UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

"Caracterização de Esmeraldas
de Santa Terezinha de Goiás
por Espectroscopia, Fluores-
cência e Difração de Raios-X"

CARLITO LARIUCCI

Tese apresentada ao Instituto
de Física e Química de São
Carlos, da Universidade de
São Paulo, para obtenção do
título de Doutor em Ciências
(Física Aplicada)

Orientador:

Prof^a. Dr^a. Regina Helena de Almeida Santos

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS
SÃO CARLOS, 1988

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE CARLITO
LARIUCCI APRESENTADA AO INSTITUTO DE
FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO,
EM 05 DE agosto DE 1988

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Regina Helena de Almeida Santos (orientador)

Prof. Dr. Johannes Rüdiger Lechat

Prof. Dr. Cirano Rocha Leite

Prof. Dr. José Alberto Rodrigues Jordão

Prof. Dr. Sadao Isotani

Patrocínio:

UFG, CAPES, CNPq, FINEP, FAPESP

À minha esposa, DORALICE

À minha filha, HELENA

Ao meu filho, FILIPE

AGRADECIMENTOS

Gostaria aqui de agradecer a todas as pessoas e Instituições que direta ou indiretamente contribuíram por pensamento ou atos, para a realização deste trabalho e em especial:

- A Prof^a Dr^a Regina Helena de Almeida Santos, pela orientação, apoio, paciência e incentivo em todos os momentos e especialmente pela amizade demonstrada;
- Ao Prof. Dr. Cirano Rocha Leite, pelo auxílio na coleta das amostras, pelas discussões proveitosas, principalmente nos estudos geológicos e mineralógicos, pelo seu companheirismo e amizade;
- Aos Professores, Dr. Johannes R. Lechat, Dr^a Regina Helena Porto Francisco, Dr^a Maria Teresa do Prado Gambardella, Dr^a Sandra Helena Pulcinelli e Dr. José E. Rodrigues, pelo apoio e constante disposição em colaborar;
- Aos Professores, Dr. Otaciro Rangel do Nascimento e Dr^a Maria Cristina Terrile, pelo auxílio na obtenção e interpretação dos resultados de RPE;

- Aos Professores, Dr. Stanley I. Klein e Dr. Antonio Eduardo Mauro, pelo auxílio na interpretação e discussões dos resultados de espectroscopia óptica;
- Ao Prof. Dr. Eduardo E. Castellano, pelas sugestões e auxílio no uso dos programas computacionais;
- Ao Prof. Dr. Excelso Ruberti do Instituto de Geociências da USP, São Paulo, por facilitar e auxiliar na utilização da Microsonda Eletrônica;
- A Prof^a Dr^a Maria Fernanda Guiné, pelo auxílio na realização das análises químicas no CENA/USP de Piracicaba;
- Ao Dr. A.C. Bordeaux Rego, pela realização da análise química no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento, TELEBRAS (Campinas, SP);
- Ao Mestre Reinaldo Ruggiero, pelo auxílio na obtenção dos dados de absorção óptica;
- Aos Técnicos Carlos A. Trombella, José Geraldo Catarino, Ana Maria M. Pucci, Joel Marcondes e Valdir Melchior, pela disposição que sempre demonstraram em ajudar quando solicitados;

- . Ao Sr. José Augusto L. da Rocha, pelos desenhos;
- . A Sr^a Vera Lúcia Mass, pelo valioso trabalho de da
tilografia;
- . A Srt^a Angela Márcia Derigi, Secretária do Grupo
de Cristalografia do DQFM, por toda colaboração du
rante a minha estada em São Carlos;
- . Aos meus colegas, Mariano Alves Pereira, Silvana
Guillardí Ruggiero, Maria Margarita Torres Moreno
e Itamar José Moraes, por partilharem tantas horas
de estudo, apoiando-me com sua amizade constante;
- . Ao Dr. Gerson Antonio Santarine e sua esposa, Iony
de Araujo P. Santarine, pelo incentivo nos momentos
difíceis, o que se traduz em nossa amizade;
- . Ao amigo Wagner Wilson Furtado, pela sua calorosa
recepção e incansável disposição em auxiliar em to
das as vezes que visitei o Instituto de Física da
USP;
- . A Universidade Federal de Goiás e aos colegas do
Departamento de Física, que apoiaram minha perma-
nência em São Carlos;

