

COMPORTAMENTO FÍSICO–QUÍMICO DO BERILO A ALTAS TEMPERATURAS

GABRIEL DE OLIVEIRA POLLI¹, ANTÔNIO CLARET SOARES SABIONI², ANA CLÁUDIA MOUSINHO FERREIRA³, JEAN-MARIE DEREPEPE⁴ & HUBERT MATHIAS PETER ROESER¹

Resumo 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 deve-se levar em consideração mudanças cristaloquímicas do mineral, de modo a não produzir modificações indesejáveis e irreversíveis. Foram investigadas propriedades físico-químicas de 383 amostras de berilo amarelo, azul, incolor, rosa e verde, provenientes de 16 depósitos de MG, PB, RN e CE, das quais 239 amostras coloridas e incolores foram submetidas a tratamento térmico e 2 incolores a tratamento termoquímico ou por difusão. Mudança e/ou uniformização da cor foram possíveis nos ensaios térmicos. Até temperaturas de 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. Entretanto, a partir dessas temperaturas e/ou com tempos de tratamentos prolongados, ocorreu uma possível *transformação de fase* do berilo, que se torna branco e translúcido, com aspecto de porcelana.

Palavras-chaves: berilo, água-marinha, goshenita, heliodoro, morganita, mineral-gema, gema, tratamento térmico, tratamento termoquímico, difusão.

Abstract *PHYSICO-CHEMICAL BEHAVIOUR OF BERYL AT HIGH TEMPERATURE.* The thermal treatment is thoroughly used in beryl varieties with the objective to get better qualities of stones, or to modify the natural colour and, therefore, to get higher value for the gemstone. During the application of thermal treatment crystal chemistry changes of the mineral should be taken into account, so that not undesirable and irreversible modifications are produced. The physical and chemical qualities of 383 samples of yellow, blue, colourless, rose and green beryl were examined. The samples come from 16 different deposits from the Brazilian States of Minas Gerais, Paraíba, Rio Grande do Norte and Ceará. About 239 coloured and colourless samples were submitted to thermal treatments, and two colourless samples of goshenite were submitted to thermo-chemical or diffusion treatments. Change and/or uniformity of the colours were possible by means of the thermal treatments. For temperatures inferior to 800°C or 900°C, and depending on the variety and/or deposit, the beryl samples maintain their chemical compositions and physical properties macroscopically unchanged. However, at higher temperatures or in cases of longer treatment time, a possible phase transformation of the beryl occurred, which turns white and translucent, such as porcelain aspect.

Keywords: beryl, aquamarine, goshenite, heliodor, morganite, gemstone, enhancement, heating, thermal treatment, thermo-chemical treatment, diffusion.

INTRODUÇÃO A cor tem papel fundamental quanto à beleza, tradição de mercado e avaliação de um mineral-gema. É importante destacar a capacidade que certos minerais têm em permitir modificações totais ou parciais de suas cores, uniformidade de cores e/ou diafanidade (transparência), quando submetidos a processos de *enhancement* ou tratamento (Nassau 1994). Entretanto, a sua prática usualmente é realizada sem o domínio do conhecimento técnico-científico das propriedades físico-químicas dos minerais, ocasionando perdas enormes ao rendimento do processo.

No Brasil, um dos principais produtores de minerais-gemas do mundo, são retiradas mais de 90 variedades 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. Grandes quantidades de minerais-gemas são exportadas em seu estado natural, com valor muito inferior ao do produto final. A maior parte tem cores muito escuras, muito claras ou incolores, que necessitam de tratamentos especiais para adquirir cor, beleza e valorização de mercado. Estima-se que mais de 90% da água-marinha e morganita de qualidade gemológica, comercializadas no mercado mundial, são tratadas termicamente.

Existe, por parte da comunidade técnico-científica, uma grande expectativa em relação ao mercado de gemas, tendo em vista

a quantidade de gemas tratadas já disponíveis e, principalmente, ao volume de gemas que ainda dependem de métodos específicos de tratamento ou melhoramento da aparência (cor, diafanidade, fenômenos ópticos), durabilidade e viabilidade comercial.

O tratamento térmico consiste na aplicação de aquecimento do material em condições adequadas. Os parâmetros mais importantes são: temperatura máxima a ser atingida, tempo durante o qual a temperatura máxima é mantida, taxa de aquecimento do forno, taxa de resfriamento e todos os estágios observados durante o resfriamento do forno, natureza química da atmosfera do forno (reduzora, oxidante ou neutra), pressão da atmosfera e natureza do material em contato com a gema (Nassau 1994, Sabioni e Ferreira 1996).

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 da gema (mineral), 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 comunicação verbal, Sabioni *et al.* 2003) e safira.

Devido às características intrínsecas dos minerais, defeitos

1 Universidade Federal de Ouro Preto, Escola de Minas, Departamento de Geologia, Morro do Cruzeiro, e-mail: polli@degeo.ufop.br, CEP 35400-000, Ouro Preto, MG.

2 Universidade Federal de Ouro Preto, ICEB/DEFIS/Laboratório de Difusão em Materiais, Morro do Cruzeiro, e-mail: sabioni@iceb.ufop.br, CEP 35400-000, Ouro Preto, MG.

3 Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Mineração e Geologia, Centro Gemológico do Nordeste, e-mail: a.claudia1@ig.com.br, CEP 58109-083, Campina Grande, PB.

4 Département de Chimie, Université de Louvain, Louvain La Neuve, Belgium.

estruturais ou inclusões, amostras de origens e/ou procedências diferentes reagem de forma diferenciada aos tratamentos. Portanto, não é possível estabelecer parâmetros fixos para o tratamento térmico das diferentes variedades de berilo.

Para este trabalho foram empregadas técnicas analíticas e ensaios de laboratório, com o objetivo de obter informações que permitissem descobrir as causas das modificações e efeitos na cor e/ou diafanidade em variedades de berilo, produzidas pelos tratamentos térmicos e por difusão. Foram aplicadas metodologias técnico-científicas visando obter cores mais intensas, uniformes e estáveis, compatíveis com as exigências do mercado de gemas, bem como colorir gemas incolores com cores variadas, uniformes e estáveis.

Berilo As variedades minerais do grupo do berilo são silicatos de berílio e alumínio, representadas pela fórmula cristaloquímica geral $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ 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). As impurezas usuais são metais alcalinos (Na, Li, Cs, Rb, K) e $\text{H}_2\text{O}, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}, \text{CO}_2, \text{He}$ e Ar (Beus 1966). São comuns traços de Fe, Mg, Mn, Ti, V, Cr, P, Ba, Zr, Sr, Sc, Zn e Ca (Deer *et al.* 1966).

