \text{M}^+ + \text{H}^- + \text{Fe}^{2+}$. Os dois estágios da conversão térmica devem-se,

possivelmente, a diferentes velocidades de decomposição de dois tipos de moléculas MH . O H^0 é instável a altas temperaturas, recombina-se logo em seguida com algum outro defeito da rede cristalina ou com alguma das impurezas presentes nos canais (Platonov *et al.* 1978, Blak 1979).

Os espectros de 2 amostras de morganita (Figura 5.42), assim como ocorreu com os das amostras sem tratamento, são diferentes dos obtidos em amostras de água-marinha (azul e verde) e heliodoro. As absorções identificadas em torno de 204nm ($\sim 49.000\text{cm}^{-1}$) foram atribuídas a núcleos ou grupos OH^- , mas as que foram observadas em amostras sem tratamento térmico em aproximadamente 730nm ($\sim 13.700\text{cm}^{-1}$), 780nm ($\sim 12.800\text{cm}^{-1}$) e 840nm ($\sim 11.900\text{cm}^{-1}$), não foram identificadas nos espectros das amostras submetidas a 600°C . Foram observados pequenos deslocamentos, para mais ou para menos, quando comparados os espectros das amostras sem e com tratamento. Quanto a isto, permanecem as considerações feitas anteriormente para água-marinha (azul e verde) e heliodoro.

Nos espectros de absorção óptica de berilo incolor e rosa (Blak 1979) as bandas 35.000cm^{-1} (285nm), 42.000cm^{-1} (238nm) e 49.000cm^{-1} (204nm) atribuídas, respectivamente, a Fe^{3+} , H_2O^- e OH^- , têm as suas intensidades reduzidas quando submetidas a tratamentos térmicos acima de 400°C . A presença de ferro, embora em menor quantidade que nas amostras de berilo azul e verde, apesar de pouco, sofre o efeito do tratamento térmico. A banda em 12.100cm^{-1} sofre um pequeno acréscimo na intensidade, confirmando a conversão do Fe^{3+} em Fe^{2+} , também nas amostras de berilo incolor e rosa. A diminuição térmica da banda a 42.000cm^{-1} , atribuída a H_2O^- nestas amostras, segue um processo similar ao do Fe^{3+} convertendo-se em Fe^{2+} , que ocorre nas amostras de berilo verde, com um decaimento rápido e um lento.

5.13. TRATAMENTO POR DIFUSÃO OU TERMOQUÍMICO

Para este trabalho, o tratamento termoquímico ou por difusão serviria de coroamento para os estudos realizados, isto é, tornar as cores originais do berilo mais intensas, uniformes, estáveis e compatíveis com as exigências do mercado de gemas, bem como colorir o berilo incolor com cores variadas, uniformes e estáveis. A difusão no estado sólido é aplicada há muito tempo e com sucesso em coríndon (safira). Entretanto, o que mais chamou a atenção nos últimos anos para este tipo de tratamento, foram os resultados de Sabioni (2001), que utilizando diferentes tipos de material dopante, atmosfera de ar estático e temperaturas elevadas (superiores a 1.000°C) durante longos períodos de tempo, transformaram realidade que é possível difundir um variado espectro de cores em topázio incolor (Da Costa *et al.* 2000, Sabioni 2001, Sabioni *et al.* 2003).

Tendo em vista os resultados obtidos com tratamento por difusão em topázio incolor e, considerando o comportamento físico-químico do berilo em temperaturas de até 800°C , foram realizadas duas tentativas de difusão de material dopante (Fe) em amostras de goshenita (Figura 5.43), ambas em atmosfera de ar estático. A primeira, a 800°C e 46 horas de tratamento, produziu uma película de cor amarelo-alaranjado sobre um berilo branco, translúcido e aspecto de porcelana (Figura

5.43.b). A segunda, com duas amostras, a 720°C e duração de 60 horas, resultou em um revestimento de cor amarelo-avermelhado na superfície de um berilo incolor e transparente (Figura 5.43.c).

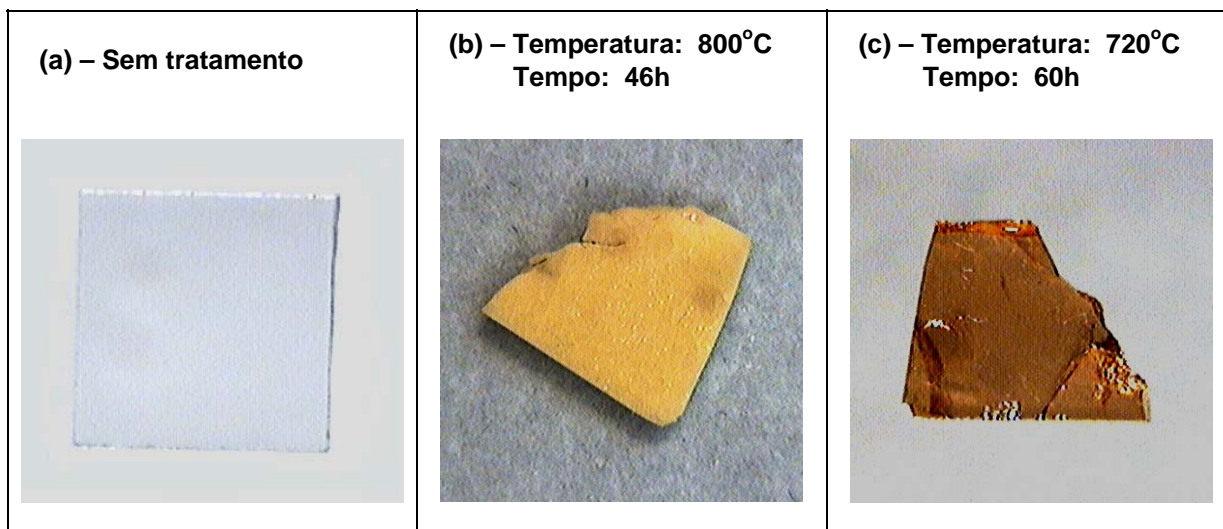


Figura 5.43 – Amostras de goshenita INMG01 natural (sem tratamento) e com revestimento de cor estável na superfície, obtido por tratamento termoquímico. Dimensões aproximadas: 10mm x 10mm x 2mm

5.14. ESPECTROMETRIA POR RETROESPALHAMENTO DE RUTHERFORD

Análises de perfis de difusão por retroespalhamento de Rutherford (*RBS*), realizadas na Pontifícia Universidade Católica (PUC) do Rio de Janeiro (RJ), não detectaram difusão do ferro em nenhuma das 2 amostras de berilo incolor submetidas a tratamento termoquímico. A cor resultante ficou restrita ao filme de material dopante depositado na superfície da amostra. Por outro lado, a metodologia utilizada tornou possível um outro tipo de tratamento para berilo, o revestimento da superfície de uma goshenita com uma película amarelo-avermelhada, sem alterar a transparência do material. Trata-se de uma cor uniforme e estável para as condições normais de uso e, considerando as diferentes opções de material cromóforo, uma grande variedade de cores pode ser testada para o revestimento tanto de berilo incolor quanto colorido.

