UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**A ORIGEM DO QUARTZO *GREEN GOLD*: TRATAMENTO E
AMBIENTE GEOLÓGICO**

Cassandra Terra Barbosa

Orientador: Prof. Dr. Rainer Aloys Schultz-Güttler

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrologia

SÃO PAULO
2012

CASSANDRA TERRA BARBOSA

A origem do quartzo green gold: tratamento e ambiente geológico

Dissertação apresentada ao Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrologia. Área de Concentração: Mineralogia Experimental e Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Rainer Aloys Schultz-Güttler.

SÃO PAULO

2012

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catálogo da Publicação

Serviço de Documentação da Biblioteca do IGC

Universidade de São Paulo – Instituto de
Geociências

Barbosa, Cassandra Terra

A origem do quartzo *green gold*: tratamento e ambiente geológico. / Cassandra Terra Barbosa. -- São Paulo, 2012.

133 p. : il.

Dissertação (Mestrado) : IGc/USP

Orient.: Schultz-Guttler, Rainer Aloys

1. Quartzo 2. Gemologia I. Título

Dedico este trabalho a todos aqueles
que respeitam e amam os minerais, e
que estão sempre aprendendo e
ensinando o que gostam.

AGRADECIMENTOS

O meu eterno agradecimento é para aqueles que contribuíram de todas as maneiras para o amadurecimento de novas ideias e para os dias de dedicação até a concretização deste trabalho. Em especial agradeço:

À Grande Força que está manifestada em tudo e em todos e que de alguma forma fez com que tudo acontecesse na mais perfeita ordem;

Ao Prof. Dr. Rainer A. S. Güttler pela oportunidade de me ensinar o caminho e a importância do mundo das gemas;

Aos meus pais Nicole e Jerônimo Barbosa por serem os alicerces para esta caminhada de conhecimento e dedicação;

Aos meus irmãos Sarah, Rafael e Ricardo e sobrinha Ágatha por me ensinarem que a vida não precisa ser séria demais;

Ao Prof. Dr. Daniel Atencio pelo apoio e pelas boas conversas;

Ao Prof. Dr. César Tadeu Spadella pelos conselhos e auxílio neste trabalho;

À Capes pelo apoio financeiro;

À Pró-Vida e aos meus grandes e eternos Amigos: Homens de boa vontade pela busca do mesmo Objetivo.

Obrigada!

“A mente que se abre para uma nova ideia, nunca mais
volta ao seu tamanho original.”

Albert Einstein

RESUMO

BARBOSA, C. T. **A origem do quartzo *green gold*: tratamento e ambiente geológico**. 2012. 132 pp. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

O quartzo hialino quando tratado com irradiação gama, seguida ou não de tratamento térmico, pode desenvolver diversos matizes de verde, amarelo e marrom. Estas cores causam um acréscimo no seu valor comercial e as variedades coloridas são frequentemente lapidadas e usadas como gemas, porém, o resultado dependerá de sua composição química e do seu ambiente de formação. Alguns matizes obtidos através desse tratamento não são encontrados na natureza, como é o caso da tonalidade amarelo-esverdeada, e quando o quartzo hialino desenvolve esta cor é conhecido como *green gold*. Este estudo tem como principal objetivo analisar a formação do matiz amarelo-esverdeado desenvolvido por cristais de quartzo hialinos após irradiação e tratamento térmico, assim como correlacionar as cores obtidas com o ambiente de formação e prováveis elementos químicos responsáveis pela cor. Para isto foram utilizadas 97 amostras de quartzo, sendo 93 de quartzo *green gold* e 4 de quartzo morion natural, provenientes de pegmatitos de Santana do Araguaia (PA) e de veios hidrotermais próximos a Joaquim Felício (MG), respectivamente. Os cristais de quartzo *green gold* foram divididos em 17 grupos e as amostras de quartzo morion constituíram somente 1 grupo, sendo o critério de separação as diferentes tonalidades. Uma amostra de cada lote foi mantida original para ser utilizada como padrão e posteriormente comparada às cores obtidas. Todos os grupos de Santana do Araguaia - PA foram aquecidos a 330°C para perderem a cor e serem novamente tratados. A partir desta etapa, estes lotes foram irradiados com 330kGy utilizando uma fonte de Co⁶⁰ e depois aquecidos a uma temperatura que variou de 217°C à 330°C. O grupo de quartzo morion de Joaquim Felício - MG foi apenas aquecido nas mesmas condições de temperatura. As cores desenvolvidas após o tratamento foram classificadas visualmente pelo método CMYK e analisadas através da espectroscopia no visível, assim, estes dados foram comparados às cores das amostras padrão. Todos os grupos provenientes dos pegmatitos de Santana do Araguaia - PA não desenvolveram a coloração inicial, tendo se tornados amarelados e amarronzados. Somente uma amostra deste lote de quartzo desenvolveu uma peculiar coloração verde após o re-tratamento. Os cristais de Joaquim Felício - MG, quando aquecidos, tornaram-se marrom-acinzentados. Os resultados deste

estudo sugerem que a tonalidade de cor obtida no processo de produção do quartzo *green gold* está intimamente relacionada ao número de vezes que as amostras de quartzo são tratadas, à dose de irradiação gama e temperaturas utilizadas, à origem do mineral e a sua composição química.

PALAVRAS-CHAVE: QUARTZO, IRRADIAÇÃO, GEMOLOGIA, COR.

ABSTRACT

BARBOSA, C. T. The origin of green gold quartz: treatment and geological environment. 2012.132 pp. Dissertation (master) - Institute of Geosciences, University of São Paulo, São Paulo, 2012.

The hyaline quartz when treated with gamma irradiation, whether followed by heat treatment or not, can develop various hues of green, yellow and brown. These colors cause an increase in the commercial value of the quartz and colored varieties are often cut and used as gems, however, the result depends on its chemical composition and its geological environment. Some hues obtained through this treatment are not found in nature, as is the case of greenish-yellow hue; when the hyaline quartz develops this color it is known as "green gold". This study has as its main objective to analyze the formation of yellow-greenish hues developed by hyaline quartz crystals after irradiation and heat treatment, as well as to correlate the colors obtained from the geological environment and the chemical elements responsible for color. For this, 97 quartz samples were used, 93 of which were "green gold" quartz and 4 natural morion quartz, from pegmatites of Santana do Araguaia (PA) and hydrothermal veins near the Joaquim Felício (MG), respectively. The "green gold" quartz crystals were divided into 17 groups and the morion quartz samples were only 1 group, the criteria for separating the groups being the different hues. A sample from each group was kept original to be used as a standard, and later compared to the colors obtained. All groups of Santana do Araguaia - PA were heated to 330° C to lose color and be re-treated. After that, these lots were irradiated with 330kGy using a source of Co-60 and then heated to a temperature that ranged from 217° C to 330° C. The morion quartz group of Joaquim Felício - MG was only heated under the same conditions of temperature. The colors developed after the treatment were visually classified by CMYK method and analyzed through visible spectroscopy. The data obtained have been compared to the colors of the standard samples. None of the groups from the pegmatites of Santana do Araguaia - PA developed the original color, only yellowish and brownish hues. Only one sample developed a peculiar green color after the re-treatment. The crystals of Joaquim Felício-MG, when heated, became grayish-brown. The results of this study suggest that the colors obtained in the process of production of the "green gold" quartz are related to the number of times that the quartz samples are treated, the dose of gamma irradiation and temperatures used, the origin of the mineral, and its chemical composition.

KEYWORDS: QUARTZ, IRRADIATION, GEMOLOGY, COLOR.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS	2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
4. BASES TÉCNICAS NECESSÁRIAS PARA O ESTUDO	6
4.1. Propriedades estruturais e cristaloquímicas do quartzo.....	6
4.2. Quartzo Alfa.....	9
4.3. Teoria e Métodos de Classificação das Cores.....	11
4.3.1. Sistema Munsell	12
4.3.2. Teoria tricromática: modelo RGB e CMYK	13
4.3.3. Sistema CIE.....	14
4.3.4. Espectrofotometria	17
4.4. Impurezas e Defeitos cristalinos	17
4.5. Defeitos cristalinos do Quartzo.....	19
4.5.1. Defeitos cristalinos associados ao alumínio	19
4.5.1.1. Centro $[AlSi_3O_4/M^{+}]^0$	20
4.5.1.2. Centro $[AlSi_3O_4/h^{+}]^0$	21
4.5.1.3. Centro $[AlSi_3O_4/H^{+}]^0$	23
4.5.2. Defeitos cristalinos associados ao hidrogênio	24
4.6. Caracterização geológica regional.....	27
4.6.1. Geologia regional de Santana do Araguaia (PA) e Joaquim Felício (MG)	27
4.7. Gênese dos depósitos de quartzo hidrotermal.....	31
4.8. Gênese dos depósitos de quartzo pegmatítico	33
4.8.1. Pegmatitos homogêneos ou simples.....	35
4.8.2. Pegmatitos mistos.....	35
4.8.3. Pegmatitos heterogêneos ou complexos	35
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
5.1. Descrição das amostras adquiridas para estudo	37
5.2. Ensaio de irradiação com raios gama.....	40
5.3. Ensaio de aquecimento.....	42

5.4.	Método utilizado para classificação das cores.....	44
5.5.	Espectroscopia no visível (VIS)	45
6.	DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO.....	47
6.1.	Preparação das amostras antes do tratamento: separação, classificação e aquecimento	49
6.1.1.	Santana do Araguaia – Lote S.A	49
6.1.2.	Joaquim Felício – Lote J.F	50
6.2.	Irradiação com raios gama	50
6.3.	Tratamento térmico.....	50
6.3.1.	Santana do Araguaia – Lote S.A	50
6.3.2.	Joaquim Felício – Lote J.F	51
6.4.	Classificação das cores resultantes e espectroscopia VIS.....	52
6.4.1.	Santana do Araguaia – Lote S.A	52
6.4.2.	Joaquim Feliciano – Lote J.F	52
7.	RESULTADOS OBTIDOS.....	52
7.1.	Lote S.A - Santana do Araguaia (PA)	52
7.1.1.	Amostras Padrão	52
7.1.2.	Grupo 1 – Análise da cor em diferentes temperaturas e tempos de exposição.....	56
7.1.3.	Grupo 2 – Análise da cor em diferentes temperaturas e tempos de exposição.....	59
7.1.4.	Grupo 3 – Análise da cor em diferentes temperaturas e tempos de exposição.....	61
7.1.5.	Grupo 4 – Análise da cor em diferentes temperaturas e tempos de exposição.....	63
7.1.6.	Grupo 5 – Análise da cor em diferentes temperaturas e tempos de exposição.....	65
7.1.7.	Grupo 6 – Análise da cor em diferentes temperaturas e tempos de exposição.....	67
7.1.8.	Grupo 7 – Análise da cor em diferentes temperaturas e tempos de exposição.....	69
7.1.9.	Grupo 8 – Análise da cor em diferentes temperaturas e tempos de exposição.....	72
7.1.10.	Grupo 9 – Análise da cor em diferentes temperaturas e tempos de exposição.....	74
7.1.11.	Grupo 10 – Análise da cor em diferentes temperaturas e tempos de exposição.....	75
7.1.12.	Grupo 11 – Análise da cor em diferentes temperaturas e tempos de exposição.....	77
7.1.13.	Grupo 12 – Análise da cor em diferentes temperaturas e tempos de exposição.....	80
7.1.14.	Grupo 13 – Análise da cor em diferentes temperaturas e tempos de exposição.....	83
7.1.15.	Grupo 14 – Análise da cor em diferentes temperaturas e tempos de exposição.....	84
7.1.16.	Grupo 15 – Análise da cor em diferentes temperaturas e tempos de exposição.....	86
7.1.17.	Grupo 16 – Análise da cor em diferentes temperaturas e tempos de exposição.....	87
7.1.18.	Grupo 17 – Análise da cor em diferentes temperaturas e tempos de exposição.....	88
7.2.	Lote J.F – Joaquim Felício (MG)	90

7.2.1. Grupo JF – Análise da cor em diferentes tempos de exposição	90
8. DISCUSSÕES.....	93
9. CONCLUSÕES.....	104
10. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	106
11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – A - Grupo SiO_4 com quatro átomos de oxigênio (vermelho) que se ligam a um átomo de sílica (branco) formando um tetraedro. B – Tetraedros interligados formando uma forte estrutura.....	6
Figura 2 - Diagrama de fases dos polimorfos da sílica.....	7
Figura 3 – Estrutura da sílica mostrada em “a” sofre transformações para as formas “b”, “c” e “d”	8
Figura 4 – Projeção da morfologia bipiramidal do cristal de quartzo	9
Figura 5 – A figura da esquerda mostra a estrutura ideal do cristal de quartzo vista pelo eixo “a”. A imagem da direita mostra um corte transversal deste mineral exibindo um padrão hexagonal e os canais ao longo do eixo “c”.	10
Figura 6 – Detalhe dos canais octaédricos e tetraédricos formados paralelos ao eixo “c”, por onde há o deslocamento de impurezas.	10
Figura 7 – Espectro eletromagnético.....	11
Figura 8 – Sistema de cores de Munsell.....	12
Figura 9 – Comparação entre os sistemas RGB e CMYK.	13
Figura 10 – Curvas de sensibilidade espectral do observador padrão de acordo com as funções derivadas dos parâmetros X, Y e Z.....	14
Figura 11 - Diagrama de cromaticidade X, Y, Z do CIE, 1931.....	16
Figura 12 – Classificação dos estados de impurezas do quartzo natural.....	17
Figura 13 – Sistema de substituições de elementos químicos e incorporação de água na estrutura do quartzo.	18
Figura 14 – Representação esquemática do centro $[\text{AlSiO}_4/\text{M}^+]^0$	20

Figura 15 – Representação esquemática do centro $[AlSiO_4/h^+]^0$	22
Figura 16- Representação esquemática do centro $[AlSiO_4/H^+]^0$	23
Figura 17 – Intensidade da TL antes (linha clara) a após (linha preta) a irradiação (50mGy) (a); aumento das absorções em 470nm e 620nm em função da dose de irradiação (b).....	26
Figura 18 – Espectro no infravermelho do quartzo natural medido antes e depois da irradiação	26
Figura 19 – Mapa geológico dos domínios Rio Maria (DRM), Santana do Araguaia (DSA) e Cinturão Araguaia (CAR).....	29
Figura 19 (continuação).....	30
Figura 20 - Mapa geológico da Serra do Espinhaço Meridional (SdEM)	31
Figura 21 – Gráfico de solubilidade do quartzo em água pura com gradiente geotermobárico de 35°C e 300 bar/km.	33
Figura 22 - Classificação dos pegmatitos de acordo com a paragênese mineral e os aspectos texturais	34
Figura 23 - Estrutura interna de pegmatitos zonados, esquematizados em secções horizontais	36
Figura 24 – Representação esquemática da estrutura zonada do pegmatito heterogêneo, com destaque para as quatro zonas: borda (1), mural (2), intermediária (3) e núcleo (4).....	36
Figura 25 - Mapa de localização com os locais de procedência das amostras de cristais de quartzo.	38
Figura 26 – Amostras de quartzo <i>green gold</i> com diferentes tonalidades provenientes de Santana do Araguaia – PA.....	39
Figura 27 – Lote de quartzo morion proveniente de Joaquim Feliciano (MG).....	39
Figura 28 – Cristal de quartzo irradiado naturalmente (Joaquim Felício).....	39
Figura 29 - Diferenças entre as distâncias penetradas num meio-material por raios gama e partículas alfa e beta	40
Figura 30 – Irradiador por Co^{60} do INPEN.	41
Figura 31 – Cesto de aço onde foram colocadas as amostras, e então submersas junto às canetas de cobalto-60.....	41
Figura 32 – Forno <i>Rinnai Pratic</i> utilizado no aquecimento das amostras.	42
Figura 33 – Curva de calibração: T (termostato) X T real (termômetro).	43
Figura 34 - Livro Type and Color 2 (EMERY, 1994).....	44
Figura 35 – Sobreposição de camadas de cores para criar uma mistura da cor	44

Figura 36 – Espectroscópio <i>GL Gem Spectrometer</i>	46
Figura 37 – Funcionamento interno do espectrômetro de grade <i>GL Gem Spectrometer</i>	46
Figura 38 – Fluxograma dos ensaios de tratamento realizados nas amostras de quartzo de Santana do Araguaia e Joaquim Felício.	48
Figura 39 – Amostra padrão ilustrando as cores representativas, separadas em função da intensidade e tonalidade de cor, em dezessete grupos.	49
Figura 40 – Amostras provenientes de Joaquim Felício (MG).	50
Figura 41 – Variação de M, Y e K nas amostras padrão de <i>green gold</i> provenientes de Santana do Araguaia.	53
Figura 42 - Espectro VIS das amostras padrão dos grupos 1 ao 11 de Santana do Araguaia. .	55
Figura 43 - Espectro VIS das amostras padrão dos grupos 12 ao 17 de Santana do Araguaia.	55
Figura 44 – Variação da cor do grupo 1 em diferentes temperaturas e tempos de exposição..	57
Figura 45 - Espectro VIS das amostras do grupo 1 antes e após o tratamento de irradiação e aquecimento.....	59
Figura 46 – Variação da cor do grupo 2 em diferentes temperaturas e tempo de exposição ...	60
Figura 47 – Variação da cor do grupo 3 em diferentes temperaturas e tempo de exposição. ...	61
Figura 48 - Espectro VIS das amostras do grupo 3 antes e após o tratamento de irradiação e aquecimento.....	62
Figura 49 – Variação da cor do grupo 4 em diferentes temperaturas e tempo de exposição ...	64
Figura 50 – Variação da cor do grupo 5 em diferentes temperaturas e tempo de exposição ...	66
Figura 51 – Variação da cor do grupo 6 em diferentes temperaturas e tempo de exposição..	69
Figura 52 – Variação da cor do grupo 7 em diferentes temperaturas e tempo de exposição. ...	71
Figura 53 - Espectro VIS das amostras do grupo 7 antes e após o tratamento de irradiação e aquecimento.....	72
Figura 54 – Variação da cor do grupo 8 em diferentes temperaturas e tempo de exposição ...	73
Figura 55 – Variação da cor do grupo 9 em diferentes temperaturas e tempo de exposição. ...	75
Figura 56 – Variação da cor do grupo 10 em diferentes temperaturas e tempo de exposição. .	76
Figura 57 – Variação da cor do grupo 11 em diferentes temperaturas e tempo de exposição..	78
Figura 58 - Espectro VIS das amostras do grupo 11 antes e após o tratamento de irradiação e aquecimento.....	79
Figura 59 – Variação da cor do grupo 12 em diferentes temperaturas e tempo de exposição. .	81
Figura 60 – Espectro de absorção no visível da amostra do grupo 12 que resultou em um matiz esverdeado.	82

Figura 61 – Espectro de absorção no visível das amostras somente irradiada do grupo 12.....	82
Figura 62 – Variação da cor do grupo 13 em diferentes temperaturas e tempo de exposição. 84	
Figura 63 – Variação da cor do grupo 14 em diferentes temperaturas e tempo de exposição. 85	
Figura 64 – Variação da cor do grupo 15 em diferentes temperaturas e tempo de exposição .86	
Figura 65 – Variação da cor do grupo 16 em diferentes temperaturas e tempo de exposição .88	
Figura 66 – Variação da cor do grupo 17 em diferentes temperaturas e tempo de exposição .89	
Figura 67 - Espectro VIS das amostras do grupo 17 antes e após o tratamento de irradiação e aquecimento.....	90
Figura 68 – Variação da cor das amostras provenientes de Joaquim Felício (MG).....	91
Figura 69 - Espectro VIS da amostra irradiada naturalmente proveniente de Joaquim Felício (MG).	92
Figura 70 - Espectro VIS das amostras aquecidas provenientes de Joaquim Felício (MG).....	93
Figura 71 – Representação esquemática da estrutura do quartzo	94
Figura 72 – Espectro de absorção óptica do quartzo esfumado causado pelo alumínio substitucional.....	95
Figura 73 – Transições eletrônicas esperadas para os defeitos $[AlSiO_4]^-$ e $[AlSiO_4/h^+]^0$	97
Figura 74 – Espectro de absorção óptica do mineral <i>green gold</i>	100
Figura 75 – Quartzo <i>green gold</i> de boa qualidade gemológica bruto e lapidado.....	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Temperaturas registradas no forno <i>Rinnai Pratic</i> e seus valores reais resultantes no termômetro.	43
Tabela 2 – Temperaturas, tempo de aquecimento e quantidade de amostras por grupo.	51
Tabela 3 – Classificação das cores pelo sistema CMYK das amostras padrão (AM) provenientes de Santana do Araguaia (PA).....	53
Tabela 4 – Conteúdo de Al, Li, Na , K e “broad OH band” (N/106Si) contido em amostras de quartzo natural classificados pelo grau de escurecimento DD (cm-1) (Fonte: modificado de GUZZO et al.,1997).....	102

1. INTRODUÇÃO

A mineralogia é um ramo da geologia que estuda as propriedades físicas e químicas dos minerais. Inclui também o estudo dos materiais gemológicos, minerais que apresentam simultaneamente diversas características, tais como: cor, pureza, brilho e raridade. O Brasil possui uma das maiores e mais ricas províncias gemológicas do mundo, no entanto, o universo das gemas ainda é pouco estudado e precariamente conhecido cientificamente.

Diversas técnicas de tratamento dos materiais gemológicos têm sido descritas e desenvolvidas durante séculos. Há muito, a literatura antiga também já fazia menções sobre técnicas de tratamento dos minerais visando à melhora ou mudança da sua cor. O quartzo é um dos minerais mais abundantes no Brasil, sendo de baixo preço e fácil tratamento. Em vista disso, o tratamento com irradiação e aquecimento é usado rotineiramente para a alteração da cor deste mineral. Porém, nem todo quartzo natural irá responder igualmente ao tratamento, pois os resultados dependerão da composição química de cada amostra (AOKI, 2004 e NUNES, 2005).

A cor resultante do quartzo está relacionada à formação e destruição de centros de cor contidos no cristal. Elementos como lítio, sódio, ferro, hidrogênio e, principalmente, o alumínio aparecem como impurezas no quartzo incolor. Durante o processo de irradiação (natural ou induzida) centros de cor são formados e associações entre esses elementos são criadas. Quando o material é aquecido se inicia a destruição destes centros, e consequentemente, a cor desaparece.

Este trabalho pesquisa a formação da tonalidade amarelo-esverdeada desenvolvida em alguns cristais de quartzo hialinos após processos de irradiação e aquecimento. Quando o mineral quartzo desenvolve este matiz é denominado *green gold*. O estudo teve o intuito de estabelecer o papel da irradiação e das temperaturas utilizadas, assim como a interferência de alguns elementos químicos na coloração resultante.

A utilização destes métodos de tratamento do quartzo, visando a sua mudança de coloração para esta variedade, porém, ainda é um tema pouco estudado na literatura. Assim, a aplicação do tratamento, como também o conhecimento dos elementos envolvidos neste

processo, possibilita o melhor esclarecimento das razões pelas quais alguns cristais de quartzo desenvolvem a cor esperada e outros não. Acresce-se a isto, que a cor gerada em cristais de quartzo previamente incolores, mesmo aqueles que não existem na natureza (como é o caso do *green gold*), agrega valor comercial ao material tratado, valorizando-o no mercado nacional e internacional.