A característica principal na estrutura do berilo (Deer *et al.* 1966) são os anéis hexagonais compostos de seis tetraedros de Si-O, compostos de canais ou canaliculos contínuos, paralelos ao eixo *c* do cristal e que podem estar preenchidos por íons e/ou moléculas (água, por exemplo). 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 e berílio 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 íons oxigênio dos anéis $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ vizinhos se unem tanto lateral como verticalmente pelo alumínio e berílio.

Para Gaines *et al.* (1997), a fórmula geral do berilo poderia ser $\text{A}_{2-3}\text{B}_2[\text{Si}_5(\text{Si},\text{Al})\text{O}_{18}]$, 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 $[\text{A}]\text{X}_3\text{Y}_2\text{T}_6\text{O}_{18}$, associando as várias substituições isomórficas na estrutura do mineral e os elementos alcalinos sob a forma de íons mono e bivalentes. Dessa forma, **A** representa os íons ou moléculas que ocupam as vacâncias e canais, tais como, $\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-, \text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{K}^+, \text{Cs}^+, \text{Rb}^+, \text{Li}^+$ (?); **X** os sítios tetraédricos de $\text{Be}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Li}^+, \text{Si}^{4+}$; **Y** os sítios octaédricos de $\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{V}^{5+}, \text{Te}^{4+}, \text{Sc}^{3+}$; e **T** os sítios tetraédricos de Si^{4+} . Três tipos de substituições são distinguidos: substituição octaédrica do Al^{3+} , substituição tetraédrica do Be^{2+} e substituição limitada de ambos. 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 no de baixo teor, o sítio **X** está completamente ocupado por Be^{2+} . O Al^{3+} , no caso de excesso, pelo seu caráter anfótero, entra nos tetraedros, substituindo parcialmente Si^{4+} e Be^{2+} , enquanto o Si^{4+} , se em excesso, pode substituir parcialmente o Be^{2+} no tetraedro $[\text{BeO}_4]^6-$.

Wood e Nassau (1968) e Aurisicchio *et al.* (1994) identificaram dois tipos de moléculas de água nos canais estruturais de berilo: tipo I quando o eixo do dipolo H-H está paralelo ao eixo *c* e, tipo II, se perpendicular ao eixo *c*. Este fato implica na presença de álcalis como impureza nos canais, produzindo a atração eletrostática que provoca a rotação da molécula H_2O , colocando o íon O^{2-} ao lado do álcali.

As cores amarelo, azul, rosa, verde e vermelho do berilo estão relacionadas à presença de metais de transição, tais como, $\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ e V^{3+} . No heliodoro, as cores amarelo-dourada, amarelo-esverdeada, amarelo-acastanhada ou âmbar são atribuídas à transferência de carga entre Fe^{3+} e seus íons oxigênio vizinhos (Loefer e Burns 1976; Goldman *et al.* 1978), provocando uma forte absorção do azul do espectro visível (Mathew *et al.* 1998). Na morganita, a cor pode variar de rosa a salmão, devido à presença de Mn^{2+} (Wood e Nassau 1968).

A cor azul, azul-esverdeada ou verde da água-marinha está relacionada à presença de íons Fe^{2+} associados ou não a Fe^{3+} (Wood e Nassau 1968, Schmetzer *et al.* 1974, Price *et al.* 1976, Parkin *et al.* 1977, Goldman *et al.* 1978, Blak *et al.* 1982, Fontan e Fronsólet 1982, Mathew *et al.* 1998) devido à substituição no sítio octaédrico do Al^{3+} , ou à substituição no sítio tetraédrico do Be^{2+} , encaixados nos canais da estrutura, ou como resultado da transferência de carga entre íons Fe^{2+} - Fe^{3+} adjacentes, em qualquer um dos sítios supracitados.

Viana *et al.* (2001a,b; 2002) 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 de água-marinha podem ser explicadas pelas proporções relativas de Fe^{3+} , em coordenação octaédrica, e de Fe^{2+} em canais da estrutura do berilo. 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 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 *et al.* 2001a,b; 2002).

MATERIAIS Após a caracterização macroscópica, óptica e mineralógica, os fragmentos de berilo no estado bruto foram agrupados com base na localização dos depósitos e na variação das tonalidades e intensidades das cores amarelo, amarelo ouro, azul, azul *Maxixe*, incolor, rosa e verde. Assim foram selecionadas 383 amostras provenientes de 16 depósitos diferentes localizados em Quixeramobim (CE), Equador (RN), Cubati (PB), Junco do Seridó (PB), Malta (PB), Nova Palmeira (PB), Santa Luzia (PB), São Vicente do Seridó (PB), Taperoá (PB), Garimpo Duas Barras (Águas Vermelhas, MG), Lavra do Tatu (Itauninha, MG), Padre Paraíso (MG), Santa Maria de Itabira (MG) e região nordeste de Minas Gerais.

MÉTODOS 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 neste trabalho é o tratamento de minerais-gemas, como melhoria do aspecto visual, visando o maior aproveitamento econômico, 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 geográfica, o que não compromete os fins desta pesquisa.

As análises dos 33 elementos em 24 amostras de berilo amarelo, azul, incolor, rosa e verde, foram realizadas, utilizando ativação neutrônica instrumental (INAA), no Laboratório *Pierre Süe, Centre d'Etude de Saclay*, França. As irradiações foram feitas no Reator *Osiris*, sob um fluxo de nêutron epitérmico de $1,1 \times 10^{13}$ nêutrons.cm².s⁻¹ por um período de 8 horas. Os procedimentos de irradiação, medida dos espectros gama e limites

de detecção adotados estão descritos em Joron *et al.* (1997) e Maghraoui *et al.* (1999). Os radionuclídeos investigados foram (meia vida média): ^{140}La , ^{153}Sm , ^{239}Np , ^{99}Tc , ^{24}Na , ^{76}As , ^{82}Br , ^{187}W e ^{198}Au ; (meia vida longa): ^{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 e ^{233}Pa . As análises foram acompanhadas por materiais de referência certificados *Soil-7* (*International Atomic Energy Agency*) e *GXR-5* (*United States Geological Survey*), visando à garantia da qualidade das análises e monitorar o fluxo de nêutrons.

As análises quantitativas 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 , segundo o método de espectroscopia por dispersão por comprimento de onda (*WDS*), em 39 amostras de água-marinha, goshenita, heliodoro e morganita, foram efetuadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise do Departamento de Física (DF) do Instituto de Ciências Exatas (ICEx) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). A Microsonda Eletrônica *JEOL JXA-8900RL Super Probe* opera sob potencial/tensão de aceleração de 10 e 15kV, corrente de feixe de 10nA e diâmetro do feixe de 5 a 1 μm . As informações quantitativas foram disponibilizadas pelo *software JEOL EPMA*.