A aplicação de altas temperaturas durante longos períodos de tempo são requisitos primordiais para o êxito do tratamento por difusão. O berilo pelas suas características intrínsecas e/ou propriedades físico-químicas, demonstrou, nos ensaios realizados, que não suportaria as altas temperaturas e o tempo prolongado que seriam necessários para viabilizar a difusão do material dopante.

CAPÍTULO 6

CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

A comercialização de grande parte do mineral-gema berilo depende de tratamento térmico. A água-marinha azul é tratada termicamente para “melhorar” a cor. A água-marinha verde ou esverdeada é aquecida para “adquirir” a cor azul. O heliodoro quando submetido a tratamento térmico pode sofrer descoloração ou, dependendo do depósito, pode adquirir a cor azul. A morganita de cor clara pode ser melhorada com aquecimento ou tornar-se incolor.

O tratamento térmico é amplamente utilizado em variedades de berilo com o objetivo de melhorar ou modificar a cor natural e, portanto, agregar valor ao mineral-gema. Na aplicação do tratamento térmico devem ser levadas em consideração as mudanças no comportamento físico e na composição química do material, de modo a não produzir modificações indesejáveis e irreversíveis.

Precauções devem ser tomadas com relação à utilização da temperatura e ao tempo de duração do aquecimento, para que as integridades química, estrutural e óptica do berilo sejam preservadas, evitando modificações indesejáveis e irreversíveis. Do ponto de vista óptico, a mudança ou uniformização da cor do berilo pode ser obtida, na maioria das vezes, com tratamentos sob atmosfera de ar estático, de até 1 ou 2 horas de duração e temperaturas entre 300°C e 900°C, aproximadamente, dependendo da variedade ou procedência.

O aquecimento pode proporcionar mudanças macroscópicas, microscópicas, químicas e/ou físicas (ópticas) no berilo. Os ensaios de tratamento térmico realizados com atmosfera de ar estático comprovaram que, além da temperatura adequada e tempo apropriado, cuidados especiais quanto à taxa de aquecimento e à forma como o material é inserido na região mais quente do forno, são igualmente muito importantes. Grande parte das fraturas, responsáveis por alterações na transparência e desintegração física do material, é produzida por choque térmico, principalmente em temperaturas superiores a 500°C. Deve ser considerado também, que as inclusões fluidas e sólidas podem interferir e modificar o comportamento térmico do berilo.

A mudança ou uniformização da cor foram possíveis nos 239 ensaios de tratamento térmico, realizados com atmosfera de ar estático. Na maioria das vezes, até 800°C a 900°C, aproximadamente, dependendo da variedade e/ou depósito, as cores das amostras de berilo podem ser modificadas e as propriedades físico-químicas permanecem quase inalteradas. Entretanto, a partir dessas temperaturas e/ou com tratamentos de maior duração (acima de 3 horas), ocorrem modificações drásticas no comportamento físico-químico do berilo, atribuídas a uma possível *transformação de fase* do material,

observadas macroscopicamente nas mudanças de cor e diafaneidade e, confirmadas, pelos resultados das análises de densidade relativa, refratometria, *TG-DTA*, *TDA*, *FTIR* e RMN.

Uma característica comum das amostras investigadas por análises térmicas é a estabilidade das variedades água-marinha, goshenita, heliodoro e morganita até 800°C a 1.100°C, aproximadamente, dependendo da variedade e depósito. Os ensaios de tratamento térmico e resultados das análises físico-químicas indicaram que podem ser estáveis até a provável *transformação de fase*, quando o berilo torna-se branco e translúcido, com aspecto de porcelana, que não é encontrado na natureza. Entretanto, todas as análises de difração de raios X registraram que não existe qualquer alteração de fase no berilo.

Os gráficos de *TG-DTA* simultâneas indicam que as principais perdas de massa nas amostras analisadas ocorreram nos intervalos 900–1.000°C (água-marinha azul), 800–1.000°C (água-marinha verde), 800–900°C (berilo amarelo e heliodoro), 900–1.000°C (goshenita) e a 900°C (morganita), e, correspondem à perda de H₂O estrutural. A água-marinha azul apresenta uma perda contínua de massa até 1.300°C. Na água-marinha verde, a perda de H₂O se completa a 1.000°C. Comparando-se estes resultados com as mudanças de cor, observa-se que todas as amostras tornaram-se brancas (aspecto de porcelana) para aquecimentos com temperaturas, nas quais se dá a perda da H₂O estrutural.

Os índices de refração (**n**) e a birrefringência (**b**) são as propriedades físicas mais importantes para a identificação não destrutiva de uma gema, logo é da maior relevância verificar o efeito da temperatura sobre essas propriedades. Os índices de refração permaneceram constantes até ±800°C. Como no tratamento térmico de berilo normalmente não se ultrapassa esta temperatura, os valores de **n** e **b** não servem como critério para distinguir se o berilo foi aquecido (até 800°C) ou não.

O parâmetro cristalográfico **a** é praticamente o mesmo em 42 amostras analisadas, com valores de 9,214Å (heliodoro) a 9,224Å (morganita). Para o parâmetro **c** foram detectados valores de 9,148Å (morganita) a 9,188Å (goshenita). As razões **c/a** foram sempre próximas da média 0,994 e, portanto, podem ser classificadas como berilo “normal”, que apresenta ambas as substituições tetraédrica e octaédrica, ou o berilo sem qualquer tipo de substituição (Aurisicchio *et al.* 1988).

Os parâmetros **a** e **c** são correlacionáveis ao pegmatito onde o berilo foi cristalizado. As variações ocorrem entre amostras de variedades diferentes de um mesmo depósito (heliodoro e morganita de Equador-RN; água-marinha azul e verde de Santa Maria de Itabira-MG), amostras de uma mesma variedade de um depósito (morganita de Equador-RN) ou de amostras retiradas de um mesmo cristal (goshenita, morganita e água-marinha verde da região nordeste de Minas Gerais).

A análise por ativação neutrônica instrumental (*INAA*) foi importante para a investigação de elementos maiores, menores e traço em berilo amarelo, azul, incolor, rosa e verde. Foram analisados 20 elementos diferentes: Na, Rb, Cs, Sc, La, Sm, Eu, Tb, U, Hf, Ta, Mo, W, Fe, Co, Ni, Au, Zn, Sb e Br. Existem outros que não foram ou não puderam ser analisados com a metodologia utilizada. Não

deve ser descartada a possibilidade de influência de outros elementos na cor do berilo e que, sem uma investigação elementar completa, o estudo realizado ainda não pode ser considerado como concluído.

Os resultados permitem estabelecer correlações entre os teores de Cs, Na e Rb e a cor do berilo. Os teores de Cs e Na são expressivos em quase todas as amostras analisadas, principalmente nas de morganita, goshenita e água-marinha azul e verde, o que justifica classificá-las como ricas em Cs e Na. As concentrações de Cs, Na, Mg e Li podem ser associadas à natureza genética das diferentes variedades de berilo.

Os teores de Fe detectados em amostras de água-marinha (azul e verde) e heliodoro indicam a sua influência na cor do berilo. Porém, é necessário utilizar técnicas que permitem estabelecer se Fe^{2+} e/ou Fe^{3+} , bem como a quantidade e a posição de cada íon na estrutura do berilo, para identificar as causas de cor destas variedades, uma vez que não a quantidade de Fe que determina a saturação da cor.