Pelo fato, porém, de as amostras de quartzo terem sido adquiridas de terceiros, não foi possível assegurar, com total confiabilidade, o local onde os cristais deste mineral foram formados. Por isto, este trabalho prioriza a técnica de tratamento relativa à composição do mineral, sendo a geologia aqui apresentada somente em âmbito regional. Também se pretendia submeter as amostras gemológicas adquiridas às rotinas analíticas, todavia, devido a problemas técnicos este objetivo não foi alcançado. Esperamos, porém, com o estudo ora apresentado, estabelecer o papel da irradiação e das temperaturas utilizadas, bem como os prováveis elementos químicos com base na literatura disponível, no processo de produção da coloração do quartzo *green gold*.

2. OBJETIVOS

Os principais objetivos deste trabalho são:

- Entender o comportamento de amostras de quartzo diante do tratamento realizado em laboratório;
- Analisar a formação do matiz amarelo-esverdeado em cristais de quartzos hialinos após tratamento;
- Correlacionar as bandas de absorção no visível aos prováveis elementos químicos presentes na estrutura;
- Estabelecer uma relação entre o ambiente de formação e as cores resultantes nas amostras;
- Examinar se o tratamento aplicado em amostras de quartzo que já foram tratadas poderá comprometer as novas cores obtidas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A influência das impurezas e dos defeitos encontrados nos cristais de quartzo tem sido estudada por diversos autores, haja vista a importância destas variáveis no surgimento ou ausência de cor deste mineral (O'BRIEN, 1955; LEHMANN, 1966 e 1975; NASSAU, 1978 e 2001; GUZZO, 1992; ROSSMAN, 1994). O monitoramento desses defeitos tem sido realizado por diversas técnicas espectroscópicas, as quais fornecem dados físico-químicos do quartzo utilizando as propriedades de transmissão, absorção ou reflexão da energia radiante incidente na amostra.

Os métodos espectroscópicos mais empregados incluem a espectroscopia de infravermelho, visível e/ou ultravioleta, a espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) - a qual detecta espécies contendo elétrons desemparelhados (espécies paramagnéticas) -, os ensaios de irradiação utilizando Co^{60} e o tratamento térmico.

O'BRIEN (1955) estudou o centro de cor $[\text{AlSiO}_4/\text{h}^+]^0$ formado quando o quartzo é exposto à irradiação ionizante, o qual é responsável pela coloração fumê. Ele observou que o desemparelhamento eletrônico causado na estrutura deste mineral, após a irradiação, gera uma intensa banda de absorção na região visível do espectro eletromagnético. GRIFFITHS et al. (1955) verificaram que a intensidade das linhas nos espectros de EPR é proporcional à coloração fumê produzida pela radiação ionizante.

KATS (1962) realizou diversos estudos, tanto com o quartzo natural, como sintético, tendo analisado diversas bandas de absorção na região espectral no infravermelho (3600 cm^{-1} a 3200 cm^{-1}). Estas bandas foram relacionadas, entre outros defeitos, ao centro $[\text{AlSiO}_4/\text{H}^+]^0$.

MARKES e HALLIBURTON (1979) e HALLIBURTON et al. (1981) estudaram as condições de estabilização do centro de cor $[\text{AlSiO}_4/\text{h}^+]^0$ no quartzo sintético irradiado. Verificou-se que, durante a irradiação, centros de cores $[\text{AlSiO}_4/\text{M}^+]^0$ são destruídos e outros $[\text{AlSiO}_4/\text{h}^+]^0$ e $[\text{AlSiO}_4/\text{H}^+]^0$ são formados. O centro de cor $[\text{AlSiO}_4/\text{h}^+]^0$ também foi monitorado, através da EPR em baixas temperaturas, nos trabalhos de BAHADUR & PARSHAD (1985).

Destacam-se também os trabalhos de LEHMANN (1966 e 1975) que estudou os centros de cor nas ametistas e a incorporação do Co na estrutura do quartzo (LEHMANN,

1969). Ele investigou os centros de cores relacionados ao ferro, envolvidos no surgimento da cor amarela no mineral (LEHMANN, 1971). Trabalhos importantes também foram realizados por NASSAU (1978, 2001), que estudou a causa da cor nos diversos minerais. Em outro estudo, NASSAU (1994) elucidou diversos tipos de tratamento das gemas, inclusive os mecanismos de irradiação e aquecimento do quartzo natural.

IWASAKI et al. (1989, 1990, 1991) e PASQUALI (1992) classificaram os graus de impurezas na estrutura cristalina do quartzo e fizeram diversos estudos sobre os centros de cores relacionados ao alumínio substitucional. GUZZO (1992) também estudou as impurezas estruturais e os defeitos cristalinos relacionados ao Al e OH no quartzo natural.

ROSSMAN (1994) relacionou os principais defeitos causadores de cores nas diversas variedades de quartzo utilizando os seus espectros eletromagnéticos na região ultravioleta - visível. GUZZO et al. (1997) estudaram a relação existente entre os centros de cores do alumínio substitucional e a irradiação gama, relacionados ao quartzo fumê. MONTEIRO (2001) investigou a origem da cor em ametistas quando tratadas com irradiação de aquecimento.

LAMEIRAS e NUNES (2004) investigaram a relação entre a dose de radiação, aplicada no quartzo incolor, com a temperatura inicial da termoluminescência (emissão de luz resultante do aquecimento de alguns minerais em temperaturas situadas entre 50° e 475°C), tendo observado que a dose de irradiação e a temperatura são linearmente dependentes, e que doses abaixo de 60kGy, em geral, não proporcionam cores com valor comercial.

Um dos poucos trabalhos que investigou o surgimento da cor amarelo-esverdeada em quartzos incolores foi NUNES (2005). Em seu trabalho ele utilizou técnicas de espectroscopia no infravermelho e ultravioleta-visível, e também a absorção e emissão atômica, juntamente com análises por ativação neutrônica e ressonância paramagnética eletrônica. O objetivo foi caracterizar e estudar impurezas e defeitos nas amostras de quartzo de São José da Safira – MG. Ele concluiu que para o quartzo adquirir as cores desejadas, é necessário que haja defeitos $[Al_{Si}O_4]^-$, e um íon de mobilidade média, como o Li^+ , deve proporcionar a melhor condição para a existência desses defeitos após o aquecimento. Foi encontrado um teor de 46 ppm de Li (medido através da espectroscopia de absorção atômica - AAS) no quartzo de São José da Safira.

LAMEIRAS et al. (2006) apresentaram um teste realizado em cristais de quartzo incolor, utilizando o espectrofotômetro infravermelho portátil. O estudo teve a finalidade de conhecer o potencial de desenvolvimento de cor neste mineral, tendo concluído que a cor resultante no quartzo é proporcional ao fator Li (medida quantitativa da qualidade de um lote de quartzo incolor) na amostra. BARBOSA (2009) realizou testes em cristais de quartzo incolor, de origem hidrotermal e pegmatítica, e observou que os últimos, após o tratamento com irradiação e aquecimento, desenvolveram as melhores cores.

HENN e GÜTTLER (2009) destacaram o Brasil como um dos mais importantes produtores de quartzo gemológico do mundo, tendo descrito sobre os quartzos coloridos tratados. Particularmente sobre a variedade *green gold* ou *lemon quartz* os autores concluíram que a cor é resultante da presença de AlO_4 e FeO_4 e Li, e que os cristais, inicialmente incolores, são provenientes de pegmatitos.

SOUZA et al. (2010) pesquisaram a resposta da termoluminescência (TL) do quartzo natural irradiado, em função de defeitos relacionados ao alumínio e à hidroxila. Concluíram que altas doses de irradiação e tratamento térmico influenciam na resposta da TL e que o Li desempenha um papel importante na cor, porém, esta atuação não pode ser claramente registrada pela TL.

DRUMMOND et al. (2010) investigaram a formação da cor do quartzo, proveniente de ambientes hidrotermal e pegmatítico, através de ensaios utilizando a espectroscopia de absorção na região do infravermelho, por transformada de Fourier (FTIR), e a irradiação gama, seguida ou não, de tratamento térmico. Verificaram que a ametista e a prasiolita são produzidas de quartzo originário de ambiente hidrotermal, enquanto as variedades gemológicas raras, tais como: *green gold*, *beer*, *cognac*, *whisky* e *champagne* são produzidas de quartzo de pegmatitos, altamente diferenciados, que contêm minerais de lítio.

IWASAKI et al. (1991) e GUZZO et al. (1997 e 2006) investigaram a formação de centros de cor em cristais de quartzo provenientes de vários estados brasileiros, através de métodos espectroscópicos no infravermelho e de absorção atômica (AAS). Esses autores correlacionaram o escurecimento das amostras de quartzo após a irradiação com a composição química e o ambiente de formação. As amostras que resultaram em um maior grau de escurecimento apresentavam o elemento Li como principal compensador de carga na

substituição do Si pelo Al e provinham de pegmatitos. Já nos cristais de origem hidrotermal a formação de centros de cor relacionados ao Al foi menos efetiva, pois as amostras apresentavam predomínio de OH.

4. BASES TÉCNICAS NECESSÁRIAS PARA O ESTUDO

4.1. Propriedades estruturais e cristaloquímicas do quartzo

O grupo dos tectossilicatos compõe mais da metade da crosta terrestre. É constituído por tetraedros de SiO_4 , dispostos em uma estrutura tridimensional, onde todos os átomos de oxigênio, situados nos vértices de cada átomo de sílica, são compartilhados com os tetraedros vizinhos. Esta disposição atômica resulta em uma estrutura fortemente unida e estável (DANA, 1969). A Figura 1 ilustra a estrutura tridimensional formada.

Figura 1 – A - Grupo SiO_4 com quatro átomos de oxigênio (vermelho) que se ligam a um átomo de sílica (branco) formando um tetraedro. B – Tetraedros interligados formando uma forte estrutura (Fonte: AKHAVAN, 2011).

A estrutura SiO_2 utiliza pelo menos nove diferentes maneiras de compartilhamento dos átomos de oxigênio que compõe os tetraedros. São conhecidos como os nove polimorfos de SiO_2 : quartzo α e β , cristobalita α e β , tridimita α e β , coesita, keatita (sintético) e stishovita (KLEIN, 2002). Cada uma dessas estruturas possui morfologia, dimensão de cela unitária e energia de rede própria; cada uma delas com um campo de estabilidade bem definido sob condições de equilíbrio (Figura 2).

Figura 2 - Diagrama de fases dos polimorfos da sílica. As diferentes cores mostram os campos em que os principais polimorfos são estáveis, cada tipo pode coexistir de maneira metaestável na presença um dos outros (Fonte: AKHAVAN, 2012).

Os polimorfos de SiO₄ podem se transformar uns nos outros, mediante o rompimento das ligações silício-oxigênio, resultando em um completo rearranjo dos átomos na rede cristalina. A lentidão e a elevada energia de ativação dessas reações permitem que fases metaestáveis existam por longos períodos.

O quartzo, a cristobalita e a tridimita possuem polimorfos de baixa e alta temperatura, respectivamente designados por α e β (DEER et al., 1966). A transição α - β se dá apenas por alterações dos ângulos e dos comprimentos das ligações químicas, sem o rompimento delas, ao contrário do que acontece na transformação de um polimorfo para outro. Essas transformações são caracterizadas pela rapidez e pela temperatura fixa em que ocorrem.

A Figura 3 ilustra a transformação entre os polimorfos da sílica. Uma envolvendo o rompimento das ligações e o rearranjo da estrutura (*reconstructive transformation*), e outra a transformação entre os polimorfos de alta e baixa temperatura, chamada de *displacive transformation*, onde há somente o deslocamento de átomos das posições originais.

Figura 3 – Estrutura da sílica mostrada em “a” sofre transformações para as formas “b”, “c” e “d” (modificado de KINGERY, 1976).

As variedades de menor temperatura (α) possuem um menor volume do que a forma de temperatura mais alta (β); portanto, são mais estáveis. Entre as variedades de baixa pressão (quartzo α e β , tridimita α e β e cristobalita α e β), o quartzo α é o mais estável em condições

ambientais normais. A coesita e a stishovita são as variedades de pressão alta e não são estáveis a pressões e temperaturas normais (Figura 2).

4.2. Quartzo Alfa

O quartzo α tem uma simetria trigonal e sua estrutura é semelhante à do quartzo β , mas os tetraedros de SiO_4 são ligeiramente menos simétricos, sendo o polimorfo um tanto mais denso (KLEIN, 2002). Assim, o ajuste interno da passagem da simetria α para β envolve movimentos atômicos pequenos necessitando somente de um pouco de energia. A estrutura geralmente fica intacta e não envolve nenhum rompimento das ligações Si-O ou troca de átomos; sendo um leve deslocamento e um reajuste dos ângulos, entre os íons, necessário (Figura 3).

O quartzo β possui simetria hexagonal e seus tetraedros são agrupados formando hélices hexagonais. Quando resfriado, abaixo de 573°C , sua estrutura expandida colapsa para uma configuração trigonal mais densa, correspondente ao quartzo α .

A unidade estrutural básica do quartzo é um grupo de três tetraedros SiO_4 conectados, resultando numa forma bipiramidal, cuja projeção é diferente ao longo dos eixos “a” e “c” (Figura 4)

Figura 4 – Projeção da morfologia bipiramidal do cristal de quartzo ao longo do eixo “a” e “c” (Fonte: AKHAVAN, 2011).

Analisando a Figura 5 é possível notar que ao longo do eixo “a” a estrutura do cristal de quartzo é densa e compacta, mas se vista ao longo do eixo “c” o arranjo dos átomos forma

um padrão hexagonal com uma densidade de átomos menor ao longo deste eixo. Nesta posição nota-se que a disposição dos tetraedros forma vazios ou lacunas na estrutura, são canais paralelos ao eixo “c” que atravessam todo o cristal.

A Figura 6 ilustra com mais detalhes os canais presentes paralelamente ao eixo “c”, notam-se canais octaédricos maiores e canais tetraédricos menores. Esses canais são suficientemente largos para a passagem de íons pequenos; por isso, impurezas estruturais deslocam-se dentro de sua estrutura ao longo desse eixo. Nos itens 4.4 e 4.5 os defeitos e os tipos de impurezas na estrutura do mineral quartzo são abordados detalhadamente.

Figura 5 – A figura da esquerda mostra a estrutura ideal do cristal de quartzo vista pelo eixo “a”. A imagem da direita mostra um corte transversal deste mineral exibindo um padrão hexagonal e os canais ao longo do eixo “c” (Fonte: AKHAVAN, 2011).

Figura 6 – Detalhe dos canais octaédricos e tetraédricos formados paralelos ao eixo “c”, por onde há o deslocamento de impurezas (Fonte: AKHAVAN, 2011).

4.3. Teoria e Métodos de Classificação das Cores

O olho humano consegue perceber somente uma parte de todo o espectro eletromagnético (Figura 7), correspondente a aproximadamente de 400 a 700 nanômetros (nm, 1 nm = 10 angstroms).

Figura 7 – Espectro eletromagnético. A escala do comprimento de onda está expressa em hertz (Hz), metros (m) e a faixa visível em nanômetros (1 nm = 10 Å) (Fonte: JUNIOR, 2011).

Nesta figura o intervalo da escala do espectro da luz visível é definido em termos de frequência e do comprimento de onda. A frequência é inversamente proporcional ao comprimento de onda, ocorrendo um aumento tanto da frequência como da energia (elétron volts - eV) em direção aos raios gama.

Ao longo dos séculos, artistas, cientistas e filósofos propuseram muitos métodos na tentativa de organizar informações sobre a percepção cromática humana, criando métodos e fórmulas muito complexas para quantificar a cor e representá-las de forma numérica. Algumas das principais teorias, representações gráficas e tridimensionais, e alguns métodos de mensuração da cor utilizados atualmente, são apresentados a seguir.

4.3.1. Sistema Munsell

Albert H. Munsell foi um professor de pintura que criou um dos principais sistemas de análise e referência cromática do nosso século (PEDROSA, 1989). Estabeleceu um sistema com três dimensões da cor e uma escala apropriada para cada uma. Constitui um arranjo tridimensional das cores num espaço cilíndrico de três eixos e que permite especificar uma determinada cor através de três dimensões, constituído de escalas numéricas com três atributos, chamados de matiz *hue* (H), luminosidade *value* (V) e saturação *chroma* (C).

A luminosidade é representada por uma escala de valores de 0 a 10, como eixo vertical; o matiz é representado por seções do círculo em torno do eixo, e a saturação corresponde as distancias que vão dos círculos extremos até o centro. Em vista disto, a classificação de uma cor é feita a partir das combinações do matiz (blue, por exemplo), com uma saturação (que assume um valor inteiro de 0 a X, onde X máximo varia de acordo com a matiz), e a luminosidade (Figura 8).

Figura 8 – Sistema de cores de Munsell. Onde a matiz (hue) é disposta no eixo circular, a saturação da cor (chroma) no eixo radial e a luminosidade (value) no eixo vertical (Fonte: Rus, 2011).

4.3.2. Teoria tricromática: modelo RGB e CMYK

O olho humano possui uma reação fisiológica frente aos estímulos vermelho, verde e azul. Os receptores chamados “cones” reagem a esses comprimentos de ondas específicos: vermelho (R-red), verde (G-green) e azul (B-blue). Essas cores são consideradas primárias, pois cada uma delas pode estimular os cones de forma praticamente independente, proporcionando uma ampla gama de cores.

A mistura óptica dessas cores resulta na síntese aditiva e subtrativa. O modelo de cor RGB é baseado no modelo aditivo de cores, cujo conceito é obter através da mistura das cores primárias (vermelho - R, verde - G e azul - B) as cores secundárias (amarelo, magenta e ciano). Enquanto que o modelo CMYK é um sistema subtrativo, pois funciona pela subtração das cores (Figura 9).

Figura 9 – Comparação entre os sistemas RGB e CMYK (Fonte: DIAS, 2011).

O propósito principal do sistema RGB é a reprodução de cores em dispositivos eletrônicos estando relacionados com a projeção de luz, como monitores de TV e computador, *datashows*, *scanners* e câmeras digitais. Aqui as cores são formadas através da “emissão/adição de luz” gerando pontos luminosos projetados pelo dispositivo de exibição.

Em contraposição, o sistema subtrativo (CMYK) é utilizado para trabalhos gráficos destinados à mídia impressa como revistas, livros, cartazes, etc. Neste caso as cores são formadas através da “absorção/subtração de luz” pelo papel branco em combinação com a intensidade dos pigmentos coloridos adicionados no papel. Outra aplicação do sistema subtrativo é na classificação da cor dos minerais gemológicos, a qual é realizada através do

método de comparação. Este método foi utilizado neste trabalho e o funcionamento do sistema CMYK para a classificação das cores dos minerais gemológicos está detalhado no item 5.4.

4.3.3. Sistema CIE

A CIE (Comissão Internacional de Iluminação) desenvolveu o primeiro espaço de cor definido matematicamente, chamado de espaço de cores CIE XYZ. Os valores de tri-estímulos são designados como X, Y, e Z, e são derivados dos parâmetros do longo, médio e curto comprimento de onda que estimulam os cones dos olhos (RGB - vermelho, verde e azul).

De acordo com o CIE, o conjunto de três cores (RGB) corresponde às seguintes funções: $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, e $\bar{z}(\lambda)$, que são curvas de sensibilidade espectral de três detectores de luz lineares que produzem os valores tri-estímulo X, Y e Z (Figura 10). Os valores tabelados numéricos dessas funções são conhecidos coletivamente como o padrão CIE observador.

Figura 10 – Curvas de sensibilidade espectral do observador padrão de acordo com as funções derivadas dos parâmetros X, Y e Z.

O sistema XYZ de cores primárias da CIE descreve as cores através de três cores primárias virtuais X, Y e Z. Estes padrões não correspondem a estímulos reais de cor, ou seja, não são cores visíveis. Uma cor “C” pode ser representada da seguinte forma:

$$C = x.X + y.Y + z.Z \quad (1)$$

em que X, Y e Z especificam as quantidades das cores primárias padrões necessárias para descrever uma cor espectral. A normalização dessa quantidade em relação à luminância (X+Y+Z) possibilita a caracterização de qualquer cor. As cores desse sistema podem ser expressas como combinações das quantidades normalizadas abaixo:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad (2) \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad (3) \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (4)$$

Nota-se que $x+y+z = 1$, uma vez que x, y e z estão no plano $X+Y+Z=1$. Assim, uma cor pode ser definida apenas pelas quantidades de x e y que, por dependerem apenas do matiz e da saturação, são chamadas de coordenadas de cromaticidade. A descrição completa de uma cor é dada pelas coordenadas de cromaticidade e pelo valor de um dos três estímulos originais, normalmente do Y, que contém a informação da luminância. Essa descrição possibilita a obtenção das quantidades de X e Z com as equações abaixo:

$$X = \frac{x}{y} Y \quad (5) \quad Z = \frac{z}{y} Y \quad (6)$$

Onde $z = 1 - x - y$.

O sistema XYZ é formado por cores imaginárias que são definidas matematicamente. Nesse sistema as combinações de valores negativos e outros problemas relacionados à seleção de um conjunto de primárias reais são eliminados. As coordenadas de cromaticidade x e y permitem representar todas as cores num gráfico bidimensional. O traçado dos valores normalizados de x e y para as cores no espectro visível resulta na curva ilustrada na Figura 11.

Figura 11 - Diagrama de cromaticidade X, Y, Z do CIE, 1931 (Fonte: EBERT, 2011).

O interior e o contorno deste diagrama com forma de ferradura representam todas as cores visíveis. Todas as cores puras do espectro, de acordo com o seu comprimento de onda, estão localizadas na região curva do contorno, correspondente à cor vermelha até a extremidade correspondente à cor violeta. A região interna corresponde a todas as combinações possíveis de cores visíveis.

Enquanto que a linha reta deste contorno (base da ferradura) é chamada de Linha Púrpura ou Linha Magenta, uma vez que ao longo desta linha se encontram as cores púrpuras e magenta saturadas. Estas cores não podem ser definidas por um comprimento de onda dominante e desta forma são denominadas não espectrais. Destaca-se ainda neste diagrama a luz branca padrão, que é definida em um ponto próximo de $x = y = z = 1/3$.

Devido à normalização, o diagrama de cromaticidade não representa os valores de luminância. Por isso, as cores com luminâncias diferentes e cromaticidades iguais são mapeadas no mesmo ponto.

4.3.4. Espectrofotometria

Este método normalmente é usado para classificar a cor das gemas. Baseia-se na absorção e/ou emissão de radiação eletromagnética por muitas moléculas, quando os seus elétrons se movimentam entre os níveis energéticos. Está relacionada à absorção da radiação nos comprimentos de onda entre o ultravioleta e o infravermelho. Neste trabalho esta técnica foi utilizada somente no visível, seu mecanismo de funcionamento e o aparelho usado neste estudo encontram-se detalhados no item 5.5.

4.4. Impurezas e Defeitos cristalinos

O quartzo natural pode conter inclusões sólidas e fluidas, assim como impurezas em diferentes posições na rede cristalina (Figura 12). As primeiras são resíduos sólidos ou líquidos aprisionados pelo mineral durante a sua cristalização, já as impurezas são elementos traços presente na rede cristalina. O arranjo e o deslocamento dessas impurezas dentro da estrutura provocam alterações nas características e propriedades do mineral (GUZZO, 1992).

Figura 12 – Classificação dos estados de impurezas do quartzo natural (IWASAKI ET AL.,1991).