- Aos Institutos de Física e Química de São Carlos, USP, e de Química de Araraquara, UNESP, e a Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto, USP, pela facilidade encontrada para utilização de seus equipamentos e recursos computacionais e pela indispensável atenção de seus funcionários;
- Ao Departamento Nacional da Produção Mineral (DNPM), VI Distrito Regional, Goiânia-GO, pelo auxílio no contacto com os garimpeiros e informações gerais sobre o garimpo de Santa Terezinha de Goiás-GO.
- Aos meus familiares, que sempre me apoiaram e incentivaram e especialmente aos meus pais pela dedicação e carinho;
- A minha esposa Doralice, pela dedicação, paciência, apoio e incentivo em todos os momentos e aos meus filhos, Helena e Filipe, com um pedido de desculpas, pelo escasso tempo a eles dedicado nesta fase tão importante de suas vidas que é a infância.

Í N D I C E

LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	x
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xv
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
I.1. Histórico e Trabalhos Anteriores	2
I.2. Situação Geográfica e Geológica	7
I.3. Amostragem	8
CAPÍTULO II - PREPARO, COMPOSIÇÃO QUÍMICA E PROPRIEDADES FÍSICAS DAS AMOSTRAS	10
II.1. Instrumentação	10
II.1.1. Introdução	10
II.1.2. Dispositivo Destinado à Obtenção de Pequenos Cristais Esféricos	10
II.1.3. Dispositivo para Polimento Manual de Cristais..	14
II.2. Preparação das Amostras	16
II.2.1. Amostras para Espectroscopia	16
II.2.2. Amostras para Análise Química	17
II.2.2.1. Fusão	17
II.2.2.2. Ataque Químico	18
II.2.3. Amostras para Difração de Raios-X por Monocristal	18

II.3. Composição das Amostras	19
II.4. Propriedades Físicas	20
II.4.1. Introdução	20
II.4.2. Medida da Densidade	21
II.4.3. Medida do Índice de Refração	22
II.4.4. Comparação de Resultados	25
CAPÍTULO III - ANÁLISE DAS INCLUSÕES E ROCHAS ENCAIXAN-	
TES POR DIFRAÇÃO E FLUORESCÊNCIA DE	
RAIOS-X	26
III.1. Introdução	26
III.2. Estudo das Inclusões por Fluorescência de	
Raios-X	27
III.3. Estudo das Inclusões por Difração de Raios-X ...	35
III.4. Análise das Rochas Encaixantes por Difração de	
Raios -X	36
CAPÍTULO IV - GÊNESE E INCLUSÕES DAS ESMERALDAS DE SAN-	
TA TEREZINHA DE GOIÁS-GO	42
IV.1. Introdução	42
IV.2. Geologia Regional	42
IV.3. Geologia Local	43
IV.4. Considerações sobre a Gênese	46
IV.5. Inclusões	48
IV.5.1. Picotita	48
IV.5.2. Pirita e Pirrotita	50

IV.5.3. Carbonatos	52
IV.5.4. Talco e Mica	53
IV.5.5. Esmeralda e Quartzo	58
IV.5.6. Rutilo	58
IV.5.7. Halita e/ou Silvita	59
IV.5.8. Inclusões Bifásicas (<i>lg</i>)	59
IV.6. Relação entre Rocha Encaixante e Inclusão	65
IV.7. Discussão	66
CAPÍTULO V - MEDIDAS ESPECTROSCÓPICAS	70
V.1. Introdução	71
V.2. Espectroscopia Óptica	71
V.2.1. Introdução	71
V.2.2. Região Espectral do Infravermelho	72
V.2.2.1. Resultados Experimentais de Espectroscopia de Infravermelho	76
V.2.3. Região Espectral do Visível e Ultravioleta	81
V.2.3.1. Resultados Experimentais de Espectroscopia de Ultravioleta e Visível	83
V.2.4. Discussão	87
V.3. Espectrometria Magnética (RPE)	88
V.3.1. Introdução	88
V.3.2. Parte Experimental e Resultados	91
V.3.3. Discussão	96