Para tratamentos com temperaturas de até $\pm 900^\circ\text{C}$, durante 1h, os conteúdos de hidrogênio são praticamente constantes e iguais aos das amostras não tratadas. Mas, a 1.000°C , ocorre uma redução significativa no teor de hidrogênio, numa indicação clara de que o mesmo é liberado no estado gasoso.

Os espectros Mössbauer, obtidos à temperatura ambiente (295K) e 500K, em amostras de berilo azul e verde indicaram a presença de Fe^{2+} em três sítios cristalográficos (octaédrico, tetraédrico e canais estruturais) e pouco Fe^{3+} em sítios octaédricos. O aquecimento de berilo verde acima de 750°C proporcionou a mudança da cor para azul, sem maiores modificações nos espectros Mössbauer. Acima de aproximadamente 850°C a maioria dos íons Fe^{2+} são oxidados, toda a água estrutural é perdida, e o berilo torna-se branco (aspecto de porcelana). Todos estes resultados foram interpretados em relação à existência de água nos canais e à distribuição do ferro nos dois sítios cristalográficos disponíveis.

O espectro Mössbauer à temperatura ambiente de uma amostra de berilo amarelo se assemelha aos do berilo azul e verde, uma vez que a assimetria é visível. Entretanto, a presença de Fe^{3+} é mais evidente como pode ser observado nos vales no pico de baixa velocidade. As amostras de berilo amarelo contêm mais Fe^{3+} em sítios octaédricos, e o espectro da amostra aquecida a 400°C (cor azul) se assemelha ao do berilo amarelo sem tratamento, mas a quantidade de Fe^{3+} aumentou. A contribuição do dubleto com $\Delta E_Q \sim 1,4\text{mm/s}$ é muito pequena, assim como na amostra aquecida.

A distribuição dos cátions, particularmente os estados de valência do ferro e as suas ocupações nos sítios da estrutura cristalina do berilo, e como conseqüência, a origem das cores das variedades água-marinha e heliodoro, é um problema complexo que ainda precisa de mais investigação. Estudos sistemáticos de Mössbauer com amostras de berilo de diferentes localidades devem ser feitos, a fim de determinar com segurança a distribuição e possíveis ocupações dos íons de ferro. Infelizmente, parece que poucos espectroscopistas de Mössbauer estão dispostos a levar várias semanas para coletar um único espectro deste mineral tão interessante.

Nos espectros de *FTIR* obtidos para amostras de berilo, sem tratamento térmico, de um modo geral, as principais transmitâncias ocorrem a $3.590\text{-}3.600\text{cm}^{-1}$ (H_2O tipo II), $3.650\text{-}3.660\text{cm}^{-1}$ (H_2O tipo II) e $3.690\text{-}3.700\text{cm}^{-1}$ (H_2O tipo I), todas compatíveis com a literatura. A H_2O tipo I predomina sobre a H_2O tipo II nas amostras de água-marinha (azul e verde) e heliodoro e, o contrário, para as de morganita e goshenita. Portanto, são duas assinaturas geoquímicas diferentes para as amostras.

Amostras de cor azul com menores quantidades de água tipo II e, como consequência, com maiores teores de água tipo I, podem ser estáveis acima de 1.200°C , enquanto que as com menor conteúdo de água tipo I são estáveis somente até 900°C , aproximadamente. As substituições envolvendo os constituintes presentes nos canais (como por exemplo, H_2O , Na, OH^-), os cátions coordenados tetraédrica e octaédricamente, as relações *c/a*, as distâncias entre as ligações, os sítios de ocupações nas posições das bandas de vibração, influenciam os espectros de *FTIR* do berilo.

Nos espectros de absorção óptica com luz não polarizada de amostras de água-marinha (azul e verde) e heliodoro, antes e depois do aquecimento a 600°C , podem ser identificadas 2 absorções centradas em torno de 826nm e 370nm , que podem ser atribuídas, respectivamente, a Fe^{2+} e Fe^{3+} . Enquanto que nos de morganita, as absorções principais ocorreram em torno de 204nm e, secundariamente, em 730nm , 780nm e 840nm . As absorções ópticas em 204nm foram atribuídas a grupos ou núcleos de OH^- e, as demais, provavelmente a Fe^{2+} .

A maior mobilidade de H_2O e CO_2 na estrutura do berilo, está evidenciada nos espectros de *FTIR* das amostras submetidas a altas temperaturas, quando as suas bandas de absorção desaparecem. A calcinação das amostras promove a expulsão da H_2O e outros voláteis, sem qualquer efeito apreciável na estrutura cristalina, uma vez que as bandas da radiação infravermelha, vinculadas à rede cristalina, permanecem inalteradas após a calcinação.

Os tratamentos térmicos requerem um conhecimento prévio do intervalo de temperatura no qual o material pode ser aquecido, sem que ocorra a desintegração física ou mudanças estruturais indesejáveis. Dependendo da variedade e/ou depósito de berilo, os ensaios de tratamento térmico, análises térmicas, espectroscopia de absorção no infravermelho, espectroscopia de absorção óptica, espectroscopia Mössbauer, ressonância magnética nuclear, difração de raios X, densidade relativa e refratometria indicam que o berilo é estável, química e estruturalmente, para tratamentos em atmosfera de ar estático e temperaturas inferiores a 800°C , durante 1, 2 ou 3 horas. Entretanto, sob o ponto de vista óptico, as cores das variedades água-marinha (azul e verde), heliodoro e morganita podem ser modificadas ou alteradas em temperaturas bem mais baixas, geralmente entre 300°C e 700°C .

A aplicação de altas temperaturas durante longos períodos de tempo são requisitos primordiais para o tratamento por difusão. Porém, o berilo incolor demonstrou nos ensaios realizados, que não suporta as altas temperaturas e os tempos prolongados que seriam necessários para viabilizar a difusão do material dopante, mas tornou possível o revestimento da superfície com uma cor estável.