O silício pode ser substituído por Al, Fe, Ti, Ge, Ga, H e P (posição substitucional). Se houver déficit de cargas após a substituição, pode haver uma compensação de carga por

cátions localizados nos canais estruturais paralelos ao eixo “c” (posição intersticial). Estes cátions correspondem principalmente a Li^+ , Na^+ , K^+ e H^+ , embora em alguns casos, outros íons também possam realizar essa compensação.

MÜLLER et al. (2003) classificam essas substituições em: isoeletrônicas, onde o cátion que substitui o Si^{4+} tem a mesma carga que ele, como por exemplo, o Ti^{4+} ; e heteroeletrônicas, que são aquelas onde um cátion de carga diferente do Si^{4+} faz a substituição, como um cátion de Al^{3+} ou Fe^{3+} .

A Figura 13 ilustra esquematicamente a estrutura com estas substituições, indica também a posição das hidroxilas e da molécula de água quando presente neste mineral. Os defeitos estruturais relacionados ao hidrogênio estão detalhados no item 4.6.2.

Figura 13 – Sistema de substituições de elementos químicos e incorporação de água na estrutura do quartzo
(Fonte: MÜLLER et al.,2003).

A seguir, as impurezas presentes na estrutura do quartzo contribuem para o aparecimento de defeitos em sua rede cristalina e, conseqüentemente, esses defeitos relacionam-se diretamente com a cor deste mineral.

4.5. Defeitos cristalinos do Quartzo

O defeito é qualquer posição na estrutura cristalina que represente uma violação na simetria. Desse modo, lacunas causadas por irradiação, impurezas como átomos ou íons em diversas posições, são considerados defeitos.

Os principais defeitos cristalinos presentes no quartzo estão relacionados ao alumínio, ferro, oxigênio e hidrogênio (NUNES, 2008), e cada um, dependendo da posição e do íon que realiza a compensação de carga, proporcionará uma cor específica.

Segundo ROSSMAN (1994), o ferro está relacionado à cor do citrino natural, citrino derivado da queima da ametista, citrino sintético, ametista natural e sintética e quartzo verde (prasiolita e *blueberry*). Já o oxigênio não possui influência significativa na formação da cor para o quartzo.

Para este trabalho os defeitos cristalinos associados ao alumínio e ao hidrogênio possuem uma relevância maior. Pois o defeito causado pelo alumínio tem influência sobre as cores do quartzo esfumado (morion e/ou fumê), do citrino produzido por irradiação e, principalmente, do quartzo *green gold*. Já o hidrogênio impede a formação da cor.

Estes dois principais defeitos estão descritos a seguir.

4.5.1. Defeitos cristalinos associados ao alumínio

O quartzo natural ou artificial quase sempre possui um pequeno teor de alumínio, em geral abaixo de 100 ppm (NUNES, 2008). Esses átomos de alumínio, como mencionado no item 4.4, podem ocupar a posição do silício na rede cristalina (Al_{Si}) ou uma posição intersticial (Al_i).

O escurecimento da coloração devido à irradiação e a análise de impurezas sugerem que o alumínio existe nos dois tipos, tanto substitucional como intersticial (IWASAKI & IWASAKI, 1993). Segundo este autor o defeito causado pelo Al intersticial ainda não é bem elucidado. Assim, iremos abordar somente o Al_{Si} pois o Al_i não causa cor no quartzo, de acordo com COHEN (1960).

Pelo fato de o alumínio possuir valência 3^+ e substituir o silício (4^+), o íon de alumínio precisa de um elemento que compense a carga para manter o equilíbrio da estrutura. Essa compensação é realizada por um íon $+1$ (AOKI, 2004). Os íons H^+ , Li^+ , Na^+ ou as vacâncias (h) são exemplos de efetivos compensadores de carga (GUZZO, 1992).

Quando essa carga é compensada formam-se nos quartzos os chamados centros de impurezas, que no caso, utilizando a notação primeiramente proposta por WEIL (1984), são: H^+ (centro $[Al_{Si}O_4/H^+]^0$), Li^+ (centro $[Al_{Si}O_4/Li^+]^0$), Na^+ (centro $[Al_{Si}O_4/Na^+]^0$), K^+ (centro $[Al_{Si}O_4/K^+]^0$), h^+ (centro $[Al_{Si}O_4/h^+]^0$).

Todos estes centros serão explicados separadamente a seguir.

4.5.1.1. Centro $[Al_{Si}O_4/M^+]^0$

Neste centro, o M^+ corresponde a um íon alcalino monovalente representado, principalmente, pelo Na, K e Li. São formados quando um íon alcalino ocupa um sítio intersticial próximo ao alumínio substitucional (Figura 14). Não possuem bandas de absorção no infravermelho e não são paramagnéticos (GUZZO, 1992).

Figura 14 – Representação esquemática do centro $[Al_{Si}O_4/M^+]^0$ (Fonte: HALLIBURTON et al., 1981).

A destruição desses defeitos só é possível quando há energia térmica suficiente para o deslocamento dos íons alcalinos (HALLIBURTON et al., 1981).

Foi estabelecida uma relação linear das impurezas de lítio com o alumínio substitucional, tanto em quartzo sintéticos como nos naturais (JOHNSON et al., 1990; IWASAKI et al., 1991; IWASAKI e IWASAKI, 1993). Estes trabalhos sugerem que o lítio intersticial possui uma facilidade em se combinar com o alumínio, formando centros $[Al_{Si}O_4/Li^+]^0$.

Estudos feitos por GUZZO et al. (1997) demonstraram que centros $[Al_{Si}O_4/OH^+]^0$ são mais estáveis do que os centros $[Al_{Si}O_4/Li^+]^0$ e $[Al_{Si}O_4/Na^+]^0$. Os íons de hidrogênio são mais facilmente incorporados nos sítios intersticiais do que os íons Li e Na. No entanto, a malha do quartzo é menos distorcida pela formação dos centros $[Al_{Si}O_4/Li^+]^0$, ao contrário dos outros dois.

O Na e o K normalmente são introduzidos na estrutura com maior facilidade quando impurezas de H_2O estão presentes, ao contrário, quando é o alumínio (CHERNOV & KUZNETSOV, 1970). De acordo com GUZZO et al. (1993), os centros $[Al_{Si}O_4/OH^+]^0$ são dominantes em quartzo de origem hidrotermal e centros $[Al_{Si}O_4/Li^+]^0$ são mais comuns nos de origem pegmatíticas.

Eles dependem da temperatura de crescimento; cristais de origem ígnea (maior concentração de $[Al_{Si}O_4/Li^+]^0$) escurecem mais do que os de origem hidrotermal (maior concentração de $[Al_{Si}O_4/OH^+]^0$) e necessitam de baixas doses para escurecer, ao contrário dos de baixa temperatura (HAYASE, 1961; RITTER & DENNEN, 1964).

O centro $[Al_{Si}O_4/M^+]^0$ está presente no mineral quartzo antes do tratamento, e não absorve a luz, pois mantém o equilíbrio da estrutura; assim o mineral é incolor. Quando submetido aos processos de irradiação este centro é destruído e centros $[Al_{Si}O_4/h^+]^0$ $[Al_{Si}O_4/H^+]^0$ são formados (MARKES & HALLIBURTON, 1979; HALLIBURTON et al., 1981).

4.5.1.2. Centro $[Al_{Si}O_4/h^+]^0$

É formado quando o quartzo é exposto à irradiação ionizante, pois a irradiação retira um elétron do oxigênio mais próximo ao Al_{Si} , resultando em um elétron desemparelhado

nesse átomo de oxigênio (O'BRIEN, 1955) (Figura 15). A retirada desse elétron causa uma vacância ou “buraco” no orbital dos átomos, que é chamado de centro de cor.

A luz é absorvida pelo O^- , ou seja, a falta de um elétron nas nuvens eletrônicas do oxigênio referenciados como um defeito $[Al_{Si}O_4/h^+]^0$, permite aos elétrons remanescentes realizar várias transições eletrônicas, absorvendo luz em todo o espectro visível (LAMEIRAS & NUNES, 2004). Este grupo absorvendo a luz produz o escurecimento do quartzo.

Figura 15 – Representação esquemática do centro $[Al_{Si}O_4/h^+]^0$ (Fonte: HALLIBURTON et al.,1981).

Trabalhos realizados com Ressonância Eletrônica Paramagnética (EPR) detectaram esses centros e mostraram que a intensidade das linhas no espectro era proporcional ao escurecimento da amostra quando irradiada (GRIFFITHS et al.,1955). Uma intensa banda larga de absorção na região do visível é comum quando os quartzos são irradiados e, de acordo com DITCHBURN (1954, *apud* GUZZO, 1992, p12) essa banda está relacionada com a concentração de alumínio na amostra.

Posteriormente, KOUMVAKALIS (1980) correlacionou o sinal característico desse centro na EPR com a banda de absorção em 500nm. No entanto, estudos feitos por NASSAU e PRESCOTT (1977 e 1978) indicaram que não existe correlação direta entre os centros $[Al_{Si}O_4/h^+]^0$ e a absorção óptica observada no quartzo fumê.

MONDRAGON et al. (1988) estudaram a dependência da taxa da dose de irradiação na formação desses defeitos e concluíram que quanto maior é a dose de irradiação, maior será a concentração deles no material. LAMEIRA & NUNES (2004) também sugerem a dependência da dose de irradiação e da cor, pois para eles doses abaixo de 100kGy resultaram

em tonalidades esverdeadas. Para doses intermediárias, entre 150kGy e 200kGy, obteve-se tonalidades amareladas e doses superiores a 250kGy, obteve-se tonalidades amarronzadas.

Centros $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{h}^+]^0$ são formados simultaneamente pelo deslocamento do elétron e do íon intersticial compensador de carga. Com base nesta observação, este autor supôs que centros $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{Li}^+]^0$ possuem maior facilidade de serem dissociados e transformados em $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{h}^+]^0$. Amostras com predominância de centros $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{OH}^+]^0$ possuem pouca formação de $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{h}^+]^0$ quando irradiadas e vice-versa.

Assim podemos afirmar a concentração de centros $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{h}^+]^0$ é proporcional aos centros $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{Li}^+]^0$ e inversamente proporcional aos centros $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{OH}^+]^0$.

4.5.1.3. Centro $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{H}^+]^0$

Possui um íon H^+ como compensador de carga, o qual se combina com os átomos de oxigênio, originando grupos OH^- (Figura 16). Esta ligação altamente polar é uma eficiente absorvedora de ondas eletromagnéticas do infravermelho (GUZZO, 1992); assim, essas ligações podem ser monitoradas utilizando-se espectrofotometria no infravermelho.

KATS (1962) determinou diversas bandas de absorção na região espectral de 3600 cm^{-1} a 3200 cm^{-1} , e constatou que as bandas 3371 cm^{-1} e 3311 cm^{-1} (em baixas temperaturas – espectro com bandas melhor definidas) e as bandas 3383 cm^{-1} e 3318 cm^{-1} (em temperatura ambiente) presentes no quartzo natural correspondem ao defeito $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{H}^+]^0$. Ao contrário dos cristais sintéticos, os naturais apresentam estes centros no seu estado natural.

Figura 16- Representação esquemática do centro $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{H}^+]^0$ (HALLIBURTON et al., 1981).

Os centros $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{H}^+]^0$ e $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{h}^+]^0$ são formados a partir da dissociação de centros $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{M}^+]^0$ em consequência da troca de íons alcalinos pelo H^+ e pela vacância (HALLIBURTON et al., 1981; BAHADUR, 1989).

No quartzo natural, as bandas de absorção em 3371 cm^{-1} e 3311 cm^{-1} aumentam de intensidade quando esses são irradiados à temperatura ambiente (KATS, 1962; BROWN & KAHAN, 1975; BAHADUR, 1989). É possível propor que o aumento da intensidade dessas bandas também esteja relacionado a essa troca de íons compensadores (GUZZO, 1992).

Os grupos OH^- podem ser facilmente dissociados quando o quartzo é irradiado ou aquecido a elevadas temperaturas. Quando liberados, eles difundem na rede cristalina à procura de novos sítios estáveis. A grande variedade de sítios que possuem grupos OH^- explica o grande número de bandas de absorção no infravermelho que ainda não foram correlacionados a sítios específicos (NUNES, 2005).

4.5.2. Defeitos cristalinos associados ao hidrogênio

O hidrogênio, quando presente na estrutura do quartzo, faz ligação com o oxigênio adjacente ao Al^{3+} substitucional, formando ligações O-H. Segundo GUZZO (1992), as principais formas de incorporação destas associações na estrutura cristalina do quartzo são:

- Íons OH^- associados a impurezas metálicas substitucionais ou intersticiais ($[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{H}^+]^0$, ($[\text{M}_i\text{-OH}]$))
- Moléculas de H_2O ;
- Íons OH^- presos diretamente ao Si formando centros $[\text{Si} - \text{OH}]$;
- Centros $[(4\text{H}^+)_{\text{Si}}\text{O}_4]^0$ formados pela substituição do Si por quatro íons H^+ .

KATS (1962) observou que as posições de algumas linhas de absorção no espectro de infravermelho dependem do íon alcalino preponderante na estrutura do material. As principais bandas de absorção associadas aos centros Li-OH , Na-OH e K-OH ocorrem respectivamente em 3478 cm^{-1} , 3453 cm^{-1} e 3585 cm^{-1} .

BAHADUR (1989) verificou a redução da banda de absorção associada ao Li^+ no quartzo natural, após irradiá-lo à temperatura ambiente. Ele verificou que com exceção da banda associada ao defeito $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{H}^+]^0$, todas as demais bandas sofrem um decréscimo de intensidade. Provavelmente, a irradiação provoca dissociação de centros $[\text{M}_i\text{--OH}]$ e os prótons liberados migram através da rede cristalina do quartzo até que se recombinaem e formam centros $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{H}^+]^0$ (NUNES, 2008).

Um modelo concebível para defeitos causados por OH foi proposto por NUTTAL & WEIL (1980), que consiste na ocupação da lacuna do silício por quatro hidrogênios, resultando no centro $[(4\text{H}^+)_{\text{Si}}\text{O}_4]^0$. Assim o equilíbrio de cargas é mantido. Quando há incidência de radiação, a seguinte reação acontece:

O defeito $[(4\text{H}^+)_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{h}^+]^+$ consiste em quatro íons de hidrogênio ocupando a lacuna do silício e um íon adjacente de oxigênio com um buraco eletrônico. Com a finalidade de manter o equilíbrio, há um rearranjo na estrutura e um dos H^+ migra do sítio substitucional para o intersticial, dando origem ao centro $[(3\text{H}^+)_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{h}^+]^0$.

Estudos mais recentes, como o de SOUZA et al. (2010), utilizando a absorção óptica e espectroscopia no infravermelho, investigaram a relação entre os defeitos relacionados ao hidrogênio ($[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{H}^+]^0$ e quando ligado ao oxigênio formando ligações O-H) e a resposta da termoluminescência (TL) do quartzo natural.

Verificaram que houve um decréscimo da intensidade da TL em 90°C e um aumento em 285°C devido à irradiação (Figura 17a), os quais foram relacionados aos defeitos que envolvem o alumínio. Podem estar relacionadas também com a eliminação das vacâncias devido aos sucessivos tratamentos térmicos a 400°C após cada dose.

Foi observado também que com o aumento da dose há um acréscimo na absorção em 470nm e 620nm (Figura 17b), sugerindo novamente a progressiva criação dos centros precursores $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4]^0$ e suas recombinações. A presença desse centro é confirmada pelo forte pico da TL em 285°C. Este centro é produzido pela dissociação de centros $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4/\text{Li}^+]^0$.

Simultaneamente, os defeitos $[AlSiO_4/h^+]^0$ e $[(4H^+)_{Si}O_4]^0$ aumentam em função da dose de irradiação (somente após 50kGy) e os $[AlSiO_4/H^+]^0$ permanecem inalterados. O deslocamento das espécies de Li dos centros $[AlSiO_4/Li^+]^0$ pode ser provada pela intensa absorção em 470 e 620nm, como já dito, relacionados com a criação do centro $[AlSiO_4]^0$.

Figura 17 – Intensidade da TL antes (linha clara) a após (linha preta) a irradiação (50mGy) (a); aumento das absorções em 470nm e 620nm em função da dose de irradiação (b) (Fonte: SOUZA et al., 2010).

As bandas no infravermelho sofrem um pequeno acréscimo com a irradiação (20kGy), já quando irradiadas e posteriormente aquecidas (400°C) sofrem uma diminuição (Figura 18). Ou seja, o pequeno aumento em 3380 cm^{-1} é devido ao aumento do centro $[AlSiO_4/H^+]^0$, e o deslocamento do Li do centro $[Li-OH]$ é provado pela redução em 3484 cm^{-1} , devido ao acúmulo da dose e sucessivos tratamentos térmicos.

Figura 18 – Espectro no infravermelho do quartzo natural medido antes e depois da irradiação (a); espectro no infravermelho do quartzo natural medido antes e depois da irradiação + aquecimento (b) (Fonte: SOUZA et al., 2010).

De acordo com SOUZA et al. (2010), o Li relacionado tanto com Al ou OH, têm um importante papel nos picos da TL em 285°C.

GUZZO (1992) afirma que as diferentes formas de incorporação do OH^- afetam as propriedades físicas dos cristais de quartzo.

4.6. Caracterização geológica regional

A caracterização geológica deste capítulo é apresentada somente em âmbito regional, pois o local específico da formação dos cristais de quartzo utilizados no presente trabalho é incerto. Apenas sabe-se que as amostras procedentes da região de Santana do Araguaia são provenientes de rochas pegmatíticas; e aquelas da região de Joaquim Felício não possuem gênese definida, porém, de acordo com a geologia dos arredores dessa cidade, é muito provável que sejam provenientes de veios hidrotermais.

Sendo assim, neste capítulo será feita uma breve abordagem do assunto, fundamentada na literatura, sobre a geologia regional dos arredores das duas cidades, bem como sobre a gênese dos pegmatitos e dos depósitos de quartzo hidrotermal.

4.6.1. Geologia regional de Santana do Araguaia (PA) e Joaquim Felício (MG)

A cidade Santana do Araguaia situa-se no extremo sudeste do estado do Pará. Está inserida no domínio Rio Maria (DRM), próxima aos limites com os domínios Santana do Araguaia (DSA) e Cinturão Araguaia (CAR) (Figura 19), pertencentes às províncias Carajás, Transamazonas e Tocantins, respectivamente (VASQUEZ et al., 2008).

O Domínio Rio Maria, localizado na porção sul da Província Carajás, constitui um terreno granitóide-greenstone arqueano, que contém as rochas mais antigas do Cráton Amazônico. Este terreno é composto por associações tectônicas mesoarqueanas de greenstone belts, complexos máfico-ultramáficos, granitóides e ortognaisses tipo TTG (tonalitos-trondhjemitos-granodioritos) e granitos de alto potássio. Neste domínio também ocorrem associações de bacias sedimentares paleoproterozóicas, bem como granitos, diques félsicos e máficos relacionados a um magmatismo anorogênico do Orosiriano.

O Domínio Santana do Araguaia localiza-se no extremo sudeste do estado do Pará. É constituído por rochas arqueanas que sofreu retrabalhamento durante o Ciclo Transamazônico (VASQUEZ et al., 2008). Os gnaisses, migmatitos e granitóides da região em conjunto com as sequências metavulcanosedimentares compõem a associação granitóide-greenstone arqueana deste domínio.

O Cinturão Araguaia margeia a borda oriental do Cráton Amazônico e é constituído na porção sul por coberturas cenozoicas e uma Sequência de Margem Passiva (NPmp). Esta última representa um conjunto de rochas metassedimentares predominantemente terrígenas, com uma pequena contribuição de rochas carbonáticas. Adicionalmente há também um conjunto de metabasaltos e rochas metassedimentares clásticas.

A cidade de Joaquim Felício situa-se na borda NW da Serra do Espinhaço Meridional, a qual representa uma faixa orogênica com mais de 1200 km de extensão, que limita o sudeste do Cráton do São Francisco. De acordo com o mapa da Figura 20, a cidade de Joaquim Felício está inserida no Grupo Bambuí, o qual é formado por sequências carbonáticas com intercalações de unidades pelíticas. Nos arredores, o Supergrupo Espinhaço (Mesoproterozoico) é bastante expressivo, e boa parte dos veios de quartzo hidrotermal, gerados pela orogenia e metamorfismo do Brasileiro (Neoproterozoico), se associam a ele (CHAVES et al., 2003). Deste modo, é muito provável que as amostras provenientes dos arredores de Joaquim Felício possam ser provenientes desses veios de quartzo hidrotermal do Supergrupo Espinhaço.

O Supergrupo Espinhaço é dividido em duas unidades principais: grupo Guinda e Conselheiro da Mata (ALMEIDA-ABREU, 1995). O primeiro é composto por uma espessa sequência de sedimentos de origem continental e o segundo corresponde a uma espessa pilha de sedimentos de origem marinha costeira com alguma contribuição de sedimentos de origem continental. Parte desta superfície (cerca de 2,5%) é ocupada por rochas metabasálticas pós-tectônicas (geralmente diabásio, microgabros) na forma de diques, sills, stocks e soleiras (HOPPE, 1986). Os veios de quartzo de elevada pureza desta região são minerados, o material leitoso é aproveitado para fundição (redução da sílica em Si-metálico) e o material transparente é normalmente usado para fins ópticos e/ou gemológicos.

Figura 19 – Mapa geológico dos domínios Rio Maria (DRM), Santana do Araguaia (DSA) e Cinturão Araguaia (CAR) (Fonte: modificado de VASQUEZ et al., 2008).

Figura 19 (continuação)

Figura 20 - Mapa geológico da Serra do Espinhaço Meridional (SdEM) (Fonte: ALMEIDA-ABREU, 1995).

4.7. Gênese dos depósitos de quartzo hidrotermal

A formação dos veios hidrotermais de quartzo pode ser explicada pelo baixo grau de solubilidade da sílica em água, em condições de baixa pressão e temperatura (FYFE et al., 1978). Quando fluidos hidrotermais ricos em SiO_2 preenchem cavidades existentes nas rochas

graníticas próximas à crosta, monocristais de quartzo hialino crescem inclinados ou perpendiculares às paredes das cavidades. Em geral os cristais hialinos emergem de massas de quartzo leitoso, que por sua vez encontram-se encaixadas em quartzitos, rochas graníticas ou sedimentos.

Os veios hidrotermais de quartzos coloridos e hialinos do Espinhaço Meridional e Central estão inseridos principalmente em quartzitos e filitos do Supergrupo Espinhaço. São veios de dimensões métricas até quilométricas que ocorrem praticamente em toda a região. São gerados em zonas de baixa solubilidade de sílica, em que a temperatura não ultrapassa 300°C. Esses veios são compostos por quatro zonas: de borda (quartzitos fraturados e parcialmente recristalizados); brechoide (formada principalmente por fragmentos de quartzitos); maciça (quartzo branco leitoso pouco fraturado); e cristalina (porção central do veio com cristais hialinos centimétricos bem formados).

De acordo com UHLEIN et al. (1986), a formação dos veios de quartzo na serra do Espinhaço ocorreu durante o Ciclo Brasileiro. As condições de temperaturas próximas de 400°C e pressões de 4kbar foram verificadas nesse evento (HOFFMANN, 1980 *apud* CHAVES et al., 2003, p. 19). Estes dados foram comparados com os representados na curva de solubilidade do quartzo em água (Figura 21) e algumas considerações foram realizadas.