Os conteúdos de H e Li em 18 amostras de água-marinha, heliodoro, goshenita e morganita e as concentrações de H, antes e depois do tratamento térmico, em 14 amostras de água-marinha verde e 14 de goshenita, foram determinados por ressonância magnética nuclear (*NMR*), no Departamento de Química da Universidade de Louvain, Bélgica. O equipamento *Brucker MSL300*, opera com frequência de 300 MHz e, para assegurar uma boa relaxação, foram utilizados 2 microssegundos para todas as análises e 600 acumulações, com 12 segundos de tempo de espera entre os impulsos. A calibração foi feita com substâncias puras contendo H (açúcar) ou Li (LiF).

Os difratogramas de 21 amostras de berilo foram obtidos em difratômetro de raios X *Rigaku Geigerflex D/Max-B-Series*, operando a 45kV/15mA, tubo de cobre ($\lambda = 1,541838\text{\AA}$), velocidade de varredura (goniômetro) de 1,2°/minuto e intervalo de 2 a 70° (2 θ), pertencente ao Departamento de Geologia (DEGEO) da Escola de Minas (EM) da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). Os parâmetros da rede cristalina de 78 amostras foram determinados no Departamento de Química (DEQUI) do Instituto de Ciências Exatas e Biológicas (ICEB) da UFOP, em Equipamento *X-Ray Diffractometer Shimadzu XRD-6000*, utilizando tubo de cobalto ($\lambda = 1,788965\text{\AA}$), filtro de ferro, medições no intervalo de 10 a 80° (2 θ) a uma taxa de 0,5°/minuto e padrões de NaCl (04 + 36) ou de Si (28).

As densidades relativas de 14 amostras de água-marinha verde e 14 de goshenita, antes e depois do tratamento térmico, foram obtidas pelo método hidrostático em uma balança eletrônica analítica *Sartorius Ag. Göttingen LP620S*, com capacidade para 620g e divisões de 0,001mg, do Laboratório de Balanças do Centro de Pesquisa Manuel Teixeira da Costa do Instituto de Geociências (IGC) da UFMG.

Os índices de refração e birrefringência de 14 amostras de água-marinha verde e 14 de goshenita, antes e depois do tratamento térmico, foram determinados em refratômetros gemológicos *Topcon, Hans-Günter Schneider* e *Scientech Instrument*, disponíveis no Laboratório de Gemologia do DEGEO/EM/UFOP.

As análises termodilatométricas (*TDA*) foram realizadas no Laboratório de Análise Térmica do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais UFSCar/UNESP em Termodilatômetro *Netsch Geratebau 402 ES*. Esse 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. Os parâmetros analíticos utilizados foram: atmosfera de ar estático, faixa de temperatura entre 13 e 1.100°C, taxa de aquecimento de 10°C/min e porta-amostra de alumina.

As determinações de termogravimetria (*TG*) e análise térmica diferencial (*DTA*) simultâneas em 16 amostras de berilo incolor e colorido foram realizadas no Laboratório de Análise Térmica do DEQUI/ICEB/UFOP. O equipamento *SDT 2960 Simultaneous DTA-TGA* é composto de termobalança, forno horizontal para temperaturas de até 1.500°C e porta-amostra de platina ou de alumina com capacidade de 50mg. Os espectros de 13 amostras 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 atmosfera com fluxo de 100cm³/min de ar sintético sob alta pressão, composto de 20($\pm 0,5$)% oxigênio e 80($\pm 0,5$)% de nitrogênio. O material de referência para todas as análises foi o pó de alumina.

Para a caracterização físico-química das variedades água-marinha, goshenita, heliodoro e morganita, antes e depois do tratamento térmico, 239 amostras de berilo foram submetidas a ensaios de aquecimento, realizados no Laboratório de Difusão em Materiais do Departamento de Física (DEFIS) do ICEB/UFOP, em um Forno Tubular Bipartido acoplado a um Controlador de Temperaturas EDGCON 5P 220V.

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

Os ensaios de tratamento termoquímico (difusão) foram realizados no Laboratório de Difusão em Materiais/DEFIS/ICEB/UFOP. A deposição do material dopante (ferro), na superfície das amostras de goshenita, foi feita uma evaporadora *Edwards Auto 306 Turbo* e, o aquecimento, nos mesmos equipamentos dos ensaios de tratamento térmico. Foram executadas duas tentativas de difusão: uma com temperatura de 800°C e 46 horas de tratamento e, outra, a 720°C e duração de 60 horas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização Química Por meio de análise por ativação neutrônica instrumental (*INAA*) foram investigados 33 elementos e detectados Na, Rb, Cs, Sc, La, Sm, Eu, Tb, U, Hf, Ta, Mo, W, Fe, Co, Ni, Au, Zn, Sb e Br. Os elementos Sr, Ba, Ce, Nd, Yb, Th, Zr, Cr, Ag e As não puderam ser investigados devido à interferência ocasionada pela elevada concentração de Cs. A elevada concentração de Al interferiu na determinação de Ti, V e Mn.

Os teores de Cs e Na são expressivos em quase todas as amostras analisadas, principalmente em morganita, goshenita e água-marinha, o que justifica classificá-las como ricas em Cs e Na (Beus 1966, Cerný 1975). As concentrações de Cs são compatíveis com as posições nos pegmatitos onde são geradas as diferentes variedades de berilo. O conteúdo médio de Na diminui na seqüência morganita, goshenita, água-marinha azul, água-marinha verde e heliodoro. O teor médio de Rb das amostras de goshenita supera o da morganita, água-marinha e heliodoro.

As concentrações de Fe confirmam a influência desse elemento na cor das variedades água-marinha e heliodoro, embora a quantidade não seja determinante da saturação da cor.

Amostras de heliodoro de cor mais clara apresentam teores de U, Ta, Cs, Rb, Na, Sc, Fe e Au menores que as de cor mais escura. Para Sb, W e Zn, entretanto, ocorre o contrário.

As quantidades relativas de óxidos em 30 amostras de berilo amarelo, azul, incolor, rosa e verde, determinadas por microsonda eletrônica, permitiram estabelecer duas seqüências a partir do mais abundante: SiO_2 , Al_2O_3 , Cs_2O , Na_2O , FeO , K_2O ,

MnO, Cr₂O₃, CaO e Rb₂O para morganita e goshenita e SiO₂, Al₂O₃, FeO, Na₂O, MgO, Cs₂O, MnO, K₂O e Cr₂O₃ para água-marinha azul e heliodoro. Além de SiO₂, Al₂O₃ e BeO, as concentrações mais expressivas foram de Cs₂O, Na₂O e FeO.

O Cs₂O é mais abundante nas amostras de morganita, goshenita e água-marinha verde, enquanto o Na₂O nas de morganita, goshenita, água-marinha azul e heliodoro. As concentrações mais elevadas de Cs₂O foram detectadas em morganita (de 2,60 a 3,10%), goshenita é água-marinha verde, em contraste com heliodoro e água-marinha azul que apresentaram as concentrações mais baixas. As concentrações de Na₂O acima de 0,50% foram detectadas em morganita (Na₂O ≥ 0,97%) e algumas amostras de goshenita e água-marinha. A maioria das amostras de heliodoro e água-marinha apresentaram <0,35% de Na₂O.