Referências Bibliográficas

- AGTA. 1993. *The Gemstone Enhancement Manual*. Dallas, American Gem Trade Association (AGTA). 26p.
- AGTA. 1997. *The Gemstone Enhancement Manual*. Dallas, American Gem Trade Association (AGTA). 6p.
- Aines R. D. & Rossman G. R. 1984. The high-temperature behavior of water and carbon dioxide in cordierite and beryl. *American Mineralogist*, **69**: 319-327.
- Anderson B. W. 1993. *A identificação das gemas*. Trad. Franco R. R. & Del Rey M. Rio de Janeiro, Editora Ao Livro Técnico, 460p. (Reimpressão 1980)
- Andersson L. O. 1979. The difference between Maxixe beryl and Maxixe-type beryl: an electron paramagnetic resonance investigation. *Journal of Gemmology*, **16**(5): 313-317.
- Aurisicchio C., Fioravanti G., Grubessi O., Zanazzi P. F. 1988. Reappraisal of the crystal chemistry of the beryl. *American Mineralogist*, **73**:826-837.
- Aurisicchio C., Grubessi O., Zecchini P. 1994. Infrared spectroscopy and crystal chemistry of the beryl group. *Canadian Mineralogist*, **32** (1): 55-68.
- Bakakin V. V. & Belov N. V. 1962. Crystal chemistry of beryl. *Geokhimiya*, **5**:420-433.
- Bakakin V. V., Rylov G. M., Belov N. V. 1967. Correlation between the chemical composition and cell parameters of beryl. *Doklady Akademiyi Nauk SSSR*, **173**: 129-132.
- Bakakin V. V., Rylov G. M., Belov N. V. 1970. X-Ray diffraction data for identification of beryl isomorphs. *Geochemistry International*, **7**(6): 924-933.
- Bancroft G. M. 1973. *Mössbauer Spectroscopy: an introduction for inorganic Chemists and Geochemists*. McGraw-Hill, 252p.
- Bauer M. 1968. Beryl. In: *Precious Stones*. Chicago, Dover Publication Inc., p. 306-324.
- Beckwith P. J. & Troup G. J. 1973. *Physic State Solid*, **16**:181.
- Bello R. M., Gandini A. L., Marciano V. R. P. R. O., Fuzikawa K., Carvalho F. M. S., Svisero D. P., Souza L. A. C., Dantas M. S. S. 2000. Caracterização mineralógica e composição química das inclusões fluidas de berilo do Pegmatito Ipê, município de Governador Valadares, Minas Gerais. *Geonomos*, **8**(2):435-54.
- Belov N.V. 1958. Essays on structural mineralogy, IX. *Mineral. Sbornik Geol. Soc. Lvov*, **12**:15-42.
- Betejtin A. G. 1977. *Curso de Mineralogia*. 3ª ed. Moscow, Editorial Mir. 739p.
- Beus A. A. 1966. *Geochemistry of beryllium and genetic types of beryllium deposits*. San Francisco, W. H. Freeman and Company. 401p. (English translation)
- Bevington P. R. 1969. *Data reduction and error analysis for the physical sciences*. New York, McGraw Hill Book Company. 336p.
- Bhide V. G. 1973. *Mössbauer Effect and its Applications*. McGraw-Hill Publishing Co. Ltd.
- Blak A. R. 1979. *Efeitos térmicos nos espectros de Absorção Óptica e de Ressonância Paramagnética Eletrônica no berilo natural*. Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Doutorado. 89p.
- Blak A. R., Isotani S., Watanabe S. 1982. Optical absorption and electron spin resonance in blue and green natural beryl. *Physics and Chemistry of Minerals*, **8**:161-166.
- Bragg W. L. & West J. 1926. The structure of beryl, $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$. *Proceedings of the Royal Society of London*, **A**(111): 691-714
- Brown G. 1983. The assessment of gemstone colours: a survey of potential problems. *Australian Gemmologist*, (3): 81-89.
- Brown G. 1993. Communicating colour in gemology. *Australian Gemmologist*, **18**(6): 187-190.
- Burnes R. G. 1983. Colours of gems. *Chemistry in Britain*, **19**(12):1004-1007.

- Cameron E. N., Jahns R. H., McNair A. H., Page L. K. 1949. *Internal structure of granitic pegmatites*. Lancaster, Economic Geology Publishing, *Economic Geology*, Monograph 2. 115p.
- Caravaca G. 1999. Magmas. <http://www.vulcanoticias.hpg.com.br/magma.html>. 16p.
- Castañeda C. 2002. Caracterização mineralógica de amostras naturais e tratadas de turmalinas e morganitas do Distrito Pegmatítico de Araçuaí, Minas Gerais. Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, Tese de Doutorado.
- Castrilon B., Vieira G., Minato M., Schitcoski R., Diogo T. 1999. Ressonância Magnética Nuclear Aplicada à Análise Química. http://www.ime.eb.br/~webde1/nadya/labnad_arquivos/Trab1999/RMNQuim.htm, disponível em 13/05/2004.
- CCDM. 2004. Espectroscopia no Infravermelho. <http://www.ccdm.ufscar.br/servicos/tecnicas/polimeros/ir.php>, 1p.
- Černý P. 1975. Alkali variations in pegmatitic beryls and their petrogenetic implications. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*, **123** (2): 198-212.
- Černý P. & Hawthorne F. C. 1976. Refractive indices versus alkali contents in beryl: general limitations and applications to some pegmatitic types. *Canadian Mineralogist*, **14**: 491-497.
- Černý P. & Turnock A. C. 1975. Beryl from the granitic pegmatites at Greer Lake, southeastern Manitoba. *Canadian Mineralogist*, **13**: 55-61.
- César-Mendes J., Gandini A. L., Marciano V. R. P. R. O. 1998. Correlações genéticas entre berilos da Província Pegmatítica Oriental Brasileira. *Revista Escola de Minas*, **51**(1):34-39.
- Charoy B., De Donato P., Barros O., Pinto-Coelho C. 1996. Channel occupancy in an alkali-poor beryl from Serra Branca (Goiás, Brazil): spectroscopic characterization. *American Mineralogist*, **81**:395-403.
- Ciarte. 2005. Espectroscopia de absorção de infravermelho. <http://ciarte.no.sapo.pt/exame/metodos/quimica/spec-ir.htm>, 1p.
- CIBJO. 1995. Confédération Internationale de la Bijouterie, Joaillerie, Orfèvrerie, des Diamants, Perles et Pierres. *Boletín del Instituto Gemológico Español*, vol. 36, febrero, p. 57-65.
- Correia-Neves J. M., Monteiro R. L. B. B., Dutra C. V. 1984. Composição química de berilos pegmatíticos do Brasil e seu significado petrológico e metalogenético. *Revista Brasileira de Geociências*, **14** (3): 137-146.
- Crespo E. T., Ramos E. S., Nascimento C. M., Martins T., Jesus T. R. 1999. Considerações Acerca da Ressonância Magnética Nuclear. http://www.ime.eb.br/~webde1/nadya/labnad_arquivos/Trab1999/CACRMN.htm, disponível em 13/05/2004.
- Da Costa G. M., Polli G. O., Kahwage M. A., Grave E., Sabioni A. C. S., César-Mendes J. 2006. The effect of thermal treatment on the ⁵⁷Fe Mössbauer spectrum of beryl. *Physics and Chemistry of Minerals*, **33**(3):161-166.
- Da Costa G. M., Sabioni A. C. S., Ferreira C. M. 2000. Imperial topaz from Ouro Preto, Brazil; chemical character and thermal behaviour. *Journal of Gemmology*, **27**(3):133-138.
- Dana J. D. & Hurlbut Jr C. S. 1976. Silicatos. In: *Manual de Mineralogia*. 3ª Ed. 2ª Impressão. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora S/A, vol. 2, p. 423-564.
- Danon J. 1968. Lectures on the Mössbauer Effect. Gordon and Breach, Science Publishers.
- De Carvalho D. T. 2004. *Estudos mineralógicos e microtermométricos de berilo dos pegmatitos Ipê, Ferreirinha, Jonas Lima e Escondido, Governador Valadares, Minas Gerais*. Departamento de Geologia, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Dissertação de Mestrado. 150p.
- De Corte F. 1986. *The K₀ - standardization method: A move to the optimization of neutron activation analysis*. Rykuniversiteit Gent, Faculteit Van de Wenschapen. 464p.
- Deer W. A., Howie R. A., Zussman J. 1966. *An introduction to the rock-forming minerals*. London, Longman Group Limited, vol. 1, p. 80-83. (Twelfth impression, 1980)
- Deer W.A., Howie R. A., Zussman J. 1992. *An introduction to the rock-forming minerals*. 2nd ed. Hong Kong, Longman Scientific & Technical. 696p.
- Delft T. U. 2002. Instrumental Neutron Activation Analysis: a ppm to ppb level multi-element analysis technique. http://www.iri.tudelft.nl/~rc/lab_for_INAA/inaadoc.htm. 3p.