Nota-se no gráfico da Figura 21, que o coeficiente de solubilidade do mineral quartzo aumenta com a temperatura, ou seja, quanto maior a temperatura e pressão maior será a solubilidade do quartzo, portanto, menores quantidades deste mineral serão precipitadas. No intervalo de 150 – 300°C a quantidade do mineral que precipitará será igual ou inferior a 1g/kg de solução.

Acima disto, o índice de solubilidade aumenta consideravelmente, até atingir o intervalo de 2 - 2,5 g/kg de solução, indicando que as condições de solubilidade do quartzo nessas condições de T/P são suficientemente elevadas para explicar a grande quantidade de quartzo presente em veios na região do Espinhaço (CHAVES et al., 2003).

Figura 21 – Gráfico de solubilidade do quartzo em água pura com gradiente geotermobárico de 35°C e 300 bar/km (segundo Fyfe et al., 1978).

A quantidade de água necessária para a precipitação de um determinado volume de quartzo é da ordem de 10^3 a 10^4 vezes maior do que o volume do veio (FYFE et al., 1978). Considerando que a maior parte do Supergrupo Espinhaço (com quase 3000 m de espessura na região) tenha sido originalmente formada de rochas areníticas, que são altamente porosas, é razoável admitir que a água contida nessa sequência tenha sido suficiente para suprir a geração dos veios (CHAVES et al., 2003).

4.8. Gênese dos depósitos de quartzo pegmatítico

Segundo LANDES (1933) o pegmatito é uma rocha holocristalina, intrusiva, composta essencialmente por minerais de granulometria grossa. Apresentam-se em formas de filões, pipes, diques e corpos de formas irregulares, localizados no interior ou ao redor de maciços graníticos. Por vezes, essas formações pegmatíticas cortam as rochas encaixantes.

Frequentemente, podem ocorrer em formas tabulares ou lenticulares e variam de poucos centímetros até centenas de metros de comprimento. Em alguns casos, apresentam-se com vários quilômetros de comprimento e, localmente, com 200 ou 300 metros de espessura.

Como são produtos de fracionamento ígneo, a partir de um material granítico, podem ter origem anatética-metamórfica ou origem por fusão magmática residual (ČERNÝ, 1982a).

Os pegmatitos de origem anatética, em geral, são ricos em cálcio, bário e estrôncio, porém, incipientes em álcalis raros (ČERNÝ, 1982a). A sua composição corresponde a dos granitos alcalinos supersaturados em SiO_2 , portanto, nos processos de remobilização crustal por anatexia este material é um dos primeiros a ser formado (SOUZA, 1999).

O segundo processo está relacionado ao final da cristalização de corpos graníticos intrusivos, que termina em resíduos fluidos de naturezas e composições diversas (CASTAÑEDA et al., 2001). Este líquido residual, proveniente da cristalização fracionada do magma, é rico em álcalis e alumina, contendo água, componentes voláteis e elementos menores. A pressão dos voláteis faz com que o líquido seja injetado ao longo de falhas nas rochas adjacentes.

CAMERON et al. (1949) sistematizaram noções de estrutura dessas rochas e classificaram os pegmatitos em zonados e não zonados, de acordo com a assembleia de minerais encontrados no interior desses corpos. Baseando-se na paragênese mineral e nos aspectos texturais, estes autores dividiram a estrutura interna dos pegmatitos em homogênea ou simples, heterogênea ou complexa e mista (Figura 22).

Figura 22 - Classificação dos pegmatitos de acordo com a paragênese mineral e os aspectos texturais (CAMERON et al., 1949).

4.8.1. Pegmatitos homogêneos ou simples

São constituídos essencialmente por quartzo, feldspato e micas (muscovita / biotita) que estão distribuídos uniformemente por todo o corpo. Possuem formas tabulares ou dômicas e não têm estrutura zonada. Em geral, não apresentam interesse econômico, mas às vezes, podem ser lavrados para caulim, feldspato ou micas (SOUZA, 1999).

4.8.2. Pegmatitos mistos

São intermediários entre os pegmatitos homogêneos e heterogêneos; apresentam bolsões de quartzo ao invés de núcleos individualizados. Ao redor dos bolsões de quartzo a granulação dos minerais aumenta, bem como passam a predominar cristais de feldspato potássio.

4.8.3. Pegmatitos heterogêneos ou complexos

Contêm grande variedade mineralógica apresentando uma estrutura zonada. São os mais importantes economicamente e apresentam-se em formas lenticulares, arredondadas ou sob as formas de discos achatados. Os contatos entre as zonas são geralmente gradacionais, podendo ser abruptos também.

Conforme ČERNÝ (1993a), os padrões mais zonados são encontrados em intrusões de alto fracionamento com mineralizações complexas. De acordo com o modelo clássico, encontram-se, frequentemente, dois padrões de estruturas zonadas (Figura 23): a) padrão concêntrico de zonas primárias, com controle zonal de unidades de albita (unidades tardias) e das mineralizações marginais ao núcleo; b) padrão concêntrico de zonas primárias, cortadas por preenchimentos de fraturas e com controle litológico das unidades metassomáticas.

Figura 23 - Estrutura interna de pegmatitos zonados, esquematizados em secções horizontais. (Fonte: Cerny, 1993a)

Idealmente, há quatro zonas dispostas simetricamente em relação ao centro do pegmatito: zona de borda ou marginal, zona mural, zona intermediária e núcleo (CAMERON et al., 1949). Todas as quatro zonas são relativamente raras de serem encontradas nos pegmatitos (Figura 24).

Figura 24 – Representação esquemática da estrutura zonada do pegmatito heterogêneo, com destaque para as quatro zonas: borda (1), mural (2), intermediária (3) e núcleo (4). (modificado de Cameron et al., 1949).

1 - Zona marginal ou borda (granulação fina a média): espessura geralmente inferior a 1m e caracteriza-se pela abundância de moscovita, associada principalmente ao quartzo e algum feldspato;

2 - Zona mural (granulação fina a grossa): possuem a mesma granulação, composição e estrutura de um pegmatito homogêneo, inclusive a frequência de intercrescimento gráfico de quartzo e feldspato. Geralmente ocupa o maior volume de um corpo pegmatítico.

3 - Zona intermediária (granulação grossa a muito grossa): presença de turmalina e granada, enquanto que mais próximo do núcleo há microclínio pertítico em cristais gigantes (dimensões métricas). Desta zona procede a maior parte do berilo, tantalita, espodumênio e outros minerais acessórios.

4 - Núcleo (maciço): principalmente quartzo de cores variadas (róseo, leitoso, hialino, cinza, azul e entre outros); muitas vezes apresentam uma direção diferente do pegmatito e um intenso fraturamento. A maioria dos minerais acessórios é encontrada no núcleo ou no contato entre a zona intermediária e o núcleo.

O quartzo proveniente do núcleo possui baixa qualidade gemológica (CASTAÑEDA et al., 2001).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Descrição das amostras adquiridas para estudo

As amostras de quartzo utilizadas neste trabalho foram adquiridas de terceiros e são provenientes de dois locais: Santana do Araguaia (PA) e Joaquim Felício (MG) (Figura 25).

Figura 25 - Mapa de localização com os locais de procedência das amostras de cristais de quartzo.

As cores do lote procedente de Santana do Araguaia (PA) foi produzido em laboratório, sendo constituído de quartzo tratado, da variedade *green gold*. O referido lote foi obtido a partir de amostras incolores previamente tratadas com irradiação e aquecimento, não sendo conhecidas a dose de irradiação aplicada ou temperaturas de aquecimento.

Este lote era formado por 93 amostras de quartzo e foram observadas diferentes tonalidades de cor, variando desde o amarelo-esverdeado escuro até o mais claro (Figura 26). Tendo como critério de seleção as diferentes tonalidades, este lote foi dividido em 17 grupos, sendo a mais clara correspondente ao grupo 1 e a mais escura ao grupo 17. O tamanho de cada amostra variou entre 2 e 5 cm. Alguns cristais apresentavam pequenas fraturas no seu interior, e na maior parte das vezes, não foi possível ver inclusões a olho nu.

Figura 26 – Amostras de quartzo *green gold* com diferentes tonalidades provenientes de Santana do Araguaia – PA.

O lote procedente de Joaquim Feliciano (MG), também adquirido de terceiros, era constituído por 4 amostras. Corresponhia a cristais de quartzo bem formados, com tamanho variável entre 3 e 4 cm, tendo hábito prismático, ausência de inclusões a olho nu e coloração de tonalidade variável entre o marrom escuro ao preto (morion), resultante da irradiação natural (Figura 27).

Figura 27 – Lote de quartzo morion proveniente de Joaquim Felício (MG).

As amostras deste lote quando observadas contra a luz revelavam uma cor marrom escura com nuances amareladas (Figura 28). Pela coloração escura é possível que essas amostras tenham teores de alumínio relativamente altos.

Figura 28 – Cristal de quartzo irradiado naturalmente (Joaquim Felício). Quando observado contra a luz nota-se nuances amareladas.

5.2. Ensaios de irradiação com raios gama

A radiação nuclear resulta da emissão de partículas ou ondas eletromagnéticas pelo núcleo dos átomos durante o seu processo de reestruturação interna, buscando atingir estabilidade. O poder de penetração de um fóton na matéria depende da probabilidade de interação com o meio-material, por unidade de distância penetrada, e da energia do fóton incidente (TURNER, 1995). A Figura 29 exhibe as diferenças entre as distâncias penetradas num meio-material, por raios gama e partículas alfa e beta.

Figura 29 - Diferenças entre as distâncias penetradas num meio-material por raios gama e partículas alfa e beta (HOLBERT, 2005).

Somente a radiação gama foi aplicada neste trabalho, pois tem um alto poder de penetração, interagindo pouco com o material estudado. Este tipo de radiação também não deixa resíduos radioativos nas amostras.

O ensaio envolvendo irradiação gama foi realizado no Centro de Tecnologia de Radiação (CTR) do IPEN-CNEN/SP, utilizando um irradiador que possui 32 fontes de Co^{60} (Figura 30). O controle de acesso ao irradiador é restrito, e a fonte selada é armazenada em uma piscina de estocagem, constantemente blindada por água deionizada (remoção total dos íons presentes na água). Assim, a fonte radioativa é completamente blindada quando não está sendo utilizada e o compartimento de irradiação é mantido inacessível durante o uso do equipamento, por meio de um sistema de segurança e intertravamento.

Figura 30 – Irradiador por Co^{60} do INPEN (Fonte: CLERICI, 2010).

Neste irradiador as amostras dos minerais são inseridas no equipamento por um sistema duplo de esteiras, o qual reduz o tempo de entrada e saída de materiais. As amostras de quartzo foram colocadas em um cesto de aço (Figura 31), o qual foi fixado a uma estrutura também de aço, e posteriormente submerso em uma piscina de irradiação, com uma lâmina d'água de 7m, em cujo fundo estavam fixadas as canetas de Co^{60} . A piscina utilizada tinha a propriedade de isolar a radiação proveniente das canetas de cobalto até 1,5m da sua superfície.

Figura 31 – Cesto de aço onde foram colocadas as amostras, e então submersas junto às canetas de Co^{60} (Fonte: CLERICI, 2010).

A dose total de radiação aplicada nas amostras de quartzo variou de acordo com a distância das barras de cobalto em relação às amostras e o tempo de exposição à radiação. A dose de radiação foi medida utilizando um medidor de radiação gama *Red Perspex* 4034.

As medidas foram expressas na unidade *Gray* (Gy), que representa a quantidade de energia de radiação ionizante absorvida (ou dose) por unidade de massa, obtida pela equação 8:

$$D = \frac{E^d}{m^d} \quad (8)$$

onde,

D = dose absorvida (J/kg ou Gray, 1 Gy = 100 rad);

E^d = quantidade de energia (J) e

m^d = quantidade de massa (kg).

5.3. Ensaios de aquecimento

Para o aquecimento das amostras de quartzo foi utilizado um forno da marca *Rinnai Pratic*, que atinge a temperatura máxima de 320°C (Figura 32). Para o aquecimento ser mais preciso foi necessário realizar a calibragem das temperaturas do forno, pois as leituras do termostato normalmente não correspondem à temperatura real, havendo também variação da mesma durante a abertura da tampa do forno.

Figura 32 – Forno *Rinnai Pratic* utilizado no aquecimento das amostras.

A calibragem foi feita utilizando um termopar tipo K, conectado a um termômetro digital da marca “Minipa MT401A-Digital Thermometer-50~750°C”, o qual mede a temperatura absoluta do forno onde as amostras foram concentradas. Para diminuir as flutuações de temperatura, a ponta do termopar foi revestida com um cone de berilo perfurado.

Para que as amostras ficassem melhor dispostas, e facilitasse a visualização da cor dos cristais, sem a necessidade de abrir a tampa do forno, as amostras de quartzo foram mantidas sobre um pedaço de porcelana branca, em todas as etapas de aquecimento (Figura 32). Além disso, as amostras foram posicionadas em volta da ponta do termopar, para que a temperatura medida fosse a mais próxima possível da temperatura real das amostras.

O forno foi calibrado em todos os intervalos de temperatura. A Tabela 1 mostra os dados obtidos e o gráfico da Figura 33 mostra a curva de calibração.

Tabela 1 – Temperaturas registradas no forno *Rinnai Pratic* e seus valores reais resultantes no termômetro.

Temperaturas do forno (°C)	Temperaturas reais (°C)
100	101
150	162
200	217
250	269
270	310
FINAL	330

Figura 33 – Curva de calibração: T (termostato) X T real (termômetro).

5.4. Método utilizado para classificação das cores

A classificação das cores das amostras de quartzo foi feita através do sistema CMYK, o qual expressa qualquer cor mediante a expressão (C,M,Y,K), dada pela porcentagem que a cor possui dos componentes básicos do sistema. Por exemplo, (0,0,0,0) é branco puro, enquanto que (100,0,100,0) corresponde à cor verde. Do ponto de vista prático essa classificação pode ser feita comparativamente utilizando as tabelas de cores do livro *Type and Color 2* (EMERY, 1994) (Figura 34).

Figura 34 - Livro *Type and Color 2* (EMERY, 1994), o qual utiliza o sistema CMYK de classificação das cores.

Esta tabela de cores utiliza camadas de cores (magenta, ciano, amarelo e preto) com porcentagem de saturação de 0 a 100% (em relação ao espaço de impressão), as cores são sobrepostas para a geração de outras cores (Figura 35). O resultado é então expresso em porcentagens de saturação, e esta porcentagem é independente para cada uma das 4 cores.

Figura 35 – Sobreposição de camadas de cores para criar uma mistura da cor (a); exemplo do método usado para mostrar a porcentagem de mistura de cada cor (b) (Fonte: modificado de EMERY, 1994).

Tomando por exemplo uma gema, cuja cor é expressa por [M= 25%; Y= 50%; K=35%], isso significa que três camadas independentes compõem essa cor, havendo uma camada com 25% de saturação de magenta para 100% de espaço, outra com 50% de amarelo para 100% do mesmo espaço e outra com 35% de preto para o mesmo espaço. Como cada cor possui sua porcentagem de saturação independente, então, a somatória pode facilmente ultrapassar 100% (por exemplo: 25% + 50% + 35% = 110%). As cores das amostras foram analisadas sempre com luz branca fluorescente incidente.

Optou-se por trabalhar com este sistema de classificação de cores devido à simplicidade do método e a maior gama de combinações de cores possíveis. No item 7.1.2, são apresentadas pranchas contendo as fotos das amostras aquecidas e seus respectivos gráficos de cor. Deste modo, foi possível visualizar a mudança da cor nos cristais em função da temperatura e do tempo, correlacionando-a ao comportamento das variáveis.

5.5. Espectroscopia no visível (VIS)

O método de análise da interação entre a radiação eletromagnética e a matéria constituinte da amostra, como função do comprimento de onda ou da frequência, é chamado de espectroscopia. Sempre quando se excita uma substância com uma fonte de energia, esta tanto pode emitir, como absorver radiação em determinado comprimento de onda.

O instrumento óptico utilizado para este processo é o espectrômetro ou espectroscópio, quando este utiliza a radiação na faixa do visível, ultravioleta (UV) próximo e infravermelho próximo pode ser chamado de espectrofotômetro. Para medir a absorção de uma amostra, ela é inserida no caminho óptico do aparelho. Essa luz (correspondente a uma faixa do espectro eletromagnético) atravessa a amostra e o espectrofotômetro mede a quantidade de luz que foi absorvida por ela. Para isto é usado uma fonte de energia radiante, um sistema colimador (fendas, lentes), um local destinado à amostra, um sistema monocromador e um sistema detector.

Os ensaios espectroscópicos deste trabalho foram realizados utilizando o *GL Gem Spectrometer* (Figura 36a). Este espectrômetro possui uma tecnologia moderna, que não utiliza prismas para subdividir a luz branca em feixes monocromáticos, e sim uma grade de

difração (Figura 36b). A diferença entre os espectrômetros de prisma e os de grade está na forma de como os padrões de absorção são exibidos por cada um. Este último exibe os comprimentos de onda numa escala linear, muito mais homogêneo se comparado ao de prisma.

Figura 36 – Espectroscópio *GL Gem Spectrometer*. A gema é colocada na abertura que está em vermelho (a); representação esquemática do funcionamento interno do espectrofotômetro utilizando uma grade de difração para separar a luz em feixes monocromáticos (b) (Fonte: CANADIAN INSTITUTE OF GEMMOLOGY).

Este aparelho abrange a faixa espectral de 300 a 1000nm. A fenda (*slit*) possui tamanho de 25 a 100 microns, a qual regula a quantidade de luz que entra na bancada óptica e controla a resolução espectral. A luz que entra pela fenda é rebatida por um espelho para a grade do espectrômetro. Estas grades possuem diferentes espaçamentos entre si ou “ranhuras” que permitem especificar o intervalo de comprimento de onda e a resolução do espectrômetro (Figura 37a).

Figura 37 – Funcionamento interno do espectrômetro de grade *GL Gem Spectrometer* (a); computador conectado no espectrômetro para receber os sinais ópticos e convertê-los em sinais digitais, resultando assim no espectro de transmitância ou absorbância (b) (Fonte: CANADIAN INSTITUTE OF GEMMOLOGY).

A luz refletida a partir da grade é rebatida por outro espelho para o detector, este converte o sinal óptico para um sinal digital. Um software é necessário para exibir os dados na tela de um computador (Figura 37b), que depois são editados e publicadas através de um programa chamado Spekwin32.

A plotagem dos dados resulta num gráfico da absorção ou transmitância versus comprimento de onda, assim chamado de espectro de absorção. A energia radiante incidente (I_0) e a energia radiante transmitida através da amostra (I) é definida pela razão (I/I_0), a qual normalmente é expressa em porcentagem de transmitância (T).

A partir desta razão a absorbância (A) pode ser definida através da equação 9:

$$A_{\lambda} = -\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (9)$$

Além da porcentagem esses valores podem ser expressos por um número entre 0 e 1. Segundo SILVERSTEIN et al., (2005), as principais características de uma banda de absorção são a sua posição e intensidade. A posição da absorção corresponde ao comprimento de onda da radiação necessário para a transição eletrônica. A intensidade da absorção depende: da probabilidade de interação entre a radiação e o sistema eletrônico, e da diferença entre o estado fundamental e o estado excitado da partícula.

Os gráficos resultantes da espectroscopia deste trabalho são em função da absorbância de cada comprimento de onda e, quando gerados, estão apresentados logo após a prancha do respectivo grupo.

6. DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO

O fluxograma da Figura 38 mostra, de maneira esquemática, todas as etapas de tratamento e classificação realizadas nas amostras de quartzo deste trabalho. A seguir, cada etapa será detalhada no decorrer deste capítulo.

Figura 38 – Fluxograma dos ensaios de tratamento realizados nas amostras de quartzo de Santana do Araguaia e Joaquim Felício.

6.1. Preparação das amostras antes do tratamento: separação, classificação e aquecimento

6.1.1. Santana do Araguaia – Lote S.A

Os cristais de quartzo, totalizando 93 amostras, foram separados em dezessete grupos, de acordo com as diferentes tonalidades de cor, onde a cor mais clara correspondeu ao grupo 1 e a cor mais escura ao grupo 17. A cor foi o critério de separação utilizado, partindo do pressuposto de que as diferenças na tonalidade dos cristais poderão estar relacionadas ao teor de elementos (traços) presentes.

As amostras foram submetidas inicialmente ao tratamento térmico, à temperatura de 300°C, somente com o intuito de prepará-las para a etapa seguinte (irradiação). Este processo deixou as amostras incolores, para assim dar início ao tratamento com irradiação.

Uma amostra original de cada grupo foi mantida, tendo sido designada “amostra padrão” (Figura 39). Ela foi utilizada, posteriormente, para realizar a comparação da cor com o restante do lote, antes e após o tratamento. As cores destes cristais foram classificadas pelo método CMYK (vide item 6.4) e tidas como representativas, pois expressavam o padrão de cor ideal de cada grupo.

Figura 39 – Amostra padrão ilustrando as cores representativas, separadas em função da intensidade e tonalidade de cor, em dezessete grupos. Observe que as mudanças de cores de um grupo para o outro são pequenas, mas perceptíveis a olho nu, com boa luminosidade.

6.1.2. Joaquim Felício – Lote J.F

Este lote era constituído por quatro amostras de quartzo morion, e como não havia diferença de tonalidade entre elas, somente um grupo foi formado. Em decorrência da irradiação natural prévia, o único tratamento aplicado nestas amostras foi o aquecimento.

Antes do tratamento térmico as quatro amostras foram classificadas pelo método CMYK. Uma amostra original foi mantida para a comparação posterior das cores antes e após o aquecimento (Figura 40).

Figura 40 – Amostras provenientes de Joaquim Felício (MG).

6.2. Irradiação com raios gama

O ensaio com irradiação, como referido anteriormente, foi feito somente no lote S.A. Todos os dezessete grupos deste lote foram irradiados com uma dose de 330KGy no Irradiador Co⁶⁰ do IPEN (vide item 5.2). Esta dose foi escolhida com bases nos poucos dados existentes na literatura, sobre a influência da dose nas cores do mineral quartzo. As amostras foram irradiadas somente uma vez e depois submetidas ao tratamento térmico.

6.3. Tratamento térmico

6.3.1. Santana do Araguaia – Lote S.A

Antes do tratamento térmico em questão, duas amostras de cada grupo foram previamente aquecidas, uma a 162°C e outra a 310°C, com o intuito de estabelecer a temperatura máxima e mínima a que cada grupo seria submetido. Pode-se perceber que os

grupos com tonalidades mais claras eram mais resistentes a altas temperaturas, enquanto que os grupos com tonalidades mais escuras clareavam mais rapidamente nas mesmas condições.

De acordo com as observações feitas nestas amostras, o tratamento térmico foi realizado com temperaturas que variaram entre 217°C até 330°C, com tempo de exposição situado entre 15min e 8h, de acordo com a quantidade de amostras disponíveis.

Tabela 2 – Temperaturas, tempo de aquecimento e quantidade de amostras por grupo.