CAPÍTULO VI - ESTRUTURA CRISTALINA DA ESMERALDA NATU-	
RAL	97
VI.1. Introdução	97
VI.2. Determinação da Estrutura Cristalina da Esmeralda	
de Santa Terezinha de Goiás-GO	98
VI.2.1. Coleta de Dados de Intensidade	100
VI.2.2. Refinamento da Estrutura	100
VI.2.3. Localização da Molécula de Água e do Íon na Es	
trutura	102
VI.2.4. Resultados Estruturais	104
VI.2.5. Cálculo de Valência de Ligação para Íons nos Sí	
tios (0,0,0) e (0,0,1/4)	111
VI.2.6. Simulação de Diagramas de Pó para Esmeralda ...	115
CAPÍTULO VII - CONCLUSÕES	129
VII.1. Características gerais da Esmeralda de Santa Te	
rezinha de Goiás-GO	129
VII.2. Estudo Comparativo	131
VII.3. Considerações sobre a Origem da Esmeralda de San	
ta Terezinha de Goiás-GO	132
VII.4. Considerações sobre a Estrutura da Esmeralda de	
Santa Terezinha de Goiás-GO	133
VII.5. Sugestões	140
APÊNDICE I	141
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	148

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mapa de localização da reserva garimpeira de Santa Terezinha de Goiás-GO	4
Figura 2 - Mapa de articulação dos trechos do Garimpo de Santa Terezinha de Goiás-GO e localização dos pontos onde foram coletadas as amostras	6
Figura 3 - Projeto de construção do dispositivo destinado à obtenção de pequenos cristais esféricos	13
Figura 4 - Esquema do dispositivo para polimento manual de cristais	15
Figura 5 - Princípio da microsonda eletrônica	29
Figura 6 - Espectros de EDS (eV) das inclusões nas esmeraldas. (a) picotita, (b) quartzo, (c) magnetossiderita e (d) esmeralda	32
Figura 7 - Espectros de EDS (eV) das inclusões nas esmeraldas. (a) dolomita, (b) flogopita, (c) talco-pirofilita e (d) biotita	33
Figura 8 - Espectros de EDS (eV) das inclusões nas esmeraldas. (a) talco, (b) carbonato, (c) e (d) araldite	34

Figura 9 - Difratoograma de raios-X de uma amostra de esmeralda com inclusões de talco (T), <u>pirita</u> (P) e pirrotita (PI). Os picos PA são do porta-amostra	35
Figura 10 - Difratoograma de raios-X das rochas encaixantes das esmeraldas de Santa Terezinha de Goiás-GO	37
Figura 11 - Mapa geológico da região do garimpo de Santa Terezinha de Goiás-GO mostrando a distribuição da sequência de Santa <u>Terezi</u> nha	45
Figura 12 - Inclusões de picotita (a) e (c) com luz <u>in</u> cidente e (b) com luz transmitida	49
Figura 13 - Cristal cúbico de pirita (com luz incidente e transmitida)	51
Figura 14 - Inclusões de carbonatos. (a) com luz incidente, (b) e (f) com luz transmitida, (c), (d) e (e) com luz transmitida polarizada..	54
Figura 15 - Inclusões de talco. (a) com luz <u>transmiti</u> da, (b) e (c) com luz transmitida e <u>polari</u> zada	57
Figura 16 - Inclusão de esmeralda, com luz transmitida e polarizada	60

Figura 17 - Inclusões de rutilo. (a) com luz transmiti <u>da</u> , (b), (c) e (d) com luz transmitida e polarizada	61
Figura 18 - Inclusões de silvita e/ou halita. (a) com luz transmitida, (b), (c) e (d) com luz transmitida polarizada	62
Figura 19 - Inclusões bifásicas (todas com luz transmi <u>ti</u> da)	63
Figura 20 - Modos normais de vibração das moléculas de H_2O e de CO_2 livres	74
Figura 21 - Localização da água tipo I e II no canal do berilo	76
Figura 22 - Espectro de infravermelho da esmeralda (amos <u>tra</u> 29a)	78
Figura 23 - Espectro de infravermelho da esmeralda (lote 31)	79
Figura 24 - Espectro de infravermelho próximo da esmeralda (amostra 34a)	82
Figura 25 - Espectro de ultravioleta e visível da esmeralda verde-escuro. (a) amostra 31d e (b) amostra 28b	85
Figura 26 - Espectro de ultravioleta e visível de uma esmeralda azul-esverdeada (amostra 28a) ..	86