- Dias O. L. 1981. *Estudo do Berilo por Fluorescência e Absorção Óptica*. Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, Dissertação de Mestrado, 97p.
- DNPM 1994. Programa de pesquisa tecnológica aplicada ao tratamento de gemas brasileiras visando a sua valorização mercadológica. Brasília, MME/SMM/DNPM/CETM/DTCAM. 12p.
- Duarte J. 2004. Análise térmica. http://hiq.aga.com.br/International/Web/LG/BR/likeIsgspgbr.nsf/DocByAlias/anal_thermal. AGA S.A., 15/09/2004. 3p.
- Dvir M. & Low W. 1960. Paramagnetic Resonance and Optical Spectrum of iron beryl. *Physical Review*, **119**(5):1587-1591.
- Ehmann W. D. & Vance D. E. 1991. *Radiochemistry and Nuclear Method of Analysis*. New York, John Wiley. 531 p. (Series Chemical Analysis).
- Evans H. T., Jr. & Mrose M. E. 1966. Crystal chemical studies of cesium beryl. Geological Society of America Special Paper 101, Abstracts for 1966, 63p.
- FAPEMIG. 2000. Pedras preciosas: Minas investe na coloração de gemas. *Minas Faz Ciência*, n. 4 (set./ out./ nov.), p. 14-17.
- Feklichev V. G. 1963. Chemical composition of minerals of the beryl group, character of isomorphism, and position of principal isomorphous elements in the crystal structure. *Geochemistry*, vol. 4, p. 410-421.
- Findlay K. W. 1977. Notes on some of causes of color in gems. *Journal of Gemmology*, **15**(6):316-321.
- Fleming R. 2000. Rutherford Backscattering Spectrometry theory tutorial: introduction. <http://dwb.unl.edu/Teacher/NSF/C04/C04Links/www.cea.com/cai/rbstheo/cairtheo.htm>. 1p.
- Fontan F. & Fronsolet A. M. 1982. Lê beryl bleu riche em Mg, Fe et Na de la mine de Lassur, Ariège, France. *Bulletin of Mineralogy*, **105**:615-620.
- Foord E. E. & Mills B. A. 1978. Biaxiality in 'isometric' and 'dimetric' crystals. *American Mineralogist*, **63**:316-325.
- Formoso M. L. L. 1984. Difractometria de Raios X. In: Gomes C. B. (Coord.). *Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia*. São Paulo, Editora Edgard Blücher Ltda., 1-43.
- Frank-Kamenetskii V. A. & Sosedko T.A. 1958. The natural of isomorphism in alkali beryl. *Doklady Akademiya Nauk SSSR*, **118**: 193-195.
- Frauenfelder H. 1962. The Mössbauer Effect. W. A. Benjamin, Inc.
- Fritsch E. & Rossman G. R. 1987. An update on color in gems. Part 1: Introduction and colors caused by dispersed metal ions. *Gems & Gemology*, **23**(3):127-139.
- Fritsch E. & Rossman G. R. 1988. An update on color in gems. Part 3: Colors caused by band gaps and physical phenomena. *Gems & Gemology*, **24**(2): 81-102.
- Fritsch E. & Rossman G. R. 1990. New technologies of the 1980s: their impact in gemology. *Gems & Gemology*, **26**(1):64-75.
- Fritsch E. & Stockton C. M. 1987. Infrared Spectroscopy in gem identification. *Gems & Gemology*, **23**(1):18-26.
- Gaines R. V., Skinner H. C. W., Foord E. E., Mason B., Rosenzweig A. 1997. *Dana's new mineralogy*. 8. Ed. New York, John Wiley & Sons. 1819p.
- Gandini A. L. 1999. *Aspectos da mineralogia, geoquímica, gênese e potencialidade econômica do Campo Pegmatítico de Marilac, Minas Gerais*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Doutorado, 261p.
- Gandini A. L., Achtschin A. B., Marciano V. R. P. R. O., Bello R. M. S., Pedrosa-Soares A. C. 2001. Berilo. In: Castañeda C., Addad J. E., Liccardo A. (org.). *Gemas de Minas Gerais: esmeralda, turmalina, safira, topázio, quartzo, água-marinha, alexandrita*. Belo Horizonte, Sociedade Brasileira de Geologia – Núcleo de Minas Gerais, cap. 5, p. 100-127.
- Gemworld International Inc. 1996-1997. *The Guide*. Illinois, vol. 15.
- Gervais F., Piriou B., Cabannes F. 1972. Anharmonicity of infrared vibration modes in beryl. *Physics Status Solids*, **51**:701-712.

- Gibbs G. V., Breck D. W., Meagher E. P. 1968. Structural refinement of hydrous and anhydrous synthetic beryl and emerald $Al_2Be_3Si_6O_{18}$, $Al_{1.9}Cr_{0.1}Be_3Si_6O_{18}$. *Lithos*, **1**:275-285.
- Gil V. M. S. 2004. RMN – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear. <http://www.uc.pt/rmn>, disponível em 13/05/2004.
- Ginzburg A. I. 1955. On the question of composition of beryl. *Trudy Mineralogicheskogo Muzeya, Akademiya Nauk*, **7**: 56.
- Goldman D. S. & Rossman G. R. 1977. The identification of Fe^{2+} in the M(4) site of calcic amphiboles. *American Mineralogist*, **62**:205-216.
- Goldman D. S., Rossman G. R., Parkin K. M. 1978. Channel constituents in beryl. *Physics and Chemistry of Minerals*, **3**: 225-235.
- Gomes C. B. 1984. Microsonda eletrônica: princípios e aplicações na geologia. In: C. B. Gomes (coord.) *Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia*. São Paulo, Editora Edgard Blücher, p. 159-288.
- Gonsalves A. D. 1949. As principais pedras e elementos outros considerados como preciosos. In: As pedras preciosas na economia mineral. Rio de Janeiro, Gráfica Olímpio Editora. 239p.
- Graça L. M. 2001. *Caracterização cristaloquímica de água-marinha da Lavra do Tatu, Itauninha, Minas Gerais*. Departamento de Geologia, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Dissertação de Mestrado, 51p.
- Guedes C. D. 2004. *Coagulação/floculação de águas superficiais de minerações de ferro com turbidez elevada*. Departamento de Geologia, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Tese de Doutorado, 160p.
- Hawthorne F.C. & Černý P. 1977. The alkali metal position in Cs-Li beryl. *Canadian Mineralogist*, **15**:414-421.
- Herzberg C. 1945. *Infrared and Raman Spectra of polyatomic molecules*. New York, D. Van Nostrand Inc., 58, 171, 272 e 280.
- Hofer S. 1992. Color our world. *Lapidary Journal*, **46**(6):43-47, 94 e 96.
- Hofmeister A. M., Hoering T. C., Virgo, D. 1987. Vibrational spectroscopy of beryllium aluminosilicates: heat capacity calculations from band assignment. *Physics and Chemistry of Minerals*, **14**:205-224.
- Holland T. J. B. & Redfern S. A. 1997. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. *Mineral. Magazine*, **61**: 65-77.
- IAEA. 1987. *Comparison of Nuclear Analytical Methods with Competitive Methods*. Viena, International Atomic Energy Agency, 239p. (IAEA-TECDOC 435)
- IAEA. 1990. *Practical aspects of operating a neutrons activation analysis laboratory*. Vienna, International Atomic Energy Agency, 250p. (IAEA-TECDOC-564)
- IBGM. 2001. *Boletim Referencial de Preços de Diamante e Gemas de Cor*. Brasília, Instituto Brasileiro de Gemas e Metais Preciosos, Convênio DNPM/IBGM. 59p. (atualizado em setembro/2001)
- Ionashiro M. & Giolito I. 2004. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. http://www.abratec.com.br/download/nomenclatura_anal_termica.pdf. 15/09/2004. 15p.
- Isotani S., Albuquerque A. R. P. L., Dotto C. T., Dias O. L., Camargo M. B., Ito A. S., Fujii A. T. 1987. Tratamentos térmicos e irradiação em cristais naturais. *Revista Escola de Minas*, **40**(3):11-14.
- Isotani S., Furtado W. W., Antonini R., Dias O. L. 1989. Line-shape and thermal kinetics analysis of the Fe^{2+} band in Brazilian green beryl. *American Mineralogist*, **74**:432-438.
- Jonen S. 2005. O que é a espectroscopia Mössbauer? <http://www.fmt.if.usp.br/~goya/mosseffectp.htm>. 7p.
- Joron J. L., Treuil M., Raimbault L. 1997. Activation analysis as a geochemical tool: Statement of its capabilities for geochemical trace element studies. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **216**(2):229-235.
- Kammerling R. C. & Moses T. M. 1995. Describing gemstone treatments: an overview of the categories used by GIA. *ICA Gazette*, June, p. 8-10.
- Kammerling R. C., Koivula J. I., Kane R. E. 1990. Gemstone enhancement and its detection in 1980s. *Gems & Gemology*, **26**(1):32-49.