Grupos	N° amostras	Tempo de exposição ao calor		
		217°C	269°C	310°C 330°C
1	4		2h; 6h	
2	9		2h, 4h, 6h	
3	4		2h; 6h	
4	6		2h; 6h	
5	9		2h, 4h, 6h	
6	4		2h; 6h	
7	4		4h; 8h 2h; 6h	
8	6		2h; 6h	
9	4		4h; 8h 2h; 6h	
10	9		2h, 4h, 6h	
11	4		4h; 8h 2h; 6h	
12	3		1h	40min
13	2	2h	15min	
14	2	2h	20min	
15	2	2h	20min	
16	2	30;40min		
17	2	30;40min		

6.3.2. Joaquim Felício – Lote J.F

Com exceção da amostra representativa padrão, as outras três amostras foram aquecidas à temperatura constante de 269 °C, com tempo de exposição situado entre 50 min e 80min.

6.4. Classificação das cores resultantes e espectroscopia VIS

Todas as cores resultantes do aquecimento dos dois lotes de quartzo foram classificadas pelo método CMYK (vide item 6.4). Gráficos do comportamento das variáveis (C, M, Y e K) em função da temperatura foram feitos para cada grupo e são discutidos nos itens 7.1.1 e 7.2.

6.4.1. Santana do Araguaia – Lote S.A

Os ensaios de espectroscopia foram realizados em todas as amostras padrão deste lote e em todas as amostras logo após a irradiação (mas antes de serem aquecidas). Neste lote, como havia muitos grupos com diferenças de cores pouco significativas após o aquecimento, somente os grupos 1, 3, 7, 11, 12 e 17 foram submetidos aos ensaios de espectroscopia. Estes foram selecionados para serem representativos de todos os outros.

O critério de seleção para os grupos citados acima foi em função da cor. Primeiramente, foram escolhidas as cores com menor e maior saturação: grupo 1 e grupo 17, respectivamente. Depois, cores intermediárias como a dos grupos 3, 7 e 11. Somente uma amostra do grupo 12 foi analisada, pois ela resultou numa cor verde não esperada, motivo de discussão no item 7.1.1.3.

6.4.2. Joaquim Feliciano – Lote J.F

Os ensaios de espectroscopia foram realizados tanto nas amostras aquecidas como na amostra padrão representativa.

7. RESULTADOS OBTIDOS

7.1. Lote S.A - Santana do Araguaia (PA)

7.1.1. Amostras Padrão

A Tabela 3 apresenta as porcentagens das variáveis C, M, Y e K das amostras padrão dos dezessete grupos de quartzo *green gold*, considerados de boa qualidade. A Figura 41 ilustra essa variação.

Tabela 3 – Classificação das cores pelo sistema CMYK das amostras padrão (AM) provenientes de Santana do Araguaia (PA).

Grupos	Classificação das cores (%)			
	C	M	Y	K
1	0	0	45	8
2	0	0	50	12
3	0	0	50	15
4	0	0	50	18
5	0	0	50	20
6	0	0	50	25
7	0	0	60	35
8	0	0	60	42
9	0	0	60	48
10	0	0	70	40
11	0	0	76	40
12	0	30	70	45
13	0	20	70	40
14	0	37	77	40
15	0	20	70	50
16	0	20	80	50
17	0	30	100	60

Figura 41 – Variação de M, Y e K nas amostras padrão de *green gold* provenientes de Santana do Araguaia.

As diversas variedades de cores mais apreciadas no mercado de quartzo *green gold*, ou seja, as mais claras com nuance verde mais acentuada, são representadas, principalmente, pelos grupos numerados de 1 a 11. Observou-se que nos grupos 9, 10 e 11 as amostras apresentavam um leve matiz marrom, o qual começou a predominar a partir do G12. As cores mais escuras ainda possuíam matizes amarelados (não visíveis na impressão), porém a luminosidade era menor.

Observando o gráfico da Figura 41, nota-se que as amostras de boa qualidade, em geral, têm a tendência de possuir menores quantidades de Y e K. À medida que a coloração vai se tornando mais escura, a variável M aparece em pequenas quantidades e a C permanece nula. O amarelo é mais significativo em todas as amostras, pois está sempre presente em grandes quantidades. O teor desta variável é relativamente crescente à medida que a cor do quartzo escurece.

A cor preta também possui o mesmo padrão da amarela, mas está presente em menores quantidades. Observa-se no gráfico que a linha K permaneceu sempre abaixo da linha Y. Conforme a cor escurece, o magenta aparece, a partir do grupo 12, em quantidades variáveis. A quantidade de ciano nas amostras foi ausente em todos os grupos.

A partir das dezessete amostras padrão, dois gráficos espectrométricos foram gerados e são apresentados nas Figuras 42 e 43.

Figura 42 - Espectro VIS das amostras padrão dos grupos 1 ao 11 de Santana do Araguaia.

Figura 43 - Espectro VIS das amostras padrão dos grupos 12 ao 17 de Santana do Araguaia.

As amostras até o grupo 11 possuem um padrão de comportamento parecido entre si e foram agrupadas em um único gráfico que corresponde à Figura 42. Nota-se uma forte absorção entre 400nm e 430nm formando picos expressivos no gráfico, outra absorção está presente em torno de 640nm formando um pico suave nesta região. Outra feição característica

é a pouca absorção em próximo a 560nm, gerando uma janela de transmissão de luz nesta região. Observa-se que estas três feições mencionadas ficam mais suaves à medida que a cor torna-se mais escura.

Em contraposição, as linhas observadas nas amostras padrão dos grupos 12 a 17 mudaram totalmente de comportamento (Figura 43). Houve também uma absorção próxima a 400 e 430nm, a qual foi extremamente acentuada nos grupos 15 e 16, e mais suave nos outros grupos. Uma intensa banda larga de absorção na região do visível esteve presente nos grupos G15 e G16.

As linhas espectrométricas das amostras padrão dos grupos 12 a 17 apresentaram um padrão mais linear, havendo uma absorção mais homogênea dos comprimentos de onda. As exceções foram verificadas nos grupos G15 e G16, que apresentaram uma absorbância maior em praticamente todo o espectro visível e a partir de 650nm (porções de amarelo e vermelho) eles sofreram uma grande queda, absorvendo pouco o final do espectro. Como pode ser visto na Figura 43 o vale em torno de 560nm foi praticamente ausente nestes seis últimos grupos, assim como o pico próximo a 640nm.

7.1.2. Grupo 1 – Análise da cor em diferentes temperaturas e tempos de exposição

Todas as amostras deste grupo escureceram totalmente após a irradiação e resultaram em um quartzo morion opaco. Os resultados dos aquecimentos e as classificações das cores resultantes são apresentados na Figura 44 e o espectro VIS das amostras antes e após o tratamento de irradiação e aquecimento é exibido na Figura 45.

Figura 44 – Variação da cor do grupo 1 em diferentes temperaturas e tempos de exposição (A). As cores foram classificadas pelo sistema CMYK e apresentadas em gráficos (B e C).

Duas amostras deste grupo foram aquecidas a 269°C, uma durante 2h e a outra durante 6h. Analisando as fotos da Figura 44A, foi possível perceber que houve pouca mudança na cor destas amostras. A intensidade das variáveis C e M permaneceu nula durante todo o aquecimento, enquanto K aumentou ligeiramente, cerca de 2%, e Y diminuiu muito pouco (5%) (Figura 44B). Nestas condições, as variáveis C, M, Y e K permaneceram praticamente constantes durante todo o tempo, o que não ocorreu na temperatura mais alta.

Outras duas amostras do grupo G1 foram submetidas à temperatura de 310°C, com os mesmos tempos de exposição, i.e., 2 e 6h de aquecimento. Nestas condições, a mudança da cor tornou-se mais significativa, porém, somente tons amarelados predominaram nestes cristais (Figura 44A). No gráfico da Figura 44C é possível ver claramente que houve uma

queda brusca da saturação da cor, chegando a zero, com exceção de Y que permaneceu em 5%.

À temperatura de 269°C somente duas variáveis de cores puderam ser registradas, e elas permaneceram praticamente constantes (Figura 44A), quando a temperatura foi aumentada para 310°C foi possível observar as variáveis C e M, mas que logo foram eliminadas devido ao tempo de exposição ao calor (Figura 44C).

A Figura 45 mostra a absorção na região visível do quartzo *green gold* deste estudo antes e após o seu tratamento. A linha 1 corresponde a amostra padrão e foi possível notar que houve uma forte absorção em 425nm e um leve pico em 640nm. Já em torno de 560nm, houve uma janela em que a absorção foi menor neste ponto, deixando porções do amarelo e do verde ser transmitidas. Estes picos e vales são tipicamente do *green gold* original deste trabalho e este padrão não é repetido pelas outras linhas, as quais correspondem às amostras tratadas neste trabalho.

Após a irradiação de 330kGy e antes do aquecimento, a amostra (linha 2) absorveu de modo homogêneo todos os comprimentos de onda (por isso houve o escurecimento da cor após a irradiação), havendo um leve pico no início do espectro visível, como pode ser visto na Figura 45. As aquecidas (linhas 3, 4, 5 e 6) apresentaram somente um suave pico no início na região visível e outra leve absorção em 650nm. Note que a significativa janela de transmissão em torno de 560nm, antes vista na linha 1, apresentou-se bem mais rasa nas amostras tratadas.

Figura 45 - Espectro VIS das amostras do grupo 1 antes e após o tratamento de irradiação e aquecimento.

7.1.3. Grupo 2 – Análise da cor em diferentes temperaturas e tempos de exposição

Todas as amostras deste grupo também escureceram totalmente após a irradiação, resultando em cristais de quartzo morion opacos. Os resultados dos aquecimentos e as classificações das cores resultantes são apresentados na Figura 46, no entanto, o espectro VIS não foi feito. Devido à semelhança das cores resultantes após o tratamento, somente os grupos 1, 3, 7, 11, 12 e 17 foram escolhidos para representarem todo o restante dos grupos.

Analizando as fotos na Figura 46A, nota-se que as amostras clarearam quando expostas ao aquecimento. Contudo, houve o predomínio da cor amarela amarronzada. Com 2h de aquecimento, à temperatura de 269°C, (Figura 46B), ainda havia grande quantidade das variáveis M, Y e K, sendo C ausente. Em quatro horas M diminuiu 10% e K em 25%, enquanto que Y aumentou 10%. Em 6h de aquecimento a variável K foi totalmente eliminada, enquanto que Y aumentou para 60%, C e M aumentaram 18%.

Na temperatura de 310°C, traços de marrom foram eliminados e as cores resultantes já possuem nuances esverdeadas (Figura 46A). As variáveis C e M eram ausentes em todas as amostras, Y e K decresceram com o aumento do tempo de exposição ao calor, sendo a variável K totalmente eliminada em 6h (Figura 46C). Nas fotos é possível perceber a sutil

diferença da cor entre essas três amostras, lembrando que a cor sofre pequenas mudanças quando impressa no papel.

Na temperatura mais alta, a 330°C, verificou-se que as três amostras atingiram uma cor amarelo desbotado à quase incolor. Somente as variáveis M e Y foram registradas durante o aquecimento, havendo o registro de M somente no aquecimento de 4h.

Figura 46 – Variação da cor do grupo 2 em diferentes temperaturas e tempo de exposição (A). As cores foram classificadas pelo sistema CMYK e apresentadas em gráficos (B, C e D).

7.1.4. Grupo 3 – Análise da cor em diferentes temperaturas e tempos de exposição

Todas as amostras deste grupo escureceram totalmente após a irradiação e resultaram em um quartzo morion opaco. Os resultados dos aquecimentos e as classificações das cores resultantes são apresentados na Figura 47 e o espectro VIS das amostras antes e após o tratamento de irradiação e aquecimento é exibido na Figura 48.

Figura 47 – Variação da cor do grupo 3 em diferentes temperaturas e tempo de exposição (A). As cores foram classificadas pelo sistema CMYK e apresentadas em gráficos (B e C).

À temperatura de 269°C observou-se que houve pouco clareamento das amostras deste grupo, após 2h de aquecimento, tendo predominado a cor amarela escura, sem nenhuma nuance esverdeada (Figura 47A). O cristal aquecido por 6h também resistiu consideravelmente ao calor, pois a sua coloração final ainda permaneceu próxima à cor da amostra aquecida por 2h. De acordo com o gráfico da Figura 47B, observa-se que a variável Y aumentou 10% a saturação da cor, com o tempo de exposição ao calor, enquanto que as variáveis C e M diminuíram 5%.

Sob a temperatura de 310°C, as variáveis C, M e Y sofreram grandes quedas. A variável Y diminuiu 70%, C e M diminuíram 20%, sendo ambas eliminadas após 6h de aquecimento. A variável K pode, por sua vez, não ter sido detectada até 2h de aquecimento, à 310°C, sendo somente registrada após 6h de exposição ao calor, com um aumento de 10% na porcentagem de saturação de cor (Figura 47C).

Desta forma, os cristais aquecidos à 310°C, apenas clarearam significativamente, principalmente após um tempo de aquecimento maior, porém, somente tons amarelados foram notados.

Os dados espectrométricos das amostras deste grupo são apresentados no gráfico da Figura 48.

Figura 48 - Espectro VIS das amostras do grupo 3 antes e após o tratamento de irradiação e aquecimento.

De acordo com a Figura 48, o *green gold* do grupo 3 corresponde a linha 1 e, assim como a amostra padrão do grupo 1 (Figura 45), apresenta dois picos de absorção: um mais intenso, em torno de 400nm e 450nm, e outro mais suave em torno de 640nm. Foi observado uma janela de transmissão em 560nm, o que faz o cristal transmitir ondas correspondentes ao final do verde e início do amarelo, gerando a típica coloração do *green gold*.

A linha 2 (amostra irradiada e antes do aquecimento) possui uma forte absorção situada entre 400nm e 450nm, que avança na região visível do espectro, absorvendo todos os comprimentos de onda. Por isso, ela se apresenta com uma coloração muito escura. Quando ocorre o aquecimento das amostras irradiadas, a absorção na região ultravioleta próximo e visível diminui (Figura 48).

Na temperatura de 269°C e 2h de aquecimento (linha 3), ainda há forte absorção da região visível do espectro. À medida que o tempo de exposição nesta condição de calor é aumentado, a absorção das ondas eletromagnéticas diminui e, como pode ser visto na linha 4, a amostra quase não apresentou absorção nas regiões do ultravioleta e visível, somente um pico em 425nm foi registrado.

Quando a temperatura foi aumentada, o cristal aquecido a 310°C por 2h (linha 5) seguiu o mesmo padrão da amostra da linha 3, porém, apresentou menor absorção (vale mais acentuado) em torno de 550nm. O espectro desta amostra (linha 5) foi o que mais se assemelhou ao do *green gold* (linha 1), mas as absorções foram bem mais suaves. Assim, os tons esverdeados foram eliminados e o amarelo tornou-se mais visível.

O tempo de exposição da amostra à temperatura de 310°C foi aumentado para 6h e, de acordo com a Figura 48, a linha 6 apresentou-se quase linear, restando somente um suave pico em 425nm. Este padrão foi semelhante ao que ocorreu com a linha 4, porém, a absorção em 425nm desta última foi maior.

7.1.5. Grupo 4 – Análise da cor em diferentes temperaturas e tempos de exposição

Todas as amostras deste grupo também escureceram totalmente após a irradiação, resultando em cristais de quartzo morion opacos. Os resultados dos aquecimentos e as

classificações das cores resultantes são apresentados na Figura 49 e, assim como no grupo 2, o espectro VIS também não foi feito (vide item 6.4.1 - pág. 52). Observou-se que a temperatura de 269°C possivelmente foi muito baixa para eliminar os defeitos criados pela irradiação, então, as amostras permaneceram escuras após o aquecimento (Figura 49A), principalmente quando expostas a um tempo de aquecimento menor.

Figura 49 – Variação da cor do grupo 4 em diferentes temperaturas e tempo de exposição (A). As cores foram classificadas pelo sistema CMYK e apresentadas em gráficos (B, C e D).

De acordo com o gráfico da Figura 49B, todas as variáveis de saturação de cor do cristal diminuíram drasticamente. Inicialmente Y estava em 70% e diminuiu para 50%, enquanto que não houve registro de C nesta condição. A variável M foi eliminada em 6h e K diminuiu 35%, permanecendo 5% desta variável após 6h de aquecimento. Nenhuma nuance esverdeada foi notada, pois a coloração marrom e amarela escura predominaram.

Nas duas primeiras horas, à temperatura de 310°C, as variáveis C e M foram rapidamente eliminadas e não puderam ser registradas. A variável K estava em 20% e, após quatro horas foi também eliminada, enquanto que Y diminuiu 30% (Figura 49C). Na amostra aquecida durante 2h, nesta mesma temperatura (Figura 49A), nota-se algum tom esverdeado. Os valores das variáveis desta amostra foram semelhantes à amostra padrão (Figura 41), porém, o matiz amarelado ainda predominou.

Em duas horas de aquecimento, a 330°C, a variável K diminuiu para 10%, Y para 50%, M e C foram eliminadas. Com o contínuo tratamento térmico Y e K continuaram a apresentar diminuição, 15% e 10% respectivamente. Neste caso, somente a variável M aumentou 10% (Figura 49D).

7.1.6. Grupo 5 – Análise da cor em diferentes temperaturas e tempos de exposição

Todas as amostras deste grupo também escureceram totalmente após a irradiação, resultando em cristais de quartzo morion opacos. Os resultados dos aquecimentos e as classificações das cores resultantes são apresentados na Figura 50 e o espectro VIS também não foi feito (vide item 6.4.1 - pág. 52).

Observando-se as fotos das amostras deste grupo (Figura 50A), aquecidas a 269°C, nota-se que as mesmas clarearam bastante, se comparadas às amostras dos grupos anteriores, nas mesmas condições experimentais. O cristal aquecido nesta temperatura, por um tempo menor (2h), adquiriu uma cor marrom clara, com um suave tom amarelado. As outras duas amostras, respectivamente aquecidas com 4h e 6h, resultaram em cores amareladas, sendo que após 6h de aquecimento o matiz amarelo tornou-se menos expressivo.

No gráfico da Figura 50B, nota-se que a variável de saturação de cor, Y, diminuiu 5% nas quatro primeiras horas e permaneceu em 50% no restante do aquecimento.

Figura 50 – Variação da cor do grupo 5 em diferentes temperaturas e tempo de exposição (A). As cores foram classificadas pelo sistema CMYK e apresentadas em gráficos (B, C e D).

A variável K, que estava em 40% nas duas primeiras horas, diminuiu 25% e depois aumentou levemente 5% em seis horas de aquecimento. As duas primeiras horas de tratamento térmico foram o suficiente para eliminar toda a variável C. Em quatro horas, M, que estava em 20%, foi totalmente eliminada, mantendo-se assim até o final do tratamento.

Submetidas ao aquecimento, à 310°C, as três amostras analisadas neste grupo adquiriram tonalidades verde-amareladas (Figura 50A). O cristal aquecido durante 4h ainda permaneceu escuro, enquanto que aquele aquecido por 6h chegou a clarear demais. A melhor cor foi obtida quando a amostra foi aquecida por apenas 2h. A luminosidade e a saturação ficaram ideais e os valores das variáveis se aproximaram dos valores da amostra padrão, que corresponderam a: C – 0; M – 0; Y – 55; K – 40.

Como pode ser observada, no gráfico da Figura 50C, a variável Y permaneceu constante, em 50%, durante todo o aquecimento; variações foram observadas somente com as variáveis C e K. A variável C não foi registrada no início do aquecimento, mas aumentou ligeiramente para 10%, a partir de 4h de tratamento. A variável K, inicialmente com 20% de saturação de cor, diminuiu 5% em 2h e foi eliminada em 6h.

Como observado nos grupos anteriores, a temperatura de 330°C foi muito alta, tendo clareado rapidamente os cristais, restando somente fracas nuances amareladas (Figura 50A). Nas duas primeiras horas somente a variável Y estava presente com 40%. C e K foram eliminadas rapidamente e M pode ser registrada a partir de quatro horas, se mantendo em 10% até o final (Figura 50D).

7.1.7. Grupo 6 – Análise da cor em diferentes temperaturas e tempos de exposição

Todas as amostras deste grupo também escureceram totalmente após a irradiação, resultando em cristais de quartzo morion opacos. Os resultados dos aquecimentos e as classificações das cores resultantes são apresentados na Figura 51 e o espectro VIS também não foi feito (vide item 6.4.1 - pág. 52).

Na Figura 51A observa-se que as amostras permaneceram escuras quando aquecidas a 269°C, sendo que o cristal adquiriu uma cor amarelo-amarronzada quando aquecido por 2h; após 6h, a cor amarela predominou. Nenhuma nuance esverdeada foi notada.

Quanto à saturação da cor, observa-se que houve poucas mudanças das variáveis à temperatura de 269°C, com diminuição de cerca de 10% e 4%, respectivamente, nas porcentagens das variáveis K e Y (Figura 51B).

À temperatura relativamente mais alta (310°C) as amostras continuaram escuras. No cristal aquecido por 2h o tom marrom ainda foi notado; com o aumento do tempo de aquecimento, somente o amarelo predominou. Esta mesma mudança de cores também ocorreu na temperatura anterior, porém, a 310°C, as amostras ficaram um pouco mais claras (Figura 51A).

De acordo com o gráfico da Figura 51C, em duas horas de aquecimento, a porcentagem de saturação de cor de Y permaneceu inalterada em 100%, sendo que K foi logo eliminada, e C e M atingiram 20%. Com o aumento do tempo de exposição ao aquecimento, Y diminuiu 40%, C foi eliminado e M permaneceu em 10%.

Figura 51 – Variação da cor do grupo 6 em diferentes temperaturas e tempo de exposição (A). As cores foram classificadas pelo sistema CMYK e apresentadas em gráficos (B e C).

7.1.8. Grupo 7 – Análise da cor em diferentes temperaturas e tempos de exposição

Todas as amostras deste grupo também escureceram totalmente após a irradiação, resultando em cristais de quartzo morion opacos. Os resultados dos aquecimentos e as classificações das cores resultantes são apresentados na Figura 52 e o espectro VIS pode ser visto na Figura 53.

A temperatura de 269°C não foi suficiente para clarear as amostras de quartzo deste grupo, em ambos os tempos de exposição utilizados (4h e 8h). Como resultado, observou-se

que não houve mudanças perceptíveis da cor entre as duas amostras, restando somente uma cor marrom com nuances amareladas (Figura 52A). As pequenas mudanças de cor podem ser observadas no comportamento das variáveis ilustradas no gráfico da Figura 52B.

Em quatro horas a variável Y estava em 75%, tendo aumentado ligeiramente para 80%, com 8h de aquecimento. A variação de K também foi muito pequena; após quatro horas ela estava em 45%, tendo diminuído para 40%, após 8h de aquecimento. Inicialmente M estava com 10%, tendo sido eliminada com 8h de aquecimento. Por sua vez, C foi eliminada rapidamente, antes de se completar quatro horas de tratamento térmico.

A amostra aquecida a 310°C, durante 2h, adquiriu matiz amarelado e a outra, aquecida por 6h, adquiriu matiz amarelo muito claro, com um leve tom rosado, quase imperceptível. (Figura 52A).

A Figura 52C mostra a variação de C, M, Y e K para a temperatura de 310°C. A variável Y atingiu 50% com duas horas de aquecimento, tendo diminuído mais 10% nas próximas quatro horas no forno. Logo no início (2h) K atingiu 15%, sendo eliminada até o final do tratamento; C também foi totalmente eliminada, porém, antes das duas primeiras horas. Somente a variável M, nula no início, chegou a 10% em seis horas de aquecimento.