Figura 27 - Espectros de RPE de uma mesma amostra em 9,427 GHz (H//c)	93
Figura 28 - Variação de g_e do íon Cr^{3+} com (a) H//c e (b) $\text{H} \perp \text{c}$	94
Figura 29 - Variação angular da linha de RPE em 3350 G. (a) $\text{H} \perp \text{c}$ e (b) H//c	95
Figura 30 - Projeção estereoscópica do empacotamento dos poliedros de coordenação da esmeralda, (b) refere-se à projeção segundo a dire- ção do eixo b	108
Figura 31 - Projeção estereoscópica da estrutura da es- meralda, mostrando o anel em torno da dire- ção c	109
Figura 32 - Razão das intensidades ($I_{21\bar{3}2}/I_{11\bar{2}2}$) obser- vadas versus calculadas para vários beri- los	116
Figura 33 - Difratogramas de raios-X de uma mesma amos- tra de esmeralda do lote 28. (a) obtido em Ribeirão Preto e (b) em Araraquara	123
Figura 34 - Difratograma de raios-X de uma amostra de esmeralda do lote 29	124
Figura 35 - Prováveis orientações para a molécula de água nos sítios (0,0,0) e (0,0,1/4). Li-	

nhas cheias (água do tipo I), linhas pon
tilhadas (água do tipo II) 136

Figura 36 - Efeito dos íons e água no canal sobre os
sítios adjacentes no canal da estrutura da
esmeralda 139

LISTA DE TABELAS

TABELA I	- Composição Química Obtida para as Esmeraldas de Santa Terezinha de Goiás-GO..	20
TABELA II	- Densidade Medida para as Esmeraldas de Santa Terezinha de Goiás-GO	22
TABELA III	- Índices de Refração Medidos para as Esmeraldas de Santa Terezinha de Goiás-GO ..	24
TABELA IV	- Comparação de Densidade e Índice de Refração para as Esmeraldas de Santa Terezinha de Goiás-GO	25
TABELA V	- Composição Porcentual, por EDS, das Inclusões Minerais, nas Esmeraldas de Santa Terezinha de Goiás-GO	30
TABELA VI	- Frequência de Aparecimento dos Minerais nas Amostras de Rochas Encaixantes Estudadas por Difração de Raios-X	41
TABELA VII	- Distâncias Interplanares ($\text{\AA}$) Observadas e Tabeladas para a Pirita	50
TABELA VIII	- Distâncias Interplanares ($\text{\AA}$) Observadas e Tabeladas para a Pirrotita	52
TABELA IX	- Distâncias Interplanares ($\text{\AA}$) Observadas e Tabeladas para o Talco	56

TABELA X	- Frequências dos modos normais de vibração para a molécula de H_2O livre	73
TABELA XI	- Frequências dos modos normais de vibração para a molécula de CO_2 livre	74
TABELA XII	- Bandas no infravermelho para a água do tipo II nas esmeraldas de Santa Terezinha de Goiás-GO, Wood e Nassau, da água livre e atribuição	80
TABELA XIII	- Resumo dos Dados Cristalográficos	99
TABELA XIV	- Parâmetros Posicionais e de Vibração Térmica Isotrópicos da Esmeralda e os Respetivos Desvios Padrão	105
TABELA XV	- Parâmetros Térmicos Anisotrópicos e seus Respetivos Desvios Padrão da Esmeralda	106
TABELA XVI	- Distâncias ($\text{\AA}$) e Ângulos ($^\circ$) Interatômicos e Respetivos Desvios Padrão da Esmeralda	107
TABELA XVII	- Parâmetros Empíricos para Cálculo de Valência de ligação	112
TABELA XVIII	- Cálculo da Valência de Ligação para Íons no Sítio (0,0,0)	113
TABELA XIX	- Cálculo da Valência de Ligação para Íons no Sítio (0,0,1/4)	114

TABELA XX	- Resultados de Cálculos de Simulação de Intensidade para Método de Pó	119
TABELA XXI	- Intensidades Estimadas nos Difrátogramas de Esmeraldas	125
TABELA XXII	- Comparação entre Intensidades das Reflexões mais Fortes para Radiação $\text{MoK}\alpha$ da Esmeralda de Santa Terezinha de Goiás-GO, por Simulação de Diagrama de Pó e Cálculos Baseados em Fatores de Estrutura para as Diversas Combinações de Espécies no Canal	127

RESUMO

Neste trabalho é feita a caracterização da esmeralda de Santa Terezinha de Goiás-GO, através de suas propriedades físicas (índice de refração e densidade), espectroscópicas (absorção ao infravermelho, ultravioleta e visível), ressonância paramagnética eletrônica, análise química, estrutura cristalina e pelas inclusões minerais.