- Kane R. E., Kammerling R. C., Koivula J. I., Shigley J. E., Fritsch E. 1990. The identification of blue diffusion-treated sapphires. *Gems & Gemology*, **26**(2):115-133.
- Klein C. & Hurlbut Jr. C.S. 1993. *Manual of mineralogy (after James Dana)*. 21th ed. New York, John Wiley & Sons, Inc. 596p.
- Lagoeiro L., Graça L. M., Magela G., Persiano A. I. C., Pinheiro M. V. B., Krambrock K. 2004. Crystal chemistry of aquamarines: A case study in pegmatites hosted in migmatites from the NE of Minas Gerais State, Brazil. In: M. Pecchio *et al.* (eds.) *Applied Mineralogy: Developments in Science and Technology*. ICAM Brazil 2004, São Paulo, vol. 2, p. 517-519.
- Lakshman S. V. J. & Reddy B. J. 1969. *Spectrochimica Acta*, **26** a 22-34.
- LAMFI. 2006. Métodos analíticos no LAMFI – USP. <http://www.if.usp.br/lamfi/metodos.html>. 2p.
- Langer K., Platonov A. N., Rossman G. R. 1995. Optical Absorption Spectroscopy. In: A. S. Marfunin (ed.), *Methods and Instrumentations: results and recent development*, vol. 2, Chapter 3: Solid State Spectroscopy, Berlin, Springer-Verlag, 109-123.
- Lemos F. 2000. Jóia rara no laboratório: nova tecnologia desenvolvida pela UFOP permite a coloração de pedras, ampliando seu valor de venda. *Jornal Estado de Minas*, 23/05/2000, p. 40.
- Lindberg J. D. 1972. Changing the colors of transparent gemstones. *Lapidary Journal*, **26**(4):604-607 e 609-611.
- Loeffler B. M. & Burns R. G. 1976. Shedding light on the color of gems and minerals. *American Scientist*, **64**:636-647.
- Mackenzie R. C. 1982. Thermoanalytical methods in clay studies. In: J. Fripiat (ed.), *Advanced techniques for clay mineral analysis, Developments in Sedimentology*, **34**: 5-29.
- Maghraoui M. E., Joron J.-L., Etoubleau J., Cambon P., Treuil M. 1999. Determination of Forty Four Major and Trace Elements in GPMA Magmatic Rock Reference material using X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF) and Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA). *Journal of Geostandards and Geoanalysis*, **23**(1): 59-68.
- Manier-Glavinaz V., D'Arco P., Lagache M. 1989a. Alkali partitioning beryl and hydrothermal fluids: an experimental study at 600oC and 1.5 kbar. *European Journal of Mineralogy*, **1**: 645-655.
- Manier-Glavinaz V., Couty R., Lagache M. 1989b. Removal of alkalis from beryl. Structural adjustments. *Canadian Mineralogist*, **27**: 663-671.
- Manson D. V. 1982. The colored description of gemstones. In: D. M. EASH ed., *International Gemological Symposium Proceedings*, Gemological Institute of America, Santa Monica, California, *Anais*, 77-89.
- Maryland U. 2006. Rutherford Backscattering Spectrometry. <http://www.csr.umd.edu/csrpage/research/facilities/RBS.htm>. 2p.
- Mathew R. V., Karanth T. K., Gundu R., Desphande R. S. 1998. Maxixe type colour center in natural colourless beryl from Orissa, India: an ESR and OA investigation. *Journal of Gemmology*, **26** (4): 238-251.
- Mauriño C. D. 1976. Silicatos. In: *Iniciación practica a la mineralogia*. Madrid, editorial Alhambra. p. 366-511.
- Moenke H. H. W. 1974. Silica, the three-dimensional silicates, borosilicates and beryllium silicates. In: Farmer V. C. (ed.). *The infrared spectra of minerals*. London, Mineralogical Society of London, Adlard and Son Ltd., 365-382.
- Morosin B. 1972. Structure and thermal expansion of beryl. *Acta Crystallographica*, **B28**:1899-1903.
- Mössbauer R. L. 2000. The discovery of the Mössbauer effect. *Hyperfine Interactions*, **126**:1-12.
- Nassau K. 1976. A origem da cor dos minerais e das gemas. Trad. D. P. Svisero, São Paulo, Associação Brasileira de Gemologia, *Gemologia*, **22**(43/44):17-52. Ou, Nassau K. 1974-75. The origins of color in minerals and gems (Part I, II e III). *Gems & Gemology*, **14**(12):354-361; (1975) **15**(1):2-11 e **15**(2):34-43. Ou, Nassau K. 1975. The origins of color in minerals and gems (Part I, II e III). *Lapidary Journal*, **29**(8):920-928, **29**(9):1060-1070 e **29**(10):1250-1258 e 1521.
- Nassau K. 1980. *Gems made by man*. Radnor, Pennsylvania, Chilton Book Co., 364 p. (reimpresso pelo GIA – Gemological Institute of America)
- Nassau K. 1983. *The physics and chemistry of color: the fifteen causes of color*. 1^a ed. New York, John Wiley & Sons, 454p.