O comportamento do espectro de cada amostra do grupo 7 está representado na Figura 53. A linha 1 mostra a absorção característica do *green gold* de boa qualidade deste grupo, nota-se uma expressiva absorção em 435nm e outra absorção menor em 640nm. A absorção menor em 550nm deixa transmitir comprimentos de ondas verdes e amarelos, causando a cor característica desta variedade. A linha 2, que corresponde à amostra após a irradiação, mostrou uma absorção forte em 435nm. Nota-se um leve pico em 630nm e maior absorção em 550nm.

As amostras aquecidas na temperatura mais baixa (linhas 3 e 4) apresentaram uma absorção maior em 450nm, a partir deste ponto, a absorção diminuiu progressivamente, e não foi notado nenhum outro pico expressivo.

Figura 52 – Variação da cor do grupo 7 em diferentes temperaturas e tempo de exposição (A). As cores foram classificadas pelo sistema CMYK e apresentadas em gráficos (B e C).

A amostra aquecida por 2h a 310°C (linha 5) apresentou uma absorção maior em 442nm seguida de outra menor em torno de 430nm. A pouca absorção em 570nm formou um vale bem raso, deixando transmitir mais os comprimentos de ondas nesta região. Após 6h de exposição ao calor nesta mesma temperatura (linha 6), a amostra apresentou pequena absorção em 435nm e absorveu pouco o restante do espectro visível.

Figura 53 - Espectro VIS das amostras do grupo 7 antes e após o tratamento de irradiação e aquecimento.

7.1.9. Grupo 8 – Análise da cor em diferentes temperaturas e tempos de exposição

Todas as amostras deste grupo também escureceram totalmente após a irradiação, resultando em cristais de quartzo morion opacos. Os resultados dos aquecimentos e as classificações das cores resultantes são apresentados na Figura 54 e o espectro VIS também não foi realizado (vide item 6.4.1 - pág. 52).

Duas amostras foram aquecidas a 269°C durante 2h e 6h. Analisando a mudança das cores nesta temperatura (Figura 54A) foi possível notar um leve toque de amarelo no cristal aquecido durante 6h. O gráfico aponta a presença de três variáveis nas duas primeiras horas de aquecimento: Y: 75%, K: 40%, M: 25%. Tons amarelados somente foram visíveis quando M foi eliminado após 6h de aquecimento, restando somente 50% de Y e 10% de K (Figura 54B).

Figura 54 – Variação da cor do grupo 8 em diferentes temperaturas e tempo de exposição (A). As cores foram classificadas pelo sistema CMYK e apresentadas em gráficos (B, C e D).

Outras duas amostras foram aquecidas a 310°C, e esta temperatura foi suficiente para clareá-las (Figura 54A). Nas duas primeiras horas, as variáveis C e M foram totalmente eliminadas, restando somente 5% de K, a qual foi logo eliminada (Figura 54C). Grandes quantidades de Y permaneceram nas amostras, 50% em 2h e 30% após 6h de aquecimento. O

cristal aquecido por 2h adquiriu um leve tom esverdeado, porém, permaneceu muito claro, e o aquecido por mais tempo quase ficou incolor (Figura 54A).

Quando a temperatura foi aumentada para 330°C (Figura 54A), observou-se que as variáveis C, M e K foram eliminadas rapidamente e somente Y causou cores nesses cristais. Em duas horas Y estava com 40%, e depois de mais quatro horas, diminuiu 20%.

7.1.10. Grupo 9 – Análise da cor em diferentes temperaturas e tempos de exposição

Todas as amostras deste grupo escureceram totalmente após a irradiação e resultaram em um quartzo morion opaco. Os resultados dos aquecimentos e as classificações das cores resultantes são apresentados na Figura 55 e o espectro VIS também não foi realizado (vide item 6.4.1 - pág. 52).

Duas amostras deste grupo foram aquecidas a 269°C, durante 4h e 8h, tendo-se observado que ambas apresentaram resistência para clarear, permanecendo escuras (Figura 55A). De acordo com o gráfico da Figura 55B, nota-se que as variáveis de saturação de cor M, Y e K foram homogêneas com o passar do tempo de exposição ao calor. As variáveis M, Y e K, após 4h de aquecimento, atingiram concentrações de 20%, 80% e 50%, respectivamente e, após mais 4h, M foi eliminada, Y diminuiu 10% e K reduziu 15%.

As duas amostras submetidas à temperatura de 310°C deste grupo apresentaram comportamentos semelhantes ao restante dos grupos até aqui analisados. Em 2h o cristal adquiriu a cor amarela pálida (Figura 55A), e em 6h, o mesmo quase ficou incolor.

De acordo com o gráfico da Figura 55C, as variáveis C e M foram eliminadas nas duas primeiras horas de aquecimento, enquanto que K sofreu pouquíssima variação de 2%. A variável Y, após duas horas, estava com 50%, e com a contínua exposição ao calor, caiu bruscamente para 20%.

Figura 55 – Variação da cor do grupo 9 em diferentes temperaturas e tempo de exposição (A). As cores foram classificadas pelo sistema CMYK e apresentadas em gráficos (B e C).

7.1.11. Grupo 10 – Análise da cor em diferentes temperaturas e tempos de exposição

Todas as amostras deste grupo escureceram totalmente após a irradiação e resultaram em um quartzo morion opaco. Os resultados dos aquecimentos e as classificações das cores resultantes são apresentados na Figura 56 e o espectro VIS também não foi realizado (vide item 6.4.1 - pág. 52).

As três amostras deste grupo, expostas à temperatura de 269°C, ainda permaneceram bastante escuras (Figura 56A). Esta temperatura não foi suficiente para eliminar os defeitos criados. De acordo com o gráfico da Figura 56B, as variáveis M, Y e K variaram bastante ao longo do aquecimento.

Figura 56 – Variação da cor do grupo 10 em diferentes temperaturas e tempo de exposição (A). As cores foram classificadas pelo sistema CMYK e apresentadas em gráficos (B, C e D).

Após duas horas, Y estava com 60%, diminuiu 10% e subiu novamente para 78%. A variável K, que inicialmente estava com 50%, diminuiu para 20%, e voltou a aumentar para 45%. Em duas horas, M atingiu 40%, tendo sido eliminada com 4 horas, voltando a aumentar para 25% em seis horas de tratamento.

Outras três amostras deste grupo, aquecidas a 310°C, também apresentaram comportamentos diferentes entre si durante o aquecimento (Figura 56A). A amostra aquecida por 4h ainda permaneceu mais escura do que àquela aquecida por 2 horas. O comportamento das variáveis nesta temperatura está representado no gráfico da Figura 56C. Em duas horas Y estava com 55%, K com 35%, C e M foram eliminadas. Após 4h de aquecimento, K diminuiu 5% e Y aumentou ligeiramente 3%. Em 6h de exposição ao calor, a variável K foi eliminada, C foi possível ser registrada com 10%, e Y aumentou 2%.

Três amostras deste grupo, submetidas à temperatura de 330°C, apresentaram uma mudança da cor mais uniforme do que a observada nas temperaturas anteriores (Figura 56A). A variável Y permaneceu constante em 50%, nas quatro primeiras horas, e em seis horas diminuiu somente 10%. Em duas horas, K chegou em 15%, e com o contínuo aquecimento, foi eliminada. A variável M foi eliminada em 2h, mas foi registrada nas amostras aquecidas durante 4h e 6h com 10% (Figura 56D).

7.1.12. Grupo 11 – Análise da cor em diferentes temperaturas e tempos de exposição

Todas as amostras deste grupo também escureceram totalmente após a irradiação, resultando em cristais de quartzo morion opacos. Os resultados dos aquecimentos e as classificações das cores resultantes são apresentados na Figura 57 e o espectro VIS pode ser visto na Figura 58.

As duas amostras deste grupo apresentaram discreta mudança de cor, quando aquecidas a 269°C, independentemente do tempo de exposição ao calor. Observou-se que, tanto com 4 horas, como com 8 horas de aquecimento, ambas as amostras conservaram a cor escura (Figura 57A). Observando-se o gráfico da Figura 57B é possível notar que as variáveis M, Y e K diminuíram de forma homogênea com o contínuo aquecimento, enquanto C foi eliminada nas quatro primeiras horas.

A variável Y se manteve com 100% nas quatro primeiras horas; com 8h, ela atingiu a saturação de 77%. Inicialmente, K estava com 60%; com o contínuo aquecimento esta variável diminuiu 15%. Magenta que estava em 40%, após quatro horas de tratamento térmico, diminuiu mais 15%, chegando com 25% de saturação em oito horas de aquecimento.

Já na temperatura de 310°C, os cristais de quartzo apresentaram tonalidades amareladas muito claras, tanto ao aquecimento por 2 horas, como com 6 horas (Figura 57A). As variáveis C e M foram eliminadas logo no começo; em 2h a saturação de K era de 10% e de Y 40%. Após mais 4h de tratamento térmico K foi eliminada, restando a variável Y com 20% de saturação, como mostra a Figura 57C.

Figura 57 – Variação da cor do grupo 11 em diferentes temperaturas e tempo de exposição. As cores foram classificadas pelo sistema CMYK e apresentadas em gráficos.

As mudanças na fração de energia luminosa que foi absorvida por cada uma das amostras deste grupo estão representadas na Figura 58. A linha 1, que corresponde à amostra padrão deste grupo, apresenta maior absorção em 435nm. A partir deste ponto a linha decresce suavemente formando uma leve elevação em 620nm.

A linha 2, que corresponde à amostra irradiada, apresentou a maior absorção em 420nm, diminuindo a absorção dos comprimentos de onda, porém, absorvendo-os de maneira homogênea.

As linhas 3 e 4 mostram que ainda há uma forte absorção de todo o espectro visível (Figura 58). Por isto, é que as amostras aquecidas a 269°C, por 4 e 8 horas, ainda permaneceram escuras após o tratamento (Figura 58). A linha 3 apresentou maior absorção em 481nm, enquanto que a linha 4 apresentou a maior absorção em 450nm, e ambas mostraram um leve pico em 630nm, enquanto que o vale em 550nm (típico do *green gold*) apresentou-se muito raso.

Figura 58 - Espectro VIS das amostras do grupo 11 antes e após o tratamento de irradiação e aquecimento.

As linhas 5 e 6, correspondentes às amostras aquecidas à 310°C, mostram que houve pouca absorção dos comprimentos de onda na região visível. A maior absorção ocorreu em 435nm, sendo que o pico da linha 5 foi maior. No restante da região visível a absorção foi

homogênea apresentando um padrão linear. Nesta temperatura a destruição dos defeitos estruturais foi quase completa, clareando quase totalmente as amostras (Figura 57A).

7.1.13. Grupo 12 – Análise da cor em diferentes temperaturas e tempos de exposição

As amostras deste grupo escureceram parcialmente após a irradiação, resultando tanto em cristais de quartzo morion opacos como em quartzos fumês. Os resultados dos aquecimentos e as classificações das cores resultantes são apresentados na Figura 59 e o espectro VIS pode ser visto na Figura 60.

Duas amostras de quartzo foram aquecidas a 269°C e 310°C. Ao contrário dos grupos anteriores, estas duas temperaturas foram muito altas para o tratamento térmico do grupo 12, mesmo com um tempo pequeno de exposição ao calor. Na Figura 59A nota-se que as amostras ficaram incolores após o aquecimento, nessas condições e que as amostras irradiadas adquiriram a coloração fumê.

Inicialmente, no gráfico da Figura 59B, a variável de saturação de cor M estava com 20%, Y com 100% e K com 70%, proporcionando a coloração fumê. Quando aquecida a 269°C, durante 1h, todas as variáveis foram eliminadas. À 310°C (Figura 59C) os valores das variáveis da amostra antes do aquecimento foram praticamente iguais daquela aquecida a 269°C, com exceção de K, que ficou com 60% de saturação. Após o aquecimento também resultou na coloração incolor em 1h.

Observou-se, também, que outras amostras deste grupo, mesmo que aquecidas numa temperatura mais baixa, a 217°C, ainda assim ficaram incolores, tendo passado rapidamente por matizes amareladas pálidas.

Paradoxalmente, porém, quando uma amostra do grupo 12 foi aquecida a 330°C, a mesma se comportou de forma anômala, em relação ao resultado obtido após o aquecimento das amostras anteriores, tendo a mesma adquirida um matiz esverdeado. Vale frisar, no entanto, que esta amostra foi irradiada com a mesma dose de 330kGy, e aquecida nas mesmas condições. Na foto da Figura 59A é possível ver a coloração verde resultante, após 40min de tratamento térmico.

Figura 59 – Variação da cor do grupo 12 em diferentes temperaturas e tempo de exposição (A). As cores foram classificadas pelo sistema CMYK e representadas em gráficos (B e C).

De acordo com o espectro da Figura 60 a maior absorção ocorreu em 470nm, decrescendo a partir de então, formando uma absorção menor entre 600nm e 650nm e transmitindo principalmente os comprimentos de onda entre 542 a 600nm.

As amostras estudadas neste grupo se comportaram de maneira muito distinta das demais discutidas até o momento. Observou-se que, após a irradiação, as amostras do grupo 12 não escureceram totalmente, efeito observado nos grupos anteriores. Este fato também

ocorreu nos grupos subsequentes (G13, G14, G15, G16 e G17), sendo as prováveis razões, possivelmente comuns a todos eles. As cores dos cristais após a irradiação variaram entre marrom claro à marrom acinzentado; o espectro de absorção de luz das amostras do grupo 12 escurecidas pela irradiação é apresentado na Figura 61.

Figura 60 – Espectro de absorção VIS da amostra do grupo 12 que resultou em um matiz esverdeado.

Figura 61 – Espectro de absorção VIS das amostras somente irradiada do grupo 12.

De acordo com os dados do espectro de absorção de luz, ilustrados na Figura 61, as amostras “a”, “b” e “c” apresentaram baixa absorção de luminosidade na região visível, possuindo, por isto, tonalidades claras. Em contraposição, as amostras “d” e “e” apresentaram alta absorção de luz nesta região, evidenciada pelos grandes picos de absorbância observados no início do visível, resultando em cores mais escuras. Notou-se que, dentro deste grupo, os cristais de quartzo se comportaram de maneira distinta, após terem sido irradiados com a mesma dose.

7.1.14. Grupo 13 – Análise da cor em diferentes temperaturas e tempos de exposição

As amostras deste grupo escureceram parcialmente após a irradiação, resultando em quartzos fumê. Os resultados dos aquecimentos e as classificações das cores resultantes são apresentados na Figura 62 e o espectro VIS não foi realizado (vide item 6.4.1 - pág. 52).

Neste grupo, observou-se que mesmo a temperatura mais baixa (217°C) foi excessiva para o aquecimento das amostras deste grupo. Na Figura 62A nota-se que a amostra aquecida a esta temperatura ficou quase incolor. Quando a temperatura foi aumentada para 269°C toda a coloração foi eliminada, resultando novamente em um quartzo hialino, após 15 minutos de exposição ao calor. Durante o aquecimento das amostras deste grupo não foi observado nenhuma coloração similar à amostra padrão do G13 (Figura 41). Somente o matiz marrom amarelado foi notado.

Na amostra irradiada, como pode ser visto no gráfico da Figura 62B, a variável de saturação de cor M estava com 20%, Y com 80% e K com 50%, proporcionando a coloração fumê. Após o aquecimento a 217°C durante 2h, M e K foram eliminadas, restando somente 15% de Y, que conferiu à amostra um matiz amarelo claro.

Na temperatura de 269°C (Figura 62C) os valores das variáveis de cor da amostra irradiada foram praticamente iguais aos observados após o aquecimento a 217°C, com exceção de K, que ficou com 60% de saturação.

Figura 62 – Variação da cor do grupo 13 em diferentes temperaturas e tempo de exposição (A). As cores foram classificadas pelo sistema CMYK e representadas em gráficos (B e C).

7.1.15. Grupo 14 – Análise da cor em diferentes temperaturas e tempos de exposição

As amostras deste grupo escureceram parcialmente após a irradiação, resultando em quartzos fumês. Os resultados dos aquecimentos e as classificações das cores resultantes são apresentados na Figura 63 e o espectro VIS não foi realizado (vide item 6.4.1 - pág. 52).

Na temperatura de 269°C a amostra ficou totalmente incolor em 20 minutos de aquecimento (Figura 63A). Após a irradiação a amostra fumê possuía 40% de saturação da

cor M, 100% de Y e 60% de K. Após 20 minutos exposta ao calor, as variáveis de cor foram eliminadas (Figura 63C). A destruição dos centros de cor nestas condições foi demasiadamente rápida, dificultando a observação do clareamento.

Deste modo, outra amostra do mesmo grupo foi aquecida numa temperatura mais baixa, a 217°C, assim, foi possível observar melhor a mudança das cores. De acordo com a Figura 63B, a amostra quando irradiada possuía 35% de C e M, e 90% de Y. Quando aquecida por 2h, a variável Y diminuiu para 50% de saturação, C e M diminuíram 15%, e somente um matiz marrom foi notado.

Figura 63 – Variação da cor do grupo 14 em diferentes temperaturas e tempo de exposição (A). As cores foram classificadas pelo sistema CMYK e representadas em gráficos (B e C).

Como pode ser visto nas fotos da Figura 63A, o matiz marrom predominou nesses cristais após o aquecimento. Quando irradiados não escureceram totalmente, tendo adquirido a coloração fumê. Na exposição ao calor, assim como os grupos 12 e 13, as amostras deste grupo clarearam rapidamente.

7.1.16. Grupo 15 – Análise da cor em diferentes temperaturas e tempos de exposição

As amostras deste grupo escureceram parcialmente após a irradiação, resultando em quartzos fumês. Os resultados dos aquecimentos e as classificações das cores resultantes são apresentados na Figura 64 e o espectro VIS não foi realizado (vide item 6.4.1 - pág. 52).

Figura 64 – Variação da cor do grupo 15 em diferentes temperaturas e tempo de exposição (A). As cores foram classificadas pelo sistema CMYK e representadas em gráficos (B e C).

Este grupo teve comportamento similar aos grupos G12, G13 e G14 frente aos tratamentos por irradiação e calor. De acordo com a Figura 64A, mesmo exposta à temperatura de 217°C, durante 2h, a amostra ainda permaneceu escura. Antes do aquecimento, a saturação de cor do cristal fumê apresentava 30% de M, 100% de Y e 60% de K. Após o tratamento térmico, durante duas horas, as variáveis de cor diminuíram pouco: M 20%, Y 40% e K 50% (Figura 64B), predominando ainda um matiz marrom escuro.

A temperatura mais alta (269°C), por sua vez, deixou a amostra quase incolor (Figura 64A). Antes do aquecimento, a saturação de cor do cristal fumê apresentava 25% de M, 90% de Y e 45% de K. Após 20 minutos exposto ao calor, quase todas as variáveis de cor foram eliminadas, restando somente 5% de Y (Figura 64C).

7.1.17. Grupo 16 – Análise da cor em diferentes temperaturas e tempos de exposição

As amostras deste grupo escureceram parcialmente após a irradiação, resultando em quartzos fumês. Os resultados dos aquecimentos e as classificações das cores resultantes são apresentados na Figura 65 e o espectro VIS não foi realizado (vide item 6.4.1 - pág. 52).

Duas amostras deste grupo foram aquecidas a 217°C e, ao contrário dos grupos discutidos até o momento, esta temperatura foi alta o suficiente para destruir os centros de cor rapidamente, deixando as amostras incolores em 30 e 40 minutos. Somente matizes amarronzados com um pouco de amarelo foram notadas nos dois cristais aquecidos (Figura 65A).

Como mostra a Figura 65B, o cristal antes do tratamento térmico apresentava uma saturação de cor contendo 40% de C e M, e 100% de Y. Após 30 minutos, K foi eliminada, M e Y diminuíram para 5% e 10%, respectivamente, resultando em um matiz marrom muito claro.

Outra amostra aquecida na mesma temperatura, por um tempo maior, ficou incolor em 40 minutos (Figura 65A). Inicialmente a amostra, de cor fumê, apresentava saturação de cor contendo 30% de M, 100% de Y e 60% de K. Após o aquecimento todas as variáveis foram eliminadas (Figura 65C).

Figura 65 – Variação da cor do grupo 16 em diferentes temperaturas e tempo de exposição (A). As cores foram classificadas pelo sistema CMYK e representadas em gráficos (B e C).

7.1.18. Grupo 17 – Análise da cor em diferentes temperaturas e tempos de exposição

As amostras deste grupo escureceram parcialmente após a irradiação, resultando em quartzos fumês. Os resultados dos aquecimentos e as classificações das cores resultantes são apresentados na Figura 66 e o espectro VIS pode ser visto na Figura 67.

Duas amostras deste grupo foram aquecidas a 217°C, durante 30 e 40 minutos. Com 30 minutos de aquecimento, porém, nesta mesma temperatura, o cristal continuou ainda muito

escuro (Figura 66A). A cor fumê desta amostra antes do aquecimento apresentava saturação de cor contendo 45% de M, 100% de Y e 60% de K. Após meia hora de exposição ao calor, as variáveis diminuíram para 25% de M, 38% de Y e 45% de K, resultando ainda em um matiz marrom relativamente escuro (Figura 66B).

A segunda amostra, aquecida durante 40 minutos em baixa temperatura (217°C), se comportou de forma similar ao G16, tornando-se incolor. Todas as variáveis de cor que, inicialmente, estavam com: M 20%; Y 80% e K 50%, foram eliminadas (Figura 66C).

Figura 66 – Variação da cor do grupo 17 em diferentes temperaturas e tempo de exposição (A). As cores foram classificadas pelo sistema CMYK e representadas em gráficos (B e C).

De acordo com a linha 1 da Figura 67, foi possível notar que a amostra padrão não mais correspondia ao *green gold* de boa qualidade. Houve pouca absorção de luminosidade

entre 400nm e 500nm, sendo o pico de absorbância, em 640nm, quase ausente; consequentemente, a transmissão dos comprimentos de ondas correspondentes ao amarelo e ao verde não ocorreu. Por isso, o *green gold* representativo deste grupo possuía tonalidade muito escura, predominando o matiz marrom.

Analisando as linhas 2 e 3 das amostras aquecidas, nota-se que os defeitos que causam absorção da luz foram eliminados rapidamente (Figura 67). O cristal aquecido durante 30 minutos (linha 2) ainda apresentava uma pequena absorção de luz entre 440nm e 550nm. Já na amostra aquecida por 40 minutos (linha 3) os picos de absorbância foram eliminados, havendo somente leve absorção de luz a partir de 600nm.

Figura 67 – Espectro VIS das amostras do grupo 17 antes e após o tratamento de irradiação e aquecimento.

7.2. Lote J.F – Joaquim Felício (MG)

7.2.1. Grupo JF – Análise da cor em diferentes tempos de exposição

Os resultados dos aquecimentos e das classificações das cores deste lote de quartzo morion são apresentados na Figura 68 e os espectros VIS nas Figuras 69 e 70.

Três amostras de quartzo morion foram aquecidas a 269°C com diferentes tempos de exposição: 50 minutos, 70 minutos e 90 minutos. O cristal aquecido por um tempo menor

apresentou a seguinte saturação de cor: M:30%, Y:57%, K:45%. Quando o segundo cristal foi aquecido por 20 minutos a mais do que o primeiro, a variável magenta foi eliminada, restando somente 30% de Y e 45% de K. A saturação destas variáveis diminuiu com o contínuo aquecimento. A amostra submetida ao aquecimento por um tempo maior (90 min.) apresentou 20% de Y e 10% de K (Figura 68 B).