Os teores médios de FeO encontrados em água-marinha azul (0,69%), água-marinha verde (0,55%) e heliodoro (0,28%), confirmam esse óxido como o quarto maior componente das amostras analisadas. Os conteúdos >1,00% foram obtidos em água-marinha verde (1,34%) e água-marinha azul (1,16%), ambas de Santa Maria de Itabira (MG). O mesmo elemento produz cores diferentes (azul e verde) porque o ferro em estados de valência Fe²⁺ e Fe³⁺ e, em quantidades relativas diferenciadas, ocupa posições diferentes na estrutura do berilo (Viana *et al.* 2001a,b; 2002). Goshenita e morganita, ricas em Cs₂O e Na₂O, apresentaram as menores concentrações de FeO.

A maioria das amostras tem <0,01% de MgO e, em 23% delas, os teores variaram entre 0,11% e 0,32%. As maiores quantidades foram detectadas em água-marinha e heliodoro. A morganita e a goshenita, pelas 8 análises realizadas, são muito pobres em MgO, cujas concentrações são correlacionáveis às diferentes gêneses das variedades de berilo.

As concentrações de K₂O e MnO foram muito pequenas e, de modo geral, variaram entre 0,01% e 0,06%. Quase todas as amostras analisadas, independentemente de cor ou depósito, apresentaram 0,01% ou 0,02% de MnO. Para Wood e Nassau (1968), o Mn²⁺, em coordenação octaédrica, é o responsável pela cor rosa da morganita. O Mn²⁺ e Mn³⁺ podem estar presentes em todas as amostras de berilo ocupando sítios octaédricos na es-

trutura, mas, em quantidades relativas diferenciadas, definem as cores rosa (morganita) e vermelho (bixbita), respectivamente.

As concentrações de H e Li, obtidas por NMR, em 18 amostras de água-marinha, heliodoro, goshenita e morganita encontram-se na Tabela 1. O conteúdo de H varia muito pouco entre amostras de variedades diferentes de um mesmo depósito. O teor médio em água-marinha, goshenita, heliodoro e morganita foi de 0,46 mg H/g de amostra e, os valores mínimo (0,25) e máximo (0,90), foram detectados em goshenita de Minas Gerais. As quantidades de Li detectadas em água-marinha, goshenita e heliodoro foram em média de 0,276 mg Li/g de amostra e variaram entre 0,068 e 0,751. As exceções foram os 4,481 e 3,751 mg Li/g de amostra encontrados em morganita do Equador (RN).

Propriedades físicas A Tabela 2 contém dados da cela unitária de 41 amostras de berilo, sem tratamento térmico. O parâmetro *a* é, praticamente, o mesmo em todas as amostras analisadas, com pequenas variações entre 9,214Å (heliodoro) e 9,224Å (morganita). Para o parâmetro *c* foram detectadas variações mais amplas, entre 9,148Å (morganita) e 9,188Å (goshenita), principalmente para as amostras de água-marinha e heliodoro.

As relações *c/a* são sempre próximas da média 0,994 e, considerando os erros de medida, todas as amostras investigadas podem ser classificadas como berilo “normal”, o qual apresenta ambas as substituições, tetraédrica e octaédrica, ou o berilo sem qualquer tipo de substituição (Auriscchio *et al.* 1988).

As densidades relativas das 15 amostras de goshenita, sem tratamento térmico e retiradas de um mesmo cristal, variaram entre 2,77 e 2,80 e valor médio de 2,78. Nas mesmas condições, as 15 de água-marinha verde foram um pouco menores, entre 2,67 e 2,69 e média de 2,68.

O berilo é uniaxial (podendo ser biaxial quando rico em álcalis) negativo e suas propriedades ópticas variam conforme a composição química, assim o aumento do teor de álcalis acarreta acréscimos consideráveis nos índices de refração, birrefringência e densidade (Gandini *et al.* 2001). Portanto, foram investigadas as mesmas amostras da densidade relativa.

Nas amostras de goshenita o índice de refração ordinário

Tabela 1 – Concentrações de hidrogênio e lítio em 18 amostras de berilo natural (sem tratamento).

Amostra	Cor	Procedência	Hidrogênio Valor absoluto*	Lítio Valor relativo**	Lítio Valor absoluto***
AMPP01	Amarelo	Padre Paraíso (MG)	0.36	3,59	0,161
AOEQ01	Amarelo	Equador (RN)	0.48	6,64	0,298
AZJS01	Azul	Junco do Seridó (PB)	0.38	11,33	0,508
AZJS02	Azul	Junco do Seridó (PB)	0.61	16,76	0,751
AZPP01	Azul	Padre Paraíso (MG)	0.26	2,94	0,132
AZSM01	Azul	Santa Maria de Itabira (MG)	0.38	1,93	0,086
INMG01	Incolor	Região NE de Minas Gerais	0.90	–	–
INPP01	Incolor	Padre Paraíso (MG)	0.48	2,28	0,102
INPP02	Incolor	Padre Paraíso (MG)	0.25	2,41	0,108
MXEQ01	Azul (<i>Maxixe</i>)	Equador (RN)	0.54	10,99	0,493
MXEQ02	Azul (<i>Maxixe</i>)	Equador (RN)	0.54	12,42	0,556
RSEQ01	Rosa	Equador (RN)	0.68	100,01	4,481
RSEQ02	Rosa	Equador (RN)	0.56	83,71	3,751
VDBC01	Verde	Região NE de Minas Gerais	0.33	1,51	0,068
Vddb01	Verde	Águas Vermelhas (MG)	0.26	8,37	0,375
VDMG01	Verde	Região NE de Minas Gerais	0.52	–	–
VDSM01	Verde	Santa Maria de Itabira (MG)	0.42	2,17	0,097
VDSM02	Verde	Santa Maria de Itabira (MG)	0.35	1,80	0,081

* Miligrama de hidrogênio por grama de amostra. ** RMN integral por grama de amostra com normalização a 100. Valor de referência 100,01.