- Nassau K. 1984. *Gemstone enhancement*. 1^a ed. Londres, Butterworths. 221p.
- Nassau K. 1990. The current decade. *Lapidary Journal*, **43**(11):74-79.
- Nassau K. 1994. *Gemstone enhancement: history, science, and state of the art*. 2^a ed. Butterworth-Heinemann Ltd., 252p.
- Nassau K. 1999. *Gemstone Enhancement: history, science, and state of the art*. 2^a ed. Oxford, Butterworth-Heinemann Ltd. 252p.
- Netsch. 2004. Methods of Thermal Analysis: Thermo mechanical Analysis (TMA) / Dilatometry (DIL). <http://www.e-thermal.com/methods.html>, 03/11/2004. 03p.
- Niedergesäß R. 2004. Instrumental Neutron Activation Analysis INAA. http://www.gkss.de/pages.php?page=w_abt_genesys_inaa.htm. 3p.
- Nixon N. S. 1977. The alteration of colour of gemstones. *Australian Gemmologist*, **13**(3):85-88.
- O'Donoghue M. 1988. *Gemstones*. New York, Chapman and Hall Ltd. 372p.
- Parkin K. M., Loeffler B. M., Burns R. G. 1977. Mössbauer spectra of kyanite, aquamarine, and cordierite showing intervalence charge transfer. *Physics and Chemistry of Minerals*, **1**:301-311.
- Pires L. C. 1991. *A cor natural das gemas*. Departamento de Geologia, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Monografia, 54p.
- Platonov A. N., Tarau M. N., Minko O. E., Polshyn E. V. 1978. Optical absorption spectra and nature of color of iron-containing beryls. *Physics and Chemistry of Minerals*, **3**:87-88
- Polli G. O. 1999. *Tratamento de inclusões em esmeraldas da Mina da Belmont, Itabira (MG)*. Departamento de Geologia, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Dissertação de Mestrado, 245p.
- Polli G. O., Oliveira E. F., Sabioni A. C. S., Ferreira A. C. M., Roeser H. M. P. 2006. Análise da composição química em variedades de berilo, por ativação neutrônica instrumental (INAA). *Geochimica Brasiliensis*, **20**(2): (no prelo).
- Potts P. J. 1987. Optical spectroscopy: principles and instrumentation. In: *A handbook of silicate rock analysis*, New York, Chapman and Hall, 77-105.
- Price D. C., Vance E. R., Smith G., Edgar A. Dickson B. L. 1976. Mössbauer effect studies of beryl. *Journal Physical Colloquium C6, Supplement 12*, **37**: 811-817.
- PUCRS. 2004. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV): Princípios físicos e suas aplicações. <http://www.pucrs.br/cemm/artigo.htm>. 13p. (Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Disponível em 23/11/2004)
- Radeliffé D. & Campbell F. A. 1966. Beryl from Birch Portage, Saskatchewan. *Canadian Mineralogist*, **8**: 493-505.
- Roberts W. L., Rapp Jr. G. R., Weber J. 1974. *Encyclopedia of Minerals*. New York, Van Nostrand Reinhold Company. 693p.
- Rocha W. X. 2000. Química 2000. <http://www.geocities.com/Vienna/Choir/9201/espectroscopia3.htm>, disponível em 13/05/2004. 9p.
- Rollinson H. R. 1993. *Using geochemical data: evaluation, presentation and interpretation*. New York, John Wiley & Sons. 352 p.
- Rossmann G. R. 1981. Color in gems: the new technologies. *Gems & Gemology*, **17**(2):60-71.
- Rossmann G. R. 1988. Optical Spectroscopy. *Reviews in Mineralogy*, **18**:207-254.
- Sabioni A. C. S. 1996. Medida de coeficientes de difusão a partir de curvas concentração–distância. In: *Difusão em materiais*. J. Philibert, A. C. S. Sabioni, F. Dymont (eds.). Ouro Preto, Editora REM – Revista Escola de Minas, p. 77-96.
- Sabioni A. C. S. 1999. Artigo revisão: Métodos experimentais para o estudo da autodifusão do oxigênio em óxidos metálicos. *Cerâmica*, **45**(296):172-180.
- Sabioni A. C. S. 2000. In: Simpósio Brasileiro de Tratamento e Caracterização de Gemas, 1, Ouro Preto, Boletim de Resumos, p. iii.

- Sabioni A.C.S. 2001. Tratamento termoquímico de minerais-gema: aplicações ao topázio e ao coríndon. Belo Horizonte, FAPEMIG, Relatório Técnico, Processo TEC 1261-97.
- Sabioni A. C. S. & Ferreira C. M. 1996. Alguns aspectos técnicos e econômicos do tratamento térmico de gemas. *Revista Escola de Minas*, **49**(1):60-66.
- Sabioni A.C.S., Da Costa G. M., Dereppe J. M., Moreaux C., Ferreira C. M. 2003. Behaviour of Brazilian imperial topaz at high temperature. *Journal of Gemmology*, **28**(5):283-290.
- Sabioni A. C. S., Ferreira C. M., Da Costa G.M. 2000. Processo de coloração e/ou modificação de cores em gemas lapidadas por dopagem em etapas múltiplas. Pedido de Patente Nº PI0101034, INPI, Brasil.
- Samoilovich M. I., Tsinober L. I., Dunin-Barkoviskiii K. L. 1971. Nature of coloring in iron-containing beryl. *Soviet Physics-Crystallography*, **16**:147-150.
- Sampaio Filho H. A., Sighinolfi G. P., Galli E. 1973. Contribution to the crystal chemistry of the beryl. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, vol. 38, p. 279-290.
- Sauer J. R. 1982. Berilos. In: *Brasil, paraíso das pedras preciosas*. São Paulo, Gráfica Editora Hamburgo. p. 19-34.
- Schaller W. T., Stevens R. E., Jahns R. H. 1962. An unusual beryl from Arizona. *American Mineralogist*, **47**: 672-699.
- Schlenker J. L., Gibbs G. V., Hill E. G., Crews S. S., Myers R. H. 1977. Thermal expansion coefficients for indialite, emerald and beryl. *Physics and Chemistry of Minerals*, **1**:243-255.
- Schmetzer K. 1989. Types of water in natural and synthetic emerald. *Neues Jahrbuch für Mineralogie und Paläontologie-Monatshefte*, **H.1**:15-26.
- Schmetzer K. & Kiefert L. 1990. Water in beryl; a contribution to the separability of natural and synthetic emeralds by infrared spectroscopy. *Journal of Gemmology*, **22**(4):215-223.
- Schmetzer K., Berdesinski W., Bank H. 1974. Über die Mineralart und Absorptionsspectra. *Zeitschrift der Deutschen Gemmologischen Gesellschaft*, **23**: 5-39.
- Schumann W. 1990. Gemas do Mundo. 3ª Ed. Trad. Franco R.R. & Del Rey M., Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico, 254 p. (Reimpressão de 1985)
- Schumann W. 1995. *Gemas do Mundo*. 8ª ed. Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico Indústria e Comércio Ltda. 254p.
- Schwarz D. 1987. *Esmeraldas: inclusões em gemas*. Ouro Preto, Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Imprensa Universitária, 439p.
- Shannon R. D. & Prewitt C. T. 1969. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallographica*, **B25**:925-946.
- Sheffield H. U. 2004a. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: Theoretical Principles. <http://www.shu.ac.uk/schools/sci/chem/tutorials/molspec/nmr1.htm>, disponível em 13/05/2004. 7p.
- Sheffield H. U. 2004b. Infrared Absorption Spectroscopy: Theoretical Principles. <http://www.shu.ac.uk/schools/sci/chem/tutorials/molspec/irspec1.htm>, disponível em 13/05/2004. 3p.
- Sherriff B. L., Grundy H. D., Hartman J. S., Hawthorne F. C., Cerný P. 1991a. The incorporation of alkalis in beryl: multi-nuclear MAS NMR and crystal-structure study. *Canadian Mineralogist*, **29**: 271-285.
- Sherriff B. L.; Grundy H. D.; Hartman J. S. 1991b. The relationship between ²⁹Si MAS NMR chemical shift and silicate mineral structure. *European Journal of Mineralogy*, **3**:751-768.
- Shigley J. E. & Foord E. E. 1984. Gem-quality red beryl from the Wah-Wah Mountains, Utah. *Gems & Gemology*, **20** (4): 208-221.
- Sinkankas J. 1981. Emerald and other beryls. Radnor Pennsylvania, Chilton Book Company. 665p.
- Sinkankas J. 1986. Contributions to a history of gemology: specific gravity – origins and development of the hydrostatic method. *Gems & Gemology* **22**(3): 156-165.
- Skoog D. A. & West D. M. 1982. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. 4th ed. Philadelphia, Holt Saunders International Edition.