Este lote não apresentou a coloração amarelo-esverdeada, somente tons fumês foram registrados (Figura 68 A).

Figura 68 – Variação da cor das amostras provenientes de Joaquim Felício (MG) a temperatura de 269°C. As cores foram classificadas pelo sistema CMYK.

As Figuras 69 e 70 ilustram o espectro da cor da amostra padrão e das três amostras tratadas deste grupo, respectivamente. A amostra natural possuía coloração bastante escura devido à irradiação proveniente de uma fonte de energia natural; por isto, a linha do espectro deste cristal mostrou forte absorção na região visível, principalmente em 485nm (Figura 69).

A quantidade de Al que ocupa a posição do Si na estrutura cristalina do quartzo controla o escurecimento deste mineral, após a irradiação, sendo os defeitos criados dependentes desta substituição (IWASAKI & IWASAKI, 1993).

Figura 69 - Espectro VIS da amostra irradiada naturalmente proveniente de Joaquim Felício (MG).

Analisando a Figura 70 observa-se que possivelmente há variações no teor dos elementos químicos dentro de um único cristal, como verificado nas amostras “b” e “c”, onde nota-se que as linhas de absorção luminosa dos topos dos cristais são bem mais escuras que em suas bases.

Por isto, as linhas do espectro mostraram uma absorção muito forte na região visível (470nm), enquanto que a base, por ser mais clara, apresentou somente leves picos de absorbância em 430nm e 450nm, que diminui à medida que a onda avança para as regiões de menor energia.

Figura 70 - Espectro VIS das amostras aquecidas provenientes de Joaquim Felício (MG).

As cores resultantes dos aquecimentos das amostras de quartzo provenientes de Joaquim Felício não se assemelharam ao *green gold*; somente matizes marrons e cinzas predominaram (Figura 68).

8. DISCUSSÕES

Considerando que as amostras de quartzo utilizadas neste trabalho correspondem às variedades *green gold* e morion, e que as análises químicas e a coleta do material direto do campo não foram realizados, mas mesmo assim é possível fazer algumas considerações, baseadas em informações disponíveis na literatura, sobre a causa dessas cores no mineral quartzo e seu ambiente de formação, e correlacioná-los aos resultados aqui obtidos.

Segundo ROSSMAN (1994), a coloração fumê / morion resulta da irradiação natural ou não de quartzos que contêm alumínio. A irradiação pode causar os chamados centros de cor no mineral, que são defeitos eletrônicos na estrutura do cristal que absorvem a luz, produzindo específicas bandas de absorção que irão proporcionar cor ao material (HENN & GÜTTLER, 2009).

A Figura 71 ilustra a estrutura de forma esquemática do mineral quartzo, onde o íon Al^{3+} substitui o íon Si^{4+} . Há também um íon monovalente H^+ (Li^+ ou Na^+) próximo ao Al, numa região intersticial entre os tetraedros mantendo a eletroneutralidade do cristal.

Figura 71 – Representação esquemática da estrutura do quartzo: (a) puro, (b) contendo alumínio como impureza. A radiação ionizante ejeta um elétron de um oxigênio adjacente ao alumínio substitucional (CASTAÑEDA et al., 2001).

Quando a amostra é submetida à irradiação, este processo expulsa um elétron do oxigênio próximo ao Al^{3+} , este elétron pode ser capturado pelo próton com a consequente formação de um átomo de H (Li ou Na) (NASSAU, 2001):

A luz é absorvida pelo O^- , ou seja, a falta de um elétron nas nuvens eletrônicas dos oxigênios (referenciados como um defeito cristalino $[\text{AlO}_4]^{4-}$) permite aos elétrons remanescentes realizar várias transições eletrônicas, absorvendo luz em todo o espectro visível (LAMEIRAS & NUNES, 2004).

Este grupo absorvendo a luz produz o escurecimento do quartzo e é o chamado centro de cor. A etapa de aquecimento reverte este processo, assim a equação 11 passa a ser a primeira a ser realizada seguida da equação 10 (Figura 71). Segundo LAMEIRAS & NUNES (2004), a cor dependerá tanto da dose de irradiação como do tipo de íon monovalente que faz o equilíbrio da carga.

Deste modo, é possível afirmar que nas amostras deste trabalho, por terem sido expostas à irradiação e ao aquecimento, provavelmente centros de cor foram formados e, conseqüentemente, destruídos quando os lotes foram aquecidos novamente. É muito provável que o Al esteja presente, em teores variáveis, nos dois lotes estudados, pois todos os grupos do lote S.A (Santana do Araguaia – PA) e J.F (Joaquim Felício – MG) escureceram após a irradiação induzida e natural, respectivamente.

Além disso, a presença de alumínio é detectada pela forte absorção entre 400nm e 500nm presente nos espectros dos dois lotes que, segundo KOUMVAKALIS (1980), é causado pelos centros $[AlSiO_4]^-$.

De acordo com ROSSMAN (1994), nas tonalidades fumês o íon H^+ é o responsável na captura do elétron durante a irradiação. Segundo este mesmo autor, o espectro do quartzo esfumado possui bandas de absorção próximas a 427 e 670nm, e a absorção cresce na região do ultravioleta (Figura 72).

Figura 72 – Espectro de absorção óptica do quartzo esfumado causado pelo alumínio substitucional. (Fonte: ROSSMAN, 1994)

Os espectros de absorção no VIS das amostras deste estudo mostrados nas Figuras 45, 48, 53, 60, 61, 67, 69 e 70, possuem um comportamento semelhante ao espectro do quartzo esfumado causado pelo alumínio substitucional estudado por ROSSMAN (1994) (Figura 72). Picos próximos a 450 e 670nm estão presentes tanto nas amostras padrão como nas irradiadas e aquecidas nos dois lotes deste trabalho.

Suas diferentes intensidades estão relacionadas com um teor de alumínio variável, pois, segundo GRIFFITHS et al. (1955) e DITCHBURN (1954, *apud* GUZZO, 1992, p12) o grau de escurecimento dos cristais de quartzo frente à irradiação guarda relação direta com o teor de alumínio presente na amostra.

Partindo do pressuposto da provável presença de alumínio ocupando o sítio do silício, e a compensação de carga sendo feita por um íon monovalente, centros $[Al_{Si}O_4 / M^+]^0$ estão presentes na estrutura e não provocam absorção de luz (provavelmente $M^+ = Li, H, Na, K$) (GUZZO, 1992).

Nestes casos, a irradiação dissocia estes centros:

Quando se interrompe a exposição aos raios gama, tem-se uma população dos defeitos $[Al_{Si}O_4]^-$, $[Al_{Si}O_4 / h^+]^0$, M^+ , h^+ , e^- , M_i (NUNES, 2005).

A partir daí, diversas reações podem ou não acontecer. Como os dois lotes foram expostos à irradiação antes de serem aquecidos, é possível que o íon M^+ tenha migrado para longe do centro $[Al_{Si}O_4]^-$ (equação 13).

De acordo com o trabalho de NUNES (2005), os picos de absorção de luz na região visível são devidos ao defeito $[Al_{Si}O_4 / h^+]^0$, enquanto os picos de absorção no ultravioleta próximo são atribuídos ao defeito $[Al_{Si}O_4]^-$. A Figura 73 exhibe as transições eletrônicas esperadas para esses defeitos.

Figura 73 – Transições eletrônicas esperadas para os defeitos $[AlSiO_4]^-$ e $[AlSiO_4/h^+]^0$ (Fonte: NUNES, 2005).

Como o espectrofotômetro utilizado possuía detecção de radiação luminosa somente no visível, não foi possível afirmar a presença do defeito $[AlSiO_4]^-$. No entanto, todas as amostras do lote S.A (Figuras 42, 43, 45, 48, 53, 60, 61 e 67) apresentaram maior ou menor absorção próxima a 640nm que, segundo NUNES (2005), indica o defeito $[AlSiO_4/h^+]^0$. A grande absorção no visível das amostras do lote J.F (Figuras 69 e 70) possivelmente é causada pela superposição dos picos de absorção (365nm, 475nm e 650nm) causados por esse defeito (NUNES, 2005).

Quando há o aquecimento a estabilidade pode ser recuperada pela migração do íon M^+ até o centro de cor ou pela liberação de um elétron, que poderia se combinar com M^+ resultando num átomo neutro numa posição intersticial NUNES (2005):

Segundo ITOH et al. (2002), a reação 14 é acompanhada pela emissão de um fóton de 420nm. Esta recuperação da estabilidade foi percebida pelo clareamento do quartzo durante o aquecimento e pela quase eliminação dos picos de absorção em 425nm dos dois lotes.

De acordo com ROSSMAN (1994), a coloração do *green gold* se desenvolve quando há altas quantidades de Al, Li e H na estrutura química do quartzo. Os dados de EPR, observados em estudos feitos por este autor, mostraram que o Si é substituído pelo Al nesta variedade de cor, e que a compensação química é feita por íons próximos de H^+ e Li^+ . A irradiação gera centros de cor gerando um centro como: $[AlO_4/H, Li]^0$. A coloração observada por ele também foi proporcional à quantidade de lítio, sendo as tonalidades pálidas vinculadas às altas quantidades de Al e H.

HENN & GÜTTLER (2009) também afirmaram que esta cor está relacionada à presença simultânea de centros AlO_4 e FeO_4 , sendo o Li o compensador de carga, além de ligações do tipo OH e Si-OH são ausentes. No entanto, segundo HALLIBURTON (1989), centros $[Al_{Si}O_4/Li^+]^0$ são mais comuns em cristais de ametista natural e citrino.

As melhores tonalidades do *green gold* (aquelas que possuem maior valor no mercado) são representadas pelos grupos 1 ao 11 e, portanto, há grande probabilidade destas amostras apresentarem uma concentração significativa de centros de cores $[Al_{Si}O_4/Li^+]^0$.

A partir do grupo 12 (lote S.A), é possível notar matizes marrons e, conseqüentemente, o preço tende a diminuir. É provável que centros $[Al_{Si}O_4/H^+]^0$ comecem a predominar nas amostras dos grupos 12 ao 17, assim como podem estar presentes em grandes quantidades nos cristais do lote J.F.

Outro aspecto que pode estar relacionado com a presença desses dois centros ($[Al_{Si}O_4/H, Li]^0$), é o grau de escurecimento das amostras após a irradiação. GUZZO (1992) e GUZZO et al. (2006) verificaram que amostras com elevada concentração de lítio apresentavam grau de escurecimento maior do que amostras com elevada concentração de hidrogênio, após terem sido irradiadas.

Até o grupo 11 as amostras escureceram totalmente após a irradiação e precisaram de maior tempo de exposição ao calor ou uma temperatura maior (269°C a 330°C) para clarearem. Ao contrário dos grupos 12 ao 17, os quais escureceram parcialmente, clarearam mais rapidamente em temperaturas mais baixas (217°C a 269°C).

As amostras provenientes de Joaquim Felício mostraram-se mais instáveis durante o aquecimento em relação aos grupos de Santana do Araguaia, uma vez que o clareamento das

primeiras aconteceu muito rápido. O hidrogênio possui grande mobilidade, por isto, ele pode facilmente voltar a sua posição de origem, refletindo no rápido clareamento das amostras.

GUZZO (1992) concluiu que a formação de centros $[Al_{Si}O_4 / h^+]^0$ é proporcional à concentração de centros $[Al_{Si}O_4 / Li^+]^0$ e inversamente proporcional à de centros $[Al_{Si}O_4 / H^+]^0$. Provavelmente, isso ocorre porque a formação dos centros $[Al_{Si}O_4 / h^+]^0$ e $[Al_{Si}O_4 / H^+]^0$ são processos concorrentes, uma vez que a mobilidade do hidrogênio na rede cristalina do quartzo é elevada (NUNES, 2005).

GUZZO et al. (1997) supuseram que centros $[Al_{Si}O_4/Li^+]^0$ possuem maior facilidade de estar dissociados e transformados em $[Al_{Si}O_4/h^+]^0$. Amostras com predominância de centros $[Al_{Si}O_4/OH^+]^0$ possuem pouca formação de $[Al_{Si}O_4/h^+]^0$ quando irradiadas e vice-versa.

Em vista disso, é provável que as amostras dos grupos 12 ao 17, inclusive o lote J.F, possuam menores associações Al-Li em sua estrutura, em contraposição aos grupos 1 ao 11; o que levaria à menor formação de centros $[Al_{Si}O_4 / h^+]^0$ (clareamento parcial) e a maior concentração de centros $[Al_{Si}O_4 / H^+]^0$.

A classificação das cores das amostras padrão de *green gold* do lote S.A (Figura 41), mostrou que a variável C é ausente e a linha de saturação de Y é sempre maior que a de K. A variável M só aparece a partir do grupo 12 em diante, justamente quando matizes marrons são notados a olho nu.

ROSSMAN (1994) afirma que a cor amarelo-esverdeada do *green gold* é provocada pela absorção em torno de 400nm. Adicionalmente há uma absorção por volta de 670nm que é presente com baixa intensidade (Figura 74). A cor é devido à predominância da absorção no violeta e no final do azul do espectro visível.

Figura 74 – Espectro de absorção óptica do mineral *green gold* (Rossman, 1994).

As amostras de boa qualidade gemológica do lote S.A, antes do tratamento realizado neste trabalho, possuíam picos de absorções (Figuras 42) praticamente nas mesmas regiões do espectro visível citado por ROSSMAN (1994) (Figura 74). Os picos próximos a 425nm e 640nm, em combinação com a menor absorção em torno de 560nm (correspondente a uma porção do verde e do amarelo), são típicos da variedade *green gold* de boa qualidade deste trabalho.

Até o grupo 6 estas três feições são mais acentuadas, do grupo 7 ao 11, tornam-se menos expressivas, sendo muito suaves do grupo 12 em diante (Figuras 42 e 43). Os espectros de absorção do lote J.F (Figuras 69 e 70) apresentam um padrão semelhante, mas com fortes absorções em todo o visível.

Após o aquecimento das amostras irradiadas dos dois lotes, nenhuma das amostras resultou na cor amarelo-esverdeada de boa qualidade. Assim, constatou-se que tanto as temperaturas mais baixas (269°C), como as mais altas (310°C), e também, o tempo menor ou maior de exposição das amostras do grupo 3 ao calor, não foram capazes de reproduzir qualquer nuance esverdeado, característico da coloração do quartzo *green gold*.

Os cristais de quartzo dos grupos 7, 9, 10 e 11 se comportaram de maneira muito peculiar em relação ao resto do lote S.A. Principalmente no grupo 10, houve grandes alterações de todas as variáveis dentro de uma mesma temperatura. Durante o aquecimento, foi possível notar que as amostras de quartzo destes grupos tiveram maior dificuldade para clarear do que os outros. Isto pode estar relacionado à presença de altos teores e diferentes

combinações de Al, Li e H na composição química destas amostras, gerando grandes quantidades de defeitos para serem eliminados.

De acordo com a Figura 50A, o cristal do grupo 5 aquecido por 2h, a 330°C, chegou o mais próximo da coloração *green gold*, porém, a nuance esverdeada foi pouco acentuada. Uma das características marcantes das amostras padrão de quartzo *green gold* de boa qualidade do nosso estudo (Tabela 3) foi a presença de quantidades equilibradas somente das variáveis Y e K.

Todavia, embora as variáveis Y e K estivessem presentes nas amostras tratadas não foi possível dizer que a cor resultante correspondeu ao típico amarelo-esverdeado do *green gold*, uma vez que não foi observado o equilíbrio entre elas.

Foi possível notar a cor verde no início do aquecimento de todo o lote S.A, porém, era muito instável e logo dava lugar aos tons amarelados. O cristal de tonalidade verde do grupo 12 foi o único retirado do forno a tempo antes da mudança para outras cores. A presença de H₂O e Fe podem influenciar nesta cor, assim como a posição destes íons na estrutura cristalina, porém, a causa da cor neste estudo é desconhecida.

O fato das amostras responderem diferentemente ao tratamento, algumas apresentando resistência ao calor, outras, perda rápida de cor, assim como variações anômalas na saturação das variáveis (C, M, Y, K), demonstra presença de elementos com teores variáveis dentro da estrutura, mesmo com cores semelhantes e provenientes de um mesmo local.

Devido a isto, é quase impossível prever o comportamento das amostras de quartzo diante do tratamento. Os teores dos elementos e a distribuição dos defeitos na estrutura são variáveis, e isto pode ser visto nas amostras aquecidas do lote J.F (Figura 68), que resultaram em um degrade de cor num mesmo cristal.

Amostras do mesmo grupo tendem a se comportar de maneira semelhante, mas isto não é regra, pois, frequentemente, reagem de formas muito distintas entre si. Até agora, nenhum sistema foi encontrado para uma sistematização do comportamento do mineral quartzo diante do tratamento para mudança da cor.

IWASAKI et al. (1991) e GUZZO et al. (1997 e 2006) investigaram a formação de centros de cor em cristais de quartzo provenientes de vários estados brasileiros, através de métodos espectroscópicos no infravermelho e de absorção atômica (AAS). Esses autores correlacionaram o escurecimento das amostras de quartzo após a irradiação (ou seja, a formação de centros de cor relacionados ao Al) com a composição química e o ambiente de formação. A Tabela 4 sintetiza esses resultados.

Tabela 4 – Conteúdo (ppm) de Al, Li, Na, K e “broad OH band” (N/106Si) contido em amostras de quartzo natural classificados pelo grau de escurecimento DD (cm⁻¹) (Fonte: modificado de GUZZO et al., 1997).

Grupo	Origem da amostra	Ambiente	DD	Al	Li	Na	K	OH
I	São Gabriel (RS)	Hidrotermal	0.1	179	17	209	54	4399
	Palmeira (CE)	Hidrotermal	0.3	309	84	11	3	224
	Cristalândia (TO)	Hidrotermal	0.4	55	9	-	-	67
	Felipe (TO)	Hidrotermal	0.5	51	15	4	1	73
II	Pium (TO)	Hidrotermal	1.4	142	53	-	-	95
	Cristalina (GO)	Pegmatito	1.5	412	131	15	2	249
	Batatal (MG)	Pegmatito	2.0	50	35	1	1	44
	Limoeiro (MG)	Pegmatito	1.8	34	24	3	-	42
III	Alto Alegre (CE)	Pegmatito	2.5	47	43	1	1	39
	Itapetininga (BA)	Pegmatito	2.9	166	63	7	1	82
	Solenópole (CE)	Pegmatito	3.2	100	106	7	1	32
	Bicas (MG)	Pegmatito	4.8	189	188	3	1	89
	G.Valadares (MG)	Pegmatito	5.9	282	224	1	1	32

As amostras que resultaram em um maior grau de escurecimento apresentavam o elemento Li como principal compensador de carga na substituição do Si pelo Al. A formação de centros de cor relacionados ao Al foi menos efetiva em amostras com predomínio de OH, as quais eram de origem hidrotermal de baixa temperatura. Associações entre Al-OH predominavam em amostras de origem hidrotermal e Al-Li eram dominantes em cristais de origem pegmatítica.

Em razão disto, é possível que os cristais de quartzo provenientes de Joaquim Felício sejam de origem hidrotermal, assim como a geologia dos arredores da cidade também leva a crer nisto. Infere-se, portanto, que no ambiente de formação destes cristais não havia Li suficiente, e sim, H ou H₂O em abundância, o que dificultou a formação da cor amarelo-esverdeado após o tratamento.

Já o lote de Santana do Araguaia é provável que seja proveniente de pegmatitos ricos em Li, uma vez que Al-Li é dominante em cristais de origem pegmatítica. Sendo assim, amostras de quartzo desse ambiente seriam o ideal para o tratamento da cor visando tonalidades amarelo-esverdeadas. No entanto, não é só a composição química que influenciará na cor final, a dose de irradiação também possui papel fundamental e esta influência ainda precisa de mais estudos.

O lote S.A possuía elementos químicos necessários para a formação da cor amarelo-esverdeado após o tratamento adicional deste trabalho, uma vez que as amostras fornecidas eram *green gold* de boa qualidade. A dose pode não ter sido adequada ou, um segundo tratamento pode ter gerado modificações mais significativas na posição dos íons na malha cristalina do mineral. Assim, a dose exata deve ser ajustada para cada caso e irá depender da origem da amostra, não havendo ainda uma padronização do tratamento para resultar na coloração amarelo-esverdeado do *green gold*.

No mercado joalheiro esta cor típica amarelo-esverdeada é uma das mais apreciadas entre os quartzos tratados. Esta variedade, quando apresenta boa qualidade gemológica, é lapidada (Figura 75) e comercializada a valores que atingem cerca de 20 a 30 dólares/quilate, em contraposição ao quartzo incolor, nas mesmas condições, com 1 dólar/quilate (DNPM, 2009).

Figura 75- Quartzo *green gold* de boa qualidade gemológica bruto (esq.) e lapidado.

A estabilidade à luz do dia desta cor é boa, porém, quando exposta a um intenso calor, como, por exemplo, sob o maçarico do joalheiro, devem-se tomar alguns cuidados. Como pode ser comprovado por esse estudo, sob forte calor a cor da gema pode sofrer alterações ou até mesmo perder totalmente a cor. Caso isto aconteça, é pouco provável que, se tratada pela segunda vez, a cor volte àquela original. Além disso, quando submetida às mudanças abruptas de calor a gema pode fraturar, danificando, assim, a sua aparência e diminuindo o seu valor no mercado.

9. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos e nas condições experimentais deste trabalho foi possível concluir:

1. Todos os grupos do lote de Santana do Araguaia – PA quando aquecidos para perderem a cor, irradiados e aquecidos novamente, assim como o lote de Joaquim Felício quando submetido ao tratamento térmico, não reproduziram o matiz típico amarelo-esverdeado característico da variedade *green gold*.
2. Amostras de cristais de quartzo *green gold* dos grupos 1 a 11, provenientes de Santana do Araguaia – PA, quando previamente expostas ao calor para eliminação da cor, e depois, submetidas à irradiação gama, escureceram totalmente dando origem à coloração morion e precisaram de um tempo maior de exposição ao calor para clarear, sugerindo maior concentração de associações Al-Li.
3. Amostras de cristais de quartzo *green gold* dos grupos 12 a 17, provenientes de Santana do Araguaia – PA, quando previamente expostas ao calor para eliminação da cor, e depois, submetidas à irradiação gama, escureceram parcialmente, dando origem à coloração fumê, e clarearam em um tempo menor, sugerindo maior concentração de associações Al-H na sua composição química.
4. A mudança de cor dos cristais de quartzo de Santana do Araguaia, irradiados e tratados com aquecimento, esteve diretamente relacionada às variações térmicas e ao

tempo de exposição do mineral ao calor; sendo as amostras dos grupos 1 a 7 as mais resistentes ao aquecimento, seguidas das amostras dos grupos 8 a 11, de comportamento intermediário, e daquelas dos grupos 12 a 17 as mais sensíveis.