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

Tabela 2 – Parâmetros *a* e *c* da rede cristalina, volume da cela unitária (*V*) e 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)	0,9940 (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>	–	–	9,214 (4)	9,152 (6)	0,9933 (8)	672,89	2,653
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)	9,160 (0)	0,9950 (0)	672,33	2,655
AZJS02	Azul	Junco do Seridó (PB)	9,226 (6)	9,142 (7)	0,9910 (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)	0,9930 (0)	673,73	2,650
AZTP01	Azul	Taperoá (PB)	9,220 (1)	9,180 (0)	0,9950 (0)	675,68	2,642
AZTP02	Azul	Taperoá (PB)	9,219 (6)	9,150 (0)	0,9920 (0)	673,47	2,651
<i>Valor Médio</i>	–	–	9,219 (4)	9,169 (8)	0,9945 (9)	674,85	2,645
INCB01	Incolor	Cubati (PB)	9,222 (8)	9,200 (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)	0,9980 (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>	–	–	9,221 (6)	9,190 (0)	0,9960 (0)	676,56	2,638
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)	0,9910 (0)	675,12	2,644
RSEQ05	Rosa	Equador (RN)	9,220 (4)	9,162 (9)	0,9940 (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>	–	–	9,225 (4)	9,148 (7)	0,9917 (9)	674,15	2,648
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)	0,9910 (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>	–	–	9,218 (4)	9,184 (5)	0,9963 (6)	675,79	2,641

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.

(nw) é constante e igual a 1,590 e o índice de refração extraordinário (ne) varia entre 1,581 e 1,582 e, portanto, uma birrefringência de 0,008 ou 0,009. Nas amostras de água-marinha verde foram detectados valores de 1,573 e 1,575 para o *nw*, 1,569 ou 1,570 para o *ne* e birrefringência entre 0,003 e 0,006, mas a maioria de 0,004.

De Carvalho (2004) observou uma tendência sugestiva de correlação positiva entre densidade relativa e índices de refração, relacionada aos acréscimos nos teores de álcalis. A correlação entre álcalis e densidade relativa já havia sido descrita por Schaller *et al.* (1962). Neste trabalho, a tendência positiva entre densidade relativa e índices de refração foi identificada em todas as amostras analisadas de goshenita e água-marinha verde, até mesmo nas submetidas a aquecimento.

Análises Térmicas As análises termodilatométricas foram realizadas entre a temperatura ambiente e 1.100°C (Figura 1). Até 900°C (água-marinha azul e morganita), 1.000°C (goshenita) e >1.100°C (água-marinha verde), a variação da expansão térmica é típica de um material homogêneo. Os grandes aumentos no coeficiente de dilatação térmica linear acima dessas temperaturas, ocorreram em decorrência da provável transformação de fase do berilo. O gráfico da água-marinha verde apresenta apenas duas partes, porque a temperatura relativa à terceira não foi suficientemente alta para caracterizá-la. A possível transformação de fase dessa variedade deve começar acima de 1.100°C.

Nos gráficos de TG-DTA simultâneas, por exemplo da Figura 2, são identificadas as perdas de massa ocorridas nos ensaios termogravimétricos e que permitem interpretar possíveis correlações com as propriedades físicas e químicas do material.

A Tabela 3 contém as interpretações dos gráficos de 16 amostras analisadas. Todos eles apresentaram um deslocamento muito forte da linha base, indicando uma grande diferença entre as propriedades térmicas do berilo e do material de referência (pó de alumina). Indistintamente, as amostras submetidas a TG-DTA, com atmosfera de nitrogênio (N₂), em temperaturas abaixo de 680°C, apresentaram perdas de massa de até 0,79%. As mais significativas de 1,31 a 2,65% ocorreram em picos endotérmicos entre 700 e 1.300°C. As perdas de massa por minuto atingiram valores máximos entre 900 e 1.100°C.

A 3ª perda de massa em água-marinha, que ocorre acima de 700°C, está relacionada à depleção de água estrutural (Aines e Rossman 1984, Taylor *et al.* 1992, Viana *et al.* 2002) e, se existem apenas duas consecutivas, elas provavelmente estão relacionadas a dois tipos diferentes de água. De Carvalho (2004)

atribuiu a 3ª perda de massa, que ocorre entre 700 e 1.100°C, à perda total de H₂O e/ou álcalis em água-marinha, goshenita e morganita.

A presença de apenas dois intervalos de perda de massa em água-marinha deve-se, provavelmente, à diminuição da quantidade de CO₂ e/ou CH₄ e de álcalis no berilo. A que ocorre entre 680 e 1.200°C, deve estar relacionada à desidratação total do cristal e perda total de CO₂ ± CH₄ ± álcalis. De Carvalho (2004) observou também que uma perda de massa menor, iniciada a uma temperatura menor, pode ser, provavelmente, devido à presença de uma menor quantidade de água e álcalis.

Os teores de Cs, Rb, Na e Fe obtidos não permitiram estabelecer, com segurança, a correlação entre perda de massa e teor desses álcalis. As variedades de berilo apresentaram o mesmo comportamento para amostras provenientes de depósitos distintos, o que poderia indicar que a perda de massa máxima e a temperatura correspondente são intrínsecas da variedade de berilo.

A segunda e a terceira perdas de massa são as mais importantes e de maior interesse. A segunda coincide com a faixa de temperatura relacionada às mudanças de cor, de verde para azul, de amarelo para azul ou incolor, de rosa para incolor, etc. A terceira confirma os resultados da análise termodilatométrica, densidade relativa, refratometria, ressonância magnética nuclear e tratamento térmico.

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 tratamento térmico pode proporcionar modificações macroscópicas, microscópicas, químicas e/ou ópticas na amostra ou gema. Os 239 ensaios realizados com amostras de berilo amarelo, azul, incolor, rosa e verde comprovaram isto e, mais ainda, permitiram concluir que além da temperatura adequada, o tempo apropriado para a duração do tratamento é igualmente muito importante.

TRATAMENTOS COM DURAÇÃO DE 1 HORA E TEMPERATURAS ENTRE 100°C E 1.200°C Os tratamentos térmicos realizados a temperaturas elevadas (>800°C) em amostras de água-marinha azul, água-marinha verde, goshenita, heliodoro e morganita, produziram modificações significativas na cor

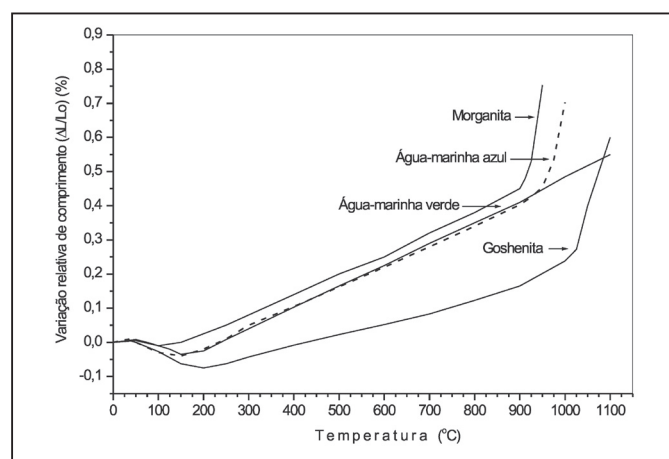


Figura 1 – Análises termodilatométricas de berilo azul, incolor, rosa e verde.