- Sosedko T. A. 1957. The change of structure and properties of beryls with increasing amounts of alkalis. *Mem. All. Union Min. Soc.*, 86:495.
- Souza J. L. 1991. A jazida de esmeralda de Itabira, Minas Gerais. In: C. Schobbenhaus (ed.). *Principais Depósitos Minerais do Brasil*, vol. IV, parte A, Gemas e rochas ornamentais. Brasília, DNPM/CPRM/MME, cap. XIII, p. 223-243.
- Taylor R. P., Fallick A. E., Breaks F. W. 1992. Volatile evolution in Archean rare-element granitic pegmatites: evidence from the hydrogen isotopic composition of channel H₂O in beryl. *Canadian Mineralogist*, **30**: 877-893.
- Thompson S. E. 1992a. Color coordination. *Lapidary Journal*, **46**(6):40-42.
- Thompson S. E. 1992b. Color it wonderful. *Lapidary Journal*, **46**(9):61-62, 106-108 e 110.
- Tradições, Mitos e Lendas. 2001. Recursos Minerais. Trata das tradições, mitos e lendas atribuídas às várias espécies minerais. http://planeta.terra.com.br/educacao/br_recursosmineraiis.
- Tröger W.E. 1979. *Optical determination of rock forming minerals*. Stuttgart, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung. 188p.
- UNICAMP. 2006. RBS – Rutherford Backscattering Spectroscopy. <http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/E607A/RBS.pdf>. 27p.
- Vandenberghe R. E. 1991. *Mössbauer Spectroscopy and Applications in Geology*. Faculty of Science, Gent State University, Gent, Belgica, International Training Centre for Post Graduate Soil Scientists, 94p.
- Viana R. R. 2002. *Estudo comparativo de pegmatitos dos distritos de Araçuaí e Governador Valadares (MG): geocronologia e caracterização físico-química de água-marinha e moscovita*. Departamento de Geologia, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Tese de Doutorado, 123 p.
- Viana R. R. 2004. The beryl to bromellite transformation: *in situ* high temperature X-ray observations. In: M. Pecchio *et al.* (eds.) *Applied Mineralogy: Developments in Science and Technology*. ICAM Brazil 2004, São Paulo, vol. 2, p. 601-603.
- Viana R. R., Da Costa G. M., Grave E., Jordt-Evangelista H., Stern W. B. 2001a. The unusual Mössbauer spectrum of beryl. *Hyperfine Interactions*, **134**(1):193-197.
- Viana R. R., Jordt-Evangelista H., Costa G. M. 2001b. Caracterização químico-mineralógica e espectroscopia Mössbauer de água-marinha da região de Pedra Azul, nordeste de Minas Gerais. *Revista Brasileira de Geociências*, **31**(1): 89-94.
- Viana R. R., da Costa G. M., de Grave E., Jordt-Evangelista H., Stern W. B. 2002a. Characterization of beryl (aquamarine variety) by Mössbauer spectroscopy. *Physics and Chemistry of Minerals*, **29**:78-86.
- Viana R. R., Jordt-Evangelista H., da Costa G. M., Stern W. B. 2002b. Characterization of beryl (aquamarine variety) from pegmatites of Minas Gerais, Brazil. *Physics and Chemistry of Minerals*, **29**(10):668-679.
- Vianna C. A. P. & Blak A. R. 1989. Estudo de centros de hidrogênio no berilo usando absorção óptica e correntes termoiônicas. In: Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 12, Caxambu, *Programa e Resumos*, 66.
- Vogel A. I. 1981. *Análise Inorgânica Quantitativa*. 4^a ed., revisada por J. Basset *et al.* e traduzida por A. Spindola. Rio de Janeiro. 631p.
- Vry J. K., Brown P. E., Valley J. W. 1990. Cordierite volatile content and the role of CO₂ in high-grade metamorphism. *American Mineralogist*, **75**:71-88.
- Washington U. S. L. 2003. Advantages and disadvantages of Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA). <http://eps.wustl.edu/admin/resources/inaadvantages.html>. 2 p.
- Webster R. 1983. *Gems: their sources, descriptions and determination*. 4^a Ed. Revised by Anderson B. W., London, Butterworth & Co. (Publishers) Ltd., 1029 p.
- Wendhausen P. 2004. Dilatometria. Laboratório de Análises Termofísicas, 1p, <http://www.materiais.ufsc.br/atermicas/dil.htm>. (disponível em 15/09/2004)
- Wertheim G. K. 1964. Mössbauer Effect: Principles and Applications. Academic Press.
- Wickersheim K. A. & Buchanan R. A. 1959. The near-infrared spectrum of beryl. *American Mineralogist*, **53**:777-800.

- Wood D. L. & Nassau K. 1967. The infrared spectra of foreign molecules in beryl. *Journal of Chemistry and Physics*, **47**:2220-2228.
- Wood D. L. & Nassau K. 1968. The characterization of beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy. *American Mineralogist*, **53**(5/6): 777-800.
- Yu R. M. 1978. On colour. *Journal of Gemmology*, **16**(2):121-124.

Ficha de Aprovação

TESE DE DOUTORAMENTO

TÍTULO: TRATAMENTO TÉRMICO DE BERILO INCOLOR (GOSHENITA) E COLORIDO
(ÁGUA-MARINHA, HELIODORO E MORGANITA)

AUTOR: GABRIEL DE OLIVEIRA POLLI

ORIENTADOR: ANTÔNIO CLARET SOARES SABIONI

CO-ORIENTADOR: HUBERT MATHIAS PETER ROESER

Aprovada em: 28 de julho de 2006.

PRESIDENTE: ANTÔNIO CLARET SOARES SABIONI

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. ANTÔNIO CLARET SOARES SABIONI _____ UFOP

Prof. Dr. ANTONIO LUCIANO GANDINI _____ UFOP

Prof. Dr. GERALDO MAGELA DA COSTA _____ UFOP

Profª. Dra. RÚBIA RIBEIRO VIANA _____ UFMT

Dra. ESTER FIGUEIREDO DE OLIVEIRA _____ CNEN/CDTN

Ouro Preto, 28/07/2006.