5. Todas as amostras de Joaquim Felício – MG, mesmo muito escuras devido à irradiação natural, teve um clareamento muito rápido, sugerindo altas concentrações de Al-H, além de OH por serem de origem hidrotermal.
6. Infere-se que a mudança de cor das amostras de quartzo, irradiadas e/ou aquecidas neste estudo, guarda estreita relação com a origem do cristal e com os elementos químicos presentes na sua estrutura, sendo os cristais de veio hidrotermal originários de Joaquim Felício mais instáveis aos tratamentos, do que as amostras de pegmatitos oriundos de Santana do Araguaia.
7. A forte absorção de luz em 425nm indica a presença em todos os grupos de Santana do Araguaia, incluindo os cristais do lote de Joaquim Feliciano, indicam presença de alumínio substitucional;
8. Baseado nos espectros de absorção luminosa no visível observados nos cristais de quartzo irradiados e aquecidos deste estudo, é possível inferir que a probabilidade de obtenção da cor amarelo-esverdeado (típica do *green gold*) possivelmente será maior se os mesmos forem provenientes de pegmatitos ricos em Li, ou mesmo de veios próximos a estas rochas; o inverso ocorrendo se provenientes de veios hidrotermais, ricos em hidrogênio e água;
9. O insucesso na obtenção do matiz amarelo-esverdeado típico do *green gold* após os tratamentos aplicados neste estudo, pode estar relacionado à modificações mais significativas na posição dos íons na malha cristalina do cristal, decorrentes de dois tratamentos e/ou da dose inadequada de irradiação aplicada;
10. Pelos resultados encontrados neste estudo pode-se afirmar que não é possível assegurar que amostras de cristais de quartzo, tratadas com irradiação seguida de aquecimento ou irradiadas naturalmente, irão desenvolver cores específicas após os tratamentos, mesmo sendo provenientes de ambiente pegmatítico, principalmente se o mineral for tratado pela segunda vez.

11. Novos estudos sistemáticos serão necessários para se estabelecer o real papel da dose de irradiação e/ou da temperatura e do tempo de exposição ao calor, sobre a composição química dos cristais de quartzo, para assegurar a obtenção, com qualidade, tanto do quartzo *green gold*, como dos demais quartzos hialinos.

10. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros sobre a formação da cor do quartzo *green gold* pode-se sugerir:

- Tratamento das amostras de quartzo provenientes de várias zonas do pegmatito, assim como, de diferentes rochas pegmatíticas e de veios próximos a elas;
- Aplicação de diferentes doses de irradiação junto à realização de análises quantitativas, para tentar estabelecer uma correlação direta da cor com a composição e o ambiente de formação.

11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AINES, R. D.; ROSSMAN, G. R. Water in minerals? A peak in the infrared. **Journal of Geophysics Research**, v. 89, n. B6, p. 4059-4071, 1984.
- ALMEIDA ABREU, P. A. **A evolução geodinâmica da Serra do Espinhaço Meridional, Minas Gerais, Brasil**. 1993. 150f. Tese (Doutorado) - Geol. Inst. Universidade de Freiburg, Alemanha, 1993.
- ALMEIDA ABREU, P. A. O Supergrupo Espinhaço da Serra do Espinhaço Meridional (Minas Gerais): o Rifte, a Bacia e o Orógeno. **Geonomos**, Belo Horizonte, v. 3, n. 1, p. 1-18, 1995.
- ALMEIDA, F. F. M. O Cráton do São Francisco. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 7, n. 4, p. 349-364, 1977.
- ALMEIDA, F. F. M. de; HASUI, Y.; BRITO NEVES, B. B.; FUCK, R. A. Brazilian. Structural Provinces: introduction. **Earth Sciences Review.**, v. 17, p. 1-29, 1981.
- ALMEIDA, F. F. M.; HASUI, Y. **O Pré-Cambriano do Brasil**. São Paulo: Edgar Blücher. 1984. 378p.
- AKHAVAN, A. C. **Quartz Structure**. Disponível em: <http://www.quartzpage.de/gen_struct.html>. Acesso em: 23 Nov. 2011.
- AKHAVAN, A. C. **The Silica Group**. Disponível em: <http://www.quartzpage.de/gen_mod.html>. Acesso em: 10 Fev. 2012.
- AOKI, T. Changes in Optical Absorption of Natural Quartz Irradiated by γ -Rays and Its Isochronal Annealing. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 24, n. 5A, p. 2553-2557, 2004.
- BAHADUR, H.; PARSHAD, R. Effect of irradiation on crystal defects in quartz. **IEEE Transactions on Nuclear Science**. v. NS-32, n. 2, p. 1169-1179, 1985.

- BAHADUR, H. Infrared Characterization of Natural and Cultured Quartz: the effect of electrodiffusion and irradiation. **Journal of Applied Physics**, v. 66, n. 10. p. 4973 – 4982, 1989.
- BARBOSA, C. T. **A cor do citrino: efeito de irradiação e tratamento térmico**. 2009. 77 f. Trabalho de Conclusão do Curso (Geologia) - Universidade Estadual Paulista, Rio Claro. 2009.
- BROWN, R. N.; KAHAN, A. Optical absorption of irradiated quartz in the near i.r. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 36, n.5, p. 467-476, 1975.
- CALVO, W. A. P. **Desenvolvimento do Sistema de Irradiação em um Irradiador Multipropósito de Cobalto-60 Tipo Compacto**. 2005. 158 f. Tese (Doutorado) Instituto de Pesquisas Energética e Nucleares, São Paulo, 2005.
- CAMERON, E. N.; JAHNS, R. H.; MCNAIR, A.H.,; PAGE, L. R. **Internal structure of granitic pegmatites**. Econ. Geology, Monograph 2, 115p. 1949.
- CANADIAN INSTITUTE OF GEMMOLOGY. Disponível em: <<http://www.cigem.ca/research-technology/gl-gem-spectrometer>>. Acesso em: 08 Abr. 2012.
- CASTAÑEDA, C.; ADDAD, J. E.; LICCARDO, A. **Gemas de Minas Gerais**. Belo Horizonte: Sociedade Brasileira de Geologia – Núcleo Minas Gerais. 2001.
- ČERNÝ, P. **Anatomy and classification of granitic pegmatites**. In: **Granitic Pegmatites in Science and Industry**. Winnipeg: Mineralogical Association of Canada. MAC Short Course Handbook. v. 8. p.1-39. 1982a.
- ČERNÝ, P. **Petrogenesis of granitic pegmatites**. In: **Granitic Pegmatite in Science and Industry**. Winnipeg: MAC Short Course Handbook. v. 8. p. 405-461. 1982b.
- ČERNÝ, P. Distribution affiliation and derivation of rare-element Granitic pegmatites in the Canadian Shield. **Geologische Rundschau**, v. 79, p.183-226, 1990.

- ČERNÝ, P. Rare-element granitic pegmatites. Part II: Regional to Global environments and petrogenesis. **Geoscience Canada**, v.18, p. 68-81,1991b.
- ČERNÝ, P. Rare-element granitic pegmatites. Part I: Anatomy and internal evolution of pegmatite deposits. In: Ore Deposit Models. **Geoscience Canada Reprint**, Series 6. v. 2, p. 29-47, 1993a.
- ČERNÝ, P. Rare-element granitic pegmatites. Part II: Regional global environments and petrogenesis. In: Ore Deposit Models. **Geoscience Canada Reprint**, Series 6, v. 2, p.49-62, 1993b.
- CHAVES, M. L. S. C.; KARFUNKEL, J.; TUPINAMBÁ, M. Estruturação “em rosário” dos depósitos de quartzo hidrotermal do Morro do Juá (Gouveia, MG). **Revista da Escola de Minas**, v. 56, p.15-20, 2003.
- CHERNOV, A.A.; KUZNETSOV, V.A. **Soviet Physics Crystallophy**, v.14, p. 753, 1970.
- CHERNOV A. A.; KUZNETSOV, V. A. Kinetics of the hydrothermal crystallization of quartz in different solutions and the adsorption film hypothesis. **Soviet Physics Crystallophy**, v. 14, p. 753–756, 2003.
- CLERICI, G. M. **Quartzo verde e ametista: formação da cor e estabilidade térmica**. 2010. 73 f. Trabalho de Conclusão do Curso (Geologia), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- COHEN, A. J. Substitutional and Interstitial Aluminum Impurity in Quartz, Structure and Color Center Interrelationships. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 13, p. 321 – 325, 1960.
- CORTEZÃO, S. U. **Caracterização de cristais naturais de ametistas brasileiras**. 2001. 152 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.
- DANA, J. D. **Manual de Mineralogia**. Rio de Janeiro/São Paulo: Livros Técnicos e Científicos. v. 2. 1969.

- DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J. **Minerais constituintes das rochas: uma introdução**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1966. 558 p.
- DIAS, R. P. RGB ou CMYK, eis a questão! Disponível em <<http://www.rpdesigner.com.br/artigos/desktop-publishing/rgb-ou-cmyk-eis-a-questao/>>. Acesso em: 26 Nov. 2011.
- DIAS, J. Luz e espectro. Disponível em: <http://ventosdouniverso.blogspot.com.br/2012_02_01_archive.html>. Acesso em: 27 Fev. 2012.
- DNPM. **Boletim Referencial de preços de diamantes e gemas de cor**. 6ª edição revisada e ampliada. 2009. 203p.
- DUTCH, S. Quartz Structure. University of Wisconsin - Green Bay. Disponível em: <<http://www.uwgb.edu/dutchs/Petrology/QuartzStruc.HTM>>. Acesso em: 23 Nov. 2011.
- DRUMMOND, N. F.; MENDES, J. C.; LAMEIRAS, F. S. Caracterização de quartzo para obtenção de suas variedades gemológicas por irradiação gama e/ou tratamento térmico. **REM. Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 63, n. 3, p. 449-456, 2010.
- EBERT, C. Cor e cinematografia. Disponível em <<http://www.abcine.org.br/artigos/?id=114&/cor-e-cinematografia>>. Acesso em: 27 Nov. 2011.
- EMERY, R. **Type & Color 2**. Rockport Publishers, Inc. 141p. 1994.
- FAVACHO. M. Gemas Irradiadas. **Diamond News**, v. 8, n. 28, p. 21-28, 2007.
- FYFE, W. S. ET AL. **Fluids in earth's crust**. New York: Elsevier. 325 p. 1978.
- GRIFFITHS, J. H. E.; OWEN, J., WARD, I. M. **Magnetic Resonance in Irradiated Diamond and Quartz**. Report of the Conference on Defects in Crystalline Solids (The Physical Society, London). p. 81-88. 1955.

- GUZZO, P. L. **Caracterização de impurezas estruturais e de centros de defeitos relacionados ao Al e OH no quartzo natural**. 1992. 116f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1992.
- GUZZO, P. L.; IWASAKI, F.; IWASAKI, H.; SUZUKI, C. H.; ARRUDA, A. C. F. Impurity-related point defects and darkening grade in Brazilian natural quartz. **Revista de Física Aplicada e Instrumentação**, v. 8, p. 69–83, 1993.
- GUZZO, P. L.; IWASAKI, F.; IWASAKI, H. Al-related centers in relation to g-irradiation response in natural quartz. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 24. p. 254-263, 1997.
- GUZZO, P. L. ; KHOURY, H. J. ; SOUZA, C.P. ; SOUZA Jr., A.M. ; SCWARTZ, M.O.E. ; AZEVEDO, W.M. . Defect analysis in natural quartz from Brazilian sites for ionizing radiation dosimetry. **Radiation Protection Dosimetry**, Oxford, v. 119, n.1-4, p. 168-171, 2006.
- HALLIBURTON, L. E.; KOUMVAKALIS, N.; MARKES, M. E.; MARTIN, J. J. Radiation effects in crystalline SiO₂: the role of aluminum. **Journal of Applied Physics**, v. 52, n. 5, p. 3565-3574, 1981.
- HALLIBURTON, L. E. ESR and Optical Characterization of Point Defects in Quartz. **Applied Radiation Isotopes**, v. 40, n. 10-12. p. 859-863, 1989.
- HALLIBURTON, L. E.; HANTEHZADEH, M. R.; MINGE, J.; MOMBOURQUETTE, M. J.; WEIL, J. A. EPR study of Fe³⁺ in quartz: a reexamination of the lithium – compensated center. **Physics Reviews B**, n. 40, p. 2076 – 2081, 1989.
- HAYASE, I. Gamma irradiation effects on quartz (I). **Ann. Meet. Geol. Soc. Jpn.** Kyoto. p.133–137. 1961.

- HENN, U.; GÜTTLER, R.A.S. Colour-enhanced quartz and its identification: green, violet-blue and yellow-green quartz from Brazil. *The Canadian Gemmologist*, v. 30, n. 2, p. 46-54, 2009.
- HOLBERT, K. E. *Radiation effects and damage*. 10 p, 2005. Disponível em: <<http://holbert.faculty.asu.edu/eee560/RadiationEffectsDamage.pdf>>. Acesso em: 16 jun. 2012.
- HOPPE, A. **Geodynamic evolution of an Early to Mid-Proterozoic mountain range: The Serra Espinhaço central eastern Brazil**. In: GEOCONGRESS '86 - 21 st. BIANN. CONGR. GEOL. S. AFRICA, Johannesburg. p. 307-309. 1986.
- ITOH, N.; STONEHAM, D.; STONEHAM, A. M. Ionic and eletronic processes in quartz: Mechanisms of thermoluminescence and optically stimulated luminescence. **Journal of Applied Physics**, v. 92, n. 9, p. 5036-5044, 2002.
- IVANOVIC, I. C. *Círculo cromático*. Disponível em: <<http://www.proyectacolor.cl/teoria-de-los-colores/circulo-cromatico>>. Acesso em: 26 Nov. 2011.
- IWASAKI, F.; IWASAKI, H.; SUZUKI, C. K. Al Impurity purification in quartz grown by the hidrothermal method. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 28, n. 1. p. 68 – 72, 1989.
- IWASAKI, F.; SHINOHARA, A. H.; IWASAKI, H.; SUZUKI, C. K. Effect of impurity segregation on crystal morphology of Y-bar synthetic quartz. **Japanese Journal Applied Physics**, v. 29, p. 1139–1142, 1990.
- IWASAKI, H.; IWASAKI, F.; OLIVEIRA, V. A. R.; HUMMEL, D. C. A.; PASQUALI, M. A.; GUZZO, P. L.; WATANABE, N.; SUZUKI, C. K. Impurity contents characterization of Brazilian quartz lascas. **Japanese Journal Applied Physics**, v. 30, p.1489–1495, 1991.
- IWASAKI, F.; IWASAKI, H. Impurity species in synthetic and Brazilian natural quartz. **Japanese Journal Applied Physics**, v. 32, p. 893–901, 1993.

- JOHNSON, G. R.; IRVINE, R. A.; FOISE, J. W. A parametric study of the variables involved in quartz growth. **Annual Symposium on Frequency Control**, v. 44, p. 216–221, 1990.
- JUNIOR, D.B. O eclipse solar em tempo real. Disponível em: <http://fisicamoderna.blog.uol.com.br/arch2006-09-17_2006-09-23.html>. Acesso em: 18 Ago. 2011.
- KATS, A. Hydrogen in α -Quartz. **Philips Research Reports**, n. 17. 1962. p.113 – 279.
- KELLNER, R.; MERMET, J. M.; OTTO, M.; WIDMER, H. M. **Analytical chemistry: the approved text to the FECS curriculum analytical chemistry**, Weinheim: Wiley –VCH. 916 p. 1998.
- KINGERY, W. D. **Introduction to Ceramics**. New York: Wiley – Interscience, 2 ed. p. 84. 1976.
- KLEIN, C. **Manual of Mineral Science**. New York: John Wiley, 22 ed. p. 475 – 480. 2002
- KNAUER, L. G. O Supergrupo Espinhaço em Minas Gerais: considerações sobre sua estratigrafia e seu arranjo estrutural. **Geonomos**, v. 15, n. 1, p. 81 – 90, 2007.
- KOUMVAKALIS, N. Defects in crystalline SiO₂: Optical absorption of the aluminum associated hole center. **Journal of Applied Physics**, v. 51, n. 10, p. 5528-5531, 1980.
- LANDES, K. K. Origin and classification of pegmatites. **American Mineralogist**, v.18, n. 2. p. 95-103, 1933.
- LAMEIRAS, F. S.; NUNES, E. H. M. Estimativa da dose do quartzo natural irradiado pela termoluminescência. **REM: Revista Escola de Minas**, v. 57, n.1, p.19-22, 2004.
- LAMEIRAS, F. S.; NUNES, E. H. M.; MELO, V. A. R.; LIZ, O. R. Identificação de quartzos incolores para joalheria. **REM: Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 59, n.1, 2006.

- LEHMANN, G.; MOORE, W. J. Color center in amethyst quartz. **Science**, v. 152, p.1061 – 1062, 1966.
- LEHMANN, G. Interstitial incorporation of di- and trivalent cobalt in quartz. **Journal of Chemistry and Physics of Solids**, v. 30, p. 395 – 399, 1969.
- LEHMANN, G. The structure of yellow iron centers in quartz. **Phys. Stat Sol (b)**, v. 48, K.65 – K67, 1971.
- LEHMANN, G. On the color center of iron on amethyst and synthetic quartz: a discussion. **American Mineralogist**, v. 60, p. 335 – 337, 1975.
- MACEDO, L.; PAIVA, J.; MONTE, J. Química nuclear no ensino secundário. Disponível em: <<http://nautilus.fis.uc.pt/cec/teses/lucia/qnes/dados/hipertextos/01/Decaimento%20gama.htm>>. Acesso em: 05 Mar. 2012.
- MARKES, M. E.; HALLIBURTON, L. E. Defects in Synthetic Quartz: Radiation-Induced Mobility of Interstitial Ions. **Journal of Applied Physics**, v. 50, n. 12, p. 8172 – 8180, 1979.
- MARTINEZ, M. Espectrofotômetro. Editado em Setembro de 2010. Disponível em: <<http://www.infoescola.com/materiais-de-laboratorio/espectrofotometro/>>. Acesso em 04 Mar. 2012.
- MODELOS DE COR. Disponível em: <<http://aplicaesinformticasb.blogspot.com.br/search?q=CMYK>>. Acesso em: 26 Nov. 2011.
- MONDRAGON, M. A.; CHEN, C. Y.; HALLIBURTON, L. E. Observation of a dose-rate dependence in the production of point defects in quartz. **Journal of Applied Physics**, v. 63, n. 10, p. 4937-4941, 1988.
- MONTEIRO, C. V. **Caracterização das Ametistas Brasileiras em Face aos Efeitos da Radiação Gama e seu Tratamento Térmico**. Dissertação (Mestrado em Geologia). Universidade Estadual Paulista. Rio Claro, 2001.

- MULLER, A.; WIEDENBECK M.; VAN DEN KERKHOF A. M.; KRONZ A.; SIMON K. Trace elements in quartz – a combined electron microprobe, secondary ion mass spectrometry, laser-ablation ICP-MS, and cathodoluminescence study. *European Journal of Mineralogy*, v.. 15, n. 4, p. 747-763, 2003.
- NASSAU, K. The origins of color in minerals. **American Mineralogist**, v. 63, p. 219 – 229, 1978.
- NASSAU, K. **Gemstone enhancement**. Boston: Butterworths, 236p. 1994.
- NASSAU, K. **The Physics and Chemistry of Color: The Fifteen Causes of Color**. New York: John Wiley & Sons, 481 p. 2001.
- NASSAU, K.; PRESCOTT, B. E. A unique green quartz. **American Mineralogist**, v. 62, n. 6, p. 589-590, 1977.
- NASSAU, K.; PRESCOTT, B. E. Growth-induced radiation-developed pleochroic anisotropy in smoky quartz. **American Mineralogist**, v. 63, n. 3, p. 230-238, 1978.
- NUNES, E. H. M. **Investigação da Cor no Quartzo de São José da Safira (MG)**. 2005. 88 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2005.
- NUNES, E. H. M. **Caracterização de Ametistas Naturais**. 2008. 239 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.
- NUTTAL, R. H. D., WEIL, J. A. two hydrogenic trapped-hole species in α-quartz. **Solidi. State. Communications**, n. 33, p. 99-102, 1980.
- O' BRIEN, M. C. M. The structure of the Color Centers in Smoky Quartz. **Proceedings of Royal Society**, n. 71. p. 1527 – 1541, 1955.
- OLIVEIRA, L. F. C. **Espectroscopia Molecular**. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola. n. 4, Mai 2001.

- PASQUALI, M. A. **Separação e caracterização de impurezas no quartzo natural - aplicação de métodos de lixiviação aquosa para extração de inclusões fluidas**. 1992. 221 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1992.
- PEDROSA, I. **Da cor à cor inexistente**. Brasília: Editora Universidade de Brasília, 5. ed. 219 p. 1989.
- PERNY, B.; EBERHARDT, P.; RAMSEYER, K.; MULLIS, J.; PANKRATH, R. Microdistribution of Al, Li and Na in α -quartz: possible causes and correlation with short-lived cathodoluminescence. **American Mineralogist**, v. 77, p. 534–544, 1992.
- RODRIGUES, L. Algumas considerações sobre O Vigilante. Disponível em: <<http://a-lanterna.blogspot.com.br/2010/08/o-vigilante-analise.html#!/2010/08/o-vigilante-analise.html>>. Acesso em: 18 Mar. 2012.
- ROSSMAN, G. R. Colored Varieties of Silica Minerals. In: **Reviews in Mineralogy – Mineralogical Society of America**, v. 29, p. 433 – 462, 1994.
- RITTER, C. J.; DENNEN, W. H. Color center zonation in quartz. *Geological Society of America Bulletin*, v. 75, p. 915–916, 1964.
- RUS, J. Munsell color system. Disponível em: <<http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Munsell-system.svg>>. Acesso em: 26 Nov. 2011.
- SIBLEY, W. A.; MARTIN, J. J.; WINTERSGILL, M. C.; BROWN, J. D. The effect of radiation on the OH- infrared absorption of quartz crystals. **Journal of Applied Physics**, v. 50, n. 8. p. 5449-5452, 1979.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Espectrometric Identification of Organic Compounds**. 7 ed. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 550p. 2005.

- SOUZA, C. J. M. **Caracterização mineralógica e geoquímica dos pegmatitos da Pederneira na região de Santa Maria do Suaçuí, Minas Gerais**. 175 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Minas Gerais, Belo Horizonte. 1999.
- SOUZA, J. O.; MORETON, L. C. **Xambioá, folha SB.22-Z-B: Estados do Pará e Tocantins. Escala 1:250.000**. Brasília: CPRM, Programa de Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil (PLGB). 84 p. 1995.
- SOUZA, L. B. F.; GUZZO, P. L.; KHOURY, H. J. Correlating the TL response of γ -irradiated natural quartz to aluminum and hydroxyl point defects. **Journal of Luminescence**, v. 130, p. 1551-1556, 2010.
- TAUHATA, L.; SALATI, I. P. A.; DI PRINZIO, R.; DI PRINZIO, A. **Radioproteção e Dosimetria**. Rio de Janeiro: Instituto de Radioproteção e Dosimetria, p. 242. 2003.
- TURNER, J. E. **Atoms, radiation, and radiation protection**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 555 p. 1995.
- UHLEIN, A. et al. **Contribuição à geologia estrutural e tectônica das rochas arqueanas e proterozóicas da serra do Espinhaço Meridional**. In: CONGRESSO BRASILEIRO de GEOLOGIA, 34., 1986, Goiânia. *Anais...* Goiânia: SBG, v.3. p.1191-1199. 1986.
- VASQUEZ, M. L.; COSTA, L. T. R. **Geologia e recursos minerais do estado do Pará - Texto explicativo**. Belém: CPRM – Serviço Geológico do Brasil, p 329. 2008.
- WEIL, J. A. A Review of Electron Spin Spectroscopy and Its Application to the Study of Paramagnetic Defects in Crystalline Quartz. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 10, p. 149-165, 1984.