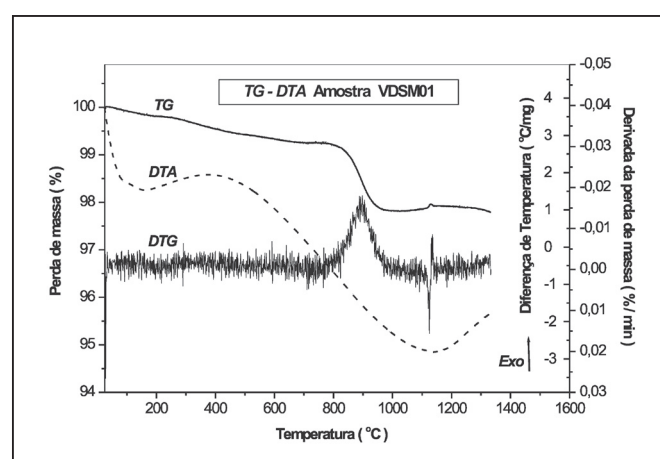


Figura 2 – Termogravimetria e análise térmica diferencial simultâneas de água-marinha verde.

e diafanidade das amostras tratadas, quando o berilo torna-se branco e translúcido, com o aspecto de cerâmica (porcelana). Essas modificações, atribuídas a uma possível *transformação de fase* do berilo, podem ser observadas macroscopicamente e nos resultados da Tabela 4.

Com o objetivo de identificar correlações entre composição química e alterações na cor do berilo, proporcionadas pelo tratamento térmico em 9 amostras, foram investigados os conteúdos de SiO₂, Al₂O₃, Cs₂O, Na₂O, FeO, MgO, K₂O, MnO, Cr₂O₃, CaO, Rb₂O e TiO₂. Os resultados foram os mesmos, antes e depois do tratamento térmico.

Os efeitos da temperatura sobre as concentrações de H (Figura 3) foram investigados por ressonância magnética nuclear em 14 amostras de água-marinha verde e 14 de goshenita, após o tratamento.

Amostras submetidas a temperaturas <900°C (Tabela 5) apresentaram concentrações de H similares às das não tratadas (Tabela 1), mesmo quando ocorreram alterações de cor. Quando aquecidas a 1.000°C (Tabela 5) ocorreram perdas substanciais de H (acima de 60%), atribuídas à provável *transformação de fase* do berilo, e detectados 0,18 e 0,32 mg H/g de amostra de água-marinha e goshenita, respectivamente.

Os difratogramas de raios X de goshenita (Figura 4) são semelhantes aos obtidos para água-marinha, heliodoro e morganita. Todas as fases foram identificadas como berilo, tanto em amostras naturais como nas tratadas em diferentes temperaturas durante 1 hora. As intensidades dos picos são diferentes, mas não foram detectadas modificações na estrutura do material, mesmo quando a possível *transformação de fase* do berilo é visível macroscopicamente.

As amostras da água-marinha verde (Tabela 6) 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. Comportamento similar ocorreu com as determinações em goshenita (Tabela 6). Em ambos os casos, os parâmetros da cela unitária foram obtidos à temperatura ambiente, depois que as amostras foram aquecidas e resfriadas.

Morosin (1972) e Schlenker *et al.* (1977) observaram expansão do parâmetro *a*, enquanto o parâmetro *c* apresenta uma contração da temperatura ambiente até 300°C e expansão em temperaturas superiores. Viana *et al.* (2002) realizaram coletas sequenciais de difratogramas de raios X, de 20 em 20°C, em amostras de água-marinha aquecidas da temperatura ambiente até 800°C. Esses autores observaram que os parâmetros da cela unitária diminuem continuamente com o aumento da temperatura. Em média, a contração do parâmetro *c* é cerca de 2 a 3 vezes maior que a do parâmetro *a*. O mecanismo responsável por esse comportamento incomum do berilo ainda não foi esclarecido.

Os tratamentos com temperaturas <800°C (goshenita) ou <900°C (água-marinha verde), não produziram modificações significativas nas densidades relativas das amostras (Tabela 6), cujos valores médios foram de 2,78 e 2,68, respectivamente. A temperaturas acima de 900 e 1.000°C (goshenita) e 1.000°C (água-marinha verde) houve provavelmente a *transformação de fase* do mineral e, as densidades relativas, foram reduzidas para 2,74, 2,62 e 2,63, respectivamente.

As amostras de goshenita (Tabela 6) que apresentavam valores médios *n_w* = 1,590, *n_e* = 1,581 e birrefringência = 0,009, depois de aquecidas entre 100 e 800°C, passaram a apresentar *n_w* = 1,590, *n_e* = 1,582 e *b* = 0,008. Os valores médios *n_w* = 1,574,

Tabela 3 – Perdas de massa em amostras de água-marinha, goshenita, heliodoro e morganita.

Amostra	Cor	Procedência	Atmosfera	1ª Perda		2ª Perda		3ª Perda	
				T (°C)	%	T (°C)	%	T (°C)	%
AOEQ01	Amarelo	Equador (RN)	N ₂	<110	0,05	–	–	780 - 1.110	1,61
AONP01	Amarelo	Nova Palmeira (PB)	N ₂	<140	0,13	220 - 590	0,53	760 - 1.150	1,90
AZBC03	Azul	Região NE de Minas Gerais	N ₂	<170	0,14	220 - 680	0,79	800 - 1.260	2,02
AZSM01	Azul	Santa Maria de Itabira (MG)	N ₂	<140	0,17	–	–	800 - 1.300	2,35
AZTP01	Azul	Taperoá (PB)	N ₂	<170	0,04	–	–	800 - 1.300	2,65
INCB01	Incolor	Cubati (PB)	N ₂	–	–	–	–	780 - 1.250	2,08
INMG01	Incolor	Região NE de Minas Gerais	N ₂	–	–	–	–	700 - 1.300	2,55
INPP01	Incolor	Padre Paraíso (MG)	N ₂	–	–	–	–	700 - 1.200	1,31
RSEQ01	Rosa	Equador (RN)	N ₂	<130	0,43	–	–	700 - 1.290	2,16
RSMG01	Rosa	Região NE de Minas Gerais	N ₂	<170	0,20	–	–	800 - 1.280	2,26
VDBC02	Verde	Região NE de Minas Gerais	N ₂	<170	0,07	250 - 680	0,45	800 - 1.290	1,78
VDMG01	Verde	Região NE de Minas Gerais	N ₂	<180	0,32	180 - 430	0,74	800 - 1.250	1,74
VDSM01	Verde	Santa Maria de Itabira (MG)	N ₂	<180	0,18	–	–	700 - 1.080	1,42
INCB01	Incolor	Cubati (PB)	Ar Sintético	<200	17,45	300 - 680	15,72	–	–
INMG01	Incolor	Região NE de Minas Gerais	Ar Sintético	–	–	–	–	700 - 1.300	4,16
INPP01	Incolor	Padre Paraíso (MG)	Ar Sintético	–	–	–	–	700 - 1.200	0,83

Tabela 4 – Temperaturas relativas ao início da possível transformação de fase em amostras de berilo amarelo, azul, incolor, rosa e verde.

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	800 – 900°C	800 – 900°C	–
Morganita	Rosa	900°C	900°C	900°C

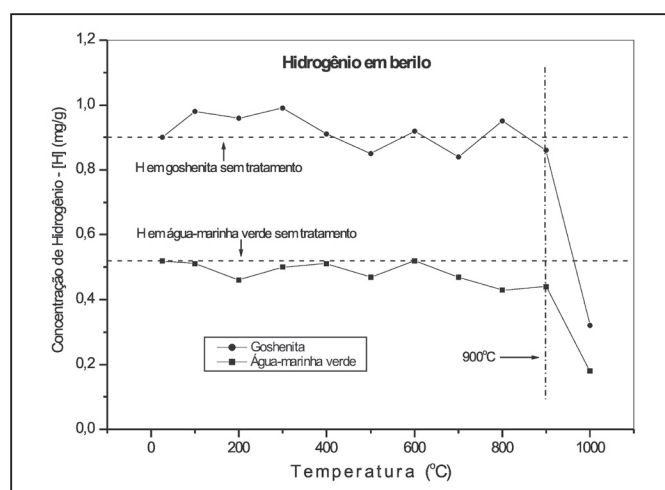


Figura 3 – Dependência da concentração de hidrogênio em água-marinha verde e goshenita com a temperatura.

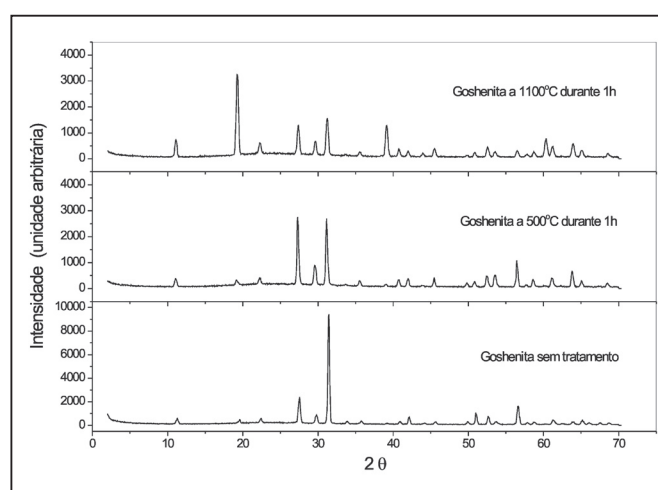


Figura 4 – Difratomogramas de raios X de amostras de goshenita.

Tabela 5 – Concentrações de hidrogênio em amostras de água-marinha verde e goshenita, 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

* Valor absoluto. Miligrama de hidrogênio por grama de amostra.

ne = 1,570 e birrefringência = 0,004 das amostras de água-marinha verde permaneceram os mesmos depois de submetidas a temperaturas de até 900°C.

Quando aquecidas a 900 e 1.000°C (goshenita) e 1.000°C (água-marinha verde) as modificações significativas na cor e diafanidade, decorrentes da possível *transformação de fase* do berilo, prejudicaram as leituras dos índices de refração no refratômetro.

TRATAMENTOS TÉRMICOS A 800°C DURANTE 1, 2, 3, 6 E 15 HORAS Nos ensaios de tratamento térmico, densidade relativa, refratometria e tratamento por difusão, a influência do tempo de duração do tratamento ficou evidente nas alterações macroscópicas de cor e/ou diafanidade das amostras tratadas. 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.

As concentrações de H em água-marinha verde e goshenita, aquecidas a 800°C, mas durante tempos diferenciados entre 1 e

15 horas, permaneceram aproximadamente constantes (Figura 5), em uma média de 0,43 e 0,86 mg H/g de amostra, respectivamente (Tabela 5). Portanto, não ficou bem caracterizada a influência do tempo de duração do tratamento sobre a concentração de H. Da mesma maneira, os parâmetros da cela unitária das amostras de água-marinha verde e goshenita, apresentaram os mesmos comportamentos verificados nos tratamentos com temperaturas de até 1.000°C e duração de 1 hora.

Amostras de goshenita e água-marinha verde (Tabela 6) submetidas a 800°C, durante 1, 2, 3 ou 6 horas, permaneceram com as densidades relativas quase constantes, em média 2,791 e 2,678, respectivamente. Mas, para a duração do tratamento de 15 horas, ocorreu a provável *transformação de fase* do berilo e a densidade relativa da goshenita foi reduzida a 2,722.

Para tratamentos com duração de 1, 2, 3 e 6 horas (Tabela 6), as modificações nos valores dos índices de refração, birrefringência e parâmetros da cela unitária das amostras de goshenita e água-marinha verde foram insignificantes. Os tratamentos com duração de 15 horas (Tabela 6) produziram alterações significativas na cor e diafanidade do berilo, mas essa possível *transformação de fase* prejudicou apenas as leituras dos índices

Tabela 6 – Densidade relativa, índices de refração, birrefringência e parâmetros da cela unitária de amostras da água-marinha verde VDMG01 e da goshenita INMG01, submetidas a tratamento térmico.

Amostra	T (°C)	t (h)	Cor	d	ne	nw	b	a (Å)	c (Å)	c/a
INMG01*	–	–	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)
	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)
VDMG01**	–	–	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)
	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.

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.

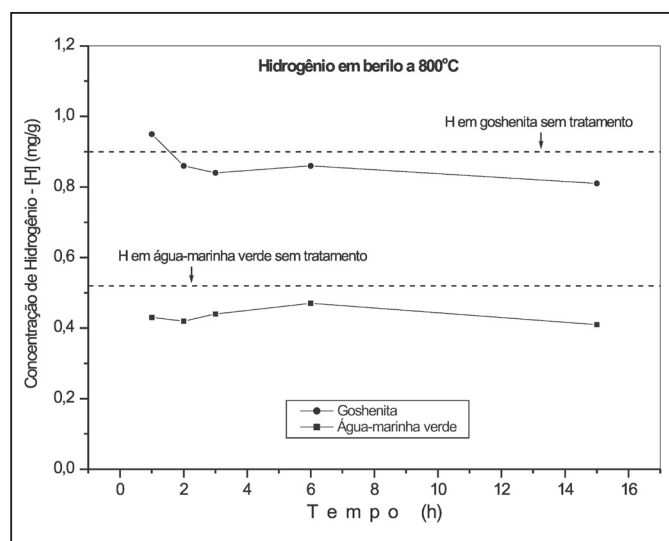


Figura 5 – Efeito do tempo do tratamento térmico sobre as concentrações de hidrogênio em água-marinha verde e goshenita.

de refração no refratômetro, e nenhuma alteração expressiva foi detectada em termos de densidade relativa e parâmetros da cela unitária do material.

Tratamento termoquímico ou por difusão Para este trabalho, o tratamento termoquímico ou por difusão serviria de coramento para os estudos realizados, isto é, tornar as cores origi-

nais 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.

Considerando o comportamento do berilo em temperaturas de até 800°C, foram realizadas duas tentativas de difusão de material dopante (Fe) em amostras de goshenita, 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 leitoso, sem transparência e com aspecto de cerâmica. A segunda, a 720°C e duração de 60 horas, resultou em um revestimento de cor amarelo ouro na superfície de um berilo incolor e transparente. Análises do coeficiente de difusão por retroespalhamento de Rutherford (RBS), realizadas na Pontifícia Universidade Católica (PUC) do Rio de Janeiro (RJ), não detectaram difusão do ferro no berilo. A cor resultante ficou restrita ao filme de material dopante depositado na superfície da amostra.

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 os tempos prolongados que seriam necessários para viabilizar a difusão do material dopante.

CONSIDERAÇÕES FINAIS A comercialização de grande parte do mineral-gema berilo depende de tratamento térmico. Portanto, 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 de até 1 ou 2 horas de duração e temperaturas entre 350 e 900°C, aproximadamente, dependendo da variedade e/ou depósito.

O tratamento térmico requer também cuidados especiais quanto à taxa/velocidade do aquecimento ou à forma como o material vai ser colocado à temperatura reinante. Grande parte das perdas é devida à desintegração física do material, ocasionada por choque térmico, principalmente em temperaturas mais altas.

Pelos ensaios de tratamento térmico realizados e os resultados obtidos nas análises físico-químicas, as amostras investigadas de água-marinha, goshenita, heliodoro e morganita são

estáveis até a provável *transformação de fase*, acima de 800°C, aproximadamente. Permanecem íntegras, sem modificações indesejáveis, desde que os tempos de duração do tratamento não sejam muito longos (até 1 ou 2 horas) para prejudicar ou destruir os efeitos benéficos proporcionados pela ação da temperatura.

Os índices de refração e a birrefringência são as propriedades físicas mais importantes para a identificação não destrutiva de uma gema, portanto é da maior relevância verificar o efeito da temperatura sobre essas propriedades. Como no tratamento térmico do berilo a temperatura não deve ultrapassar 800°C, os valores dos índices de refração deverão permanecer inalteráveis e, portanto, não servirão como critério para distinguir se o berilo foi tratado ou não.

Referências

- 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.
- Aurischio C., Grubessi O., Zecchini P. 1994. Infrared spectroscopy and crystal chemistry of the beryl group. *Canadian Mineralogist*, **32**(1):55-68.
- Aurischio C., Fioravanti G., Grubessi O., Zanazzi P.F. 1988. Reappraisal of the crystal chemistry of the beryl. *American Mineralogist*, **73**:826-837.
- Beus A.A. 1966. *Geochemistry of beryllium and genetic types of beryllium deposits*. San Francisco, W. H. Freeman and Company, 401p.
- Cerný P. 1975. Alkali variations in pegmatitic beryls and their petrogenetic implications. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*, **123** (2): 198-212.
- 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.
- Da Costa G.M., Sabioni A.C.S., Ferreira C.M. 2000. Imperial topaz from Ouro Preto, Brazil: chemical character and behavior. *Journal of Gemmology*, **27**(3):133-138.
- De Carvalho D.T. 2004. *Estudos mineralógicos e microtermométricos de berilo dos pegmatitos Ipê, Ferreirinha, Jonas Lima e Escondido, Governador Valadares, Minas Gerais*. Dissertação de Mestrado, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 150p.
- Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. 1966. *An introduction to the rock-forming minerals*. London, Longman Group Limited, vol. 1, 80-83.
- Fontan F. & Fronsotet A.M. 1982. Lê beryl bleu riche em Mg, Fe et Na de la mine de Lassur, Ariège, France. *Bulletin Mineralogist*, **105**:615-620.
- Gaines R.V., Skinner H.C.W., Foer E.E., Mason B., Rosenzweig A. 1997. *Dana's new mineralogy*. 8 ed. John Wiley & Sons, New York, 1819p.
- Gandini A.L., Achtschin A.B., Marciano V.R.P.R.O., Bello R.M.S., Pedrosa-Soares A.C. 2001. Berilo. In: C. Castañeda, J.E. Addad, A. Liccardo (org.). *Gemas de Minas Gerais: esmeralda, turmalina, safira, topázio, quartzo, água-marinha, alexandrita*. Belo Horizonte, SBG-Núcleo de Minas Gerais, 100-127.
- Goldman D.S., Rossman G.R., Parkin K.M. 1978. Channel constituents in beryl. *Physics and Chemistry of Minerals*, **3**:225-235.
- 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.
- Loeffler B.M., Burns R.G. 1976. Shedding light on the color of gems and minerals. *American Scientist*, **64**:636-647.
- 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.
- 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.
- Morosin B. 1972. Structure and thermal expansion of beryl. *Acta Crystallographica*, (B) **28**:1899-1903.
- Nassau K. 1994. *Gemstone enhancement: history, science and state of the art*. 2 ed. Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford, 252p.
- 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.
- Price D.C., Vance E.R., Smith G., Edgar A., Dickson B.L. 1976. Mössbauer effect studies of beryl. *Journal of Physics Colloquium C6*, Supplement 12, **37**:811-817.
- Sabioni A.C.S. & Ferreira C.M. 1996. Alguns aspectos técnicos e econômicos do tratamento térmico de gemas. *Rev. Escola de Minas*, **49**(1):60-66.
- Sabioni A.C.S., Da Costa G.M., Dereppe J.-M., Moreaux C., Ferreira C.M. 2003. Behavior of the Brazilian imperial topaz at high temperature. *Journal of Gemmology*, **28**(5):283-290.
- 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., Berdesinski W., Bank H. 1974. Über die mineralart und absorptionsspectra. *Zeitschrift der Deutschen Gemmologischen Gesellschaft*, **23**:5-39.
- 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.
- Viana R.R., Da Costa G.M., Grave E., Jordt-Evangelista H., Stern W.B. 2001a. The unusual Mössbauer spectrum of beryl. *Hyperfine Interactions*, **1**:5-5.
- Viana R.R., Jordt-Evangelista H., Da Costa G.M. 2001b. Caracterização química-mineralógica e espectroscopia Mössbauer de água-marinha da região de Pedra Azul, nordeste de Minas Gerais. *Rev. Bras. Geociências*, **31**(1):89-94.
- Viana R.R., Jordt-Evangelista H., Da Costa G.M., Stern W.B. 2002. Characterization of beryl (aquamarine variety) from pegmatites of Minas Gerais, Brazil. *Physics and Chemistry of Minerals*, **29**:668-679.
- 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.

Manuscrito A1635

Aprovado em 6 de dezembro de 2006