Os valores obtidos para o índice de refração das esmeraldas de Santa Terezinha de Goiás-GO são: n_e variando de 1,575-1,585, n_o de 1,590-1,600 e birrefringência $\approx 0,012$; sua densidade está entre as mais altas do mundo ($2,745(4) \text{ Mg.m}^{-3}$).

Os espectros de absorção ao infravermelho e infravermelho próximo, mostraram a presença, nos canais da estrutura da esmeralda, de gás carbônico e de água livre interagindo com um íon de Fe e/ou Na nestes canais. Os espectros de ultravioleta e visível acusaram presença de Cr^{3+} substituindo Al^{3+} e, Fe^{3+} nos canais da estrutura. Os estudos de ressonância paramagnética eletrônica, confirmaram estes últimos resultados.

As análises químicas por via úmida mostraram que, além do Al, Be e Si, estão presentes: Na (1,8%), Fe (1,1%), Mg (0,9%), Cr (0,4%), K (0,2%) e com concentrações menores a nível de ppm P, Ca, Mn, Ni, B, Mo, V, Ti, Ba, Pb, Co, Cu, Sn, As, Ge, W, Zn, Nb, Pt, Zr, Ag, U e Sr.

Na determinação da estrutura da esmeralda de Santa

Terezinha de Goiás-GO usando difração de raios-X de monocristais, confirma-se que a esmeralda cristaliza-se no sistema hexagonal, grupo espacial P6/mcc, $a = 9,2672(8)$, $c = 9,1901(7)$ Å, $V = 683,5(2)$ Å³, $d_{\text{calc}} = 2,759(1)$ Mg.m⁻³, $Z = 2$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 9,72$ cm⁻¹. O refinamento da estrutura foi realizado usando-se o sistema SHELX-76. O índice de discordância final, foi de 0,0376 para 1464 reflexões com $I > 3\sigma(I)$. Os resultados estruturais mostraram que a proporção de Al para Cr é de 3:1. A localização de uma molécula de água por fórmula, e do íon (Fe^{3+} e/ou Na^+) presentes nos canais da estrutura nas posições (0,0,0) e (0,0,1/4), respectivamente, foi pela primeira vez constatada com presença simultânea. Como resultado, foi proposto um modelo estrutural para a esmeralda de Santa Terezinha de Goiás-GO.

A fórmula química proposta pela determinação de estrutura é $\text{Al}_{1,5} \text{Cr}_{0,5} \text{Be}_3 \text{Si}_6 \text{O}_{18} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot (\text{Fe}_{0,10} \text{Na}_{0,26})$.

As inclusões minerais foram identificadas, por meio de difração de raios-X (método do pó), microscopia óptica e microsonda eletrônica, como: picotita, pirita, pirrotita, dolomita, magnessiossiderita, talco, mica (biotita, flogopita) esmeralda, quartzo, rutilo, halita e/ou silvita. Observou-se também, a presença de inclusões bifásicas de tamanhos e formas bastante variados. Destas inclusões, pirrotita, silvita e/ou halita, magnessiossiderita e talco-pirofilita foram detectadas pela primeira vez em esmeraldas de Santa Terezinha de Goiás-GO. A presença de grande quantidade de picotita constitui uma das principais características destas esmeraldas.

ABSTRACT

The purpose of this work is to characterize the emerald of Santa Terezinha de Goiás-GO, according to their physical properties (refractive index and specific gravity); spectrographic (infrared, ultraviolet and visible absorption); electron paramagnetic resonance; chemical analysis; crystal structure and specially by the recognition of their mineral inclusions.

The results of the refractive index measures for the emeralds of Santa Terezinha de Goiás-GO are n_e (1.575-1.585) and n_o (1.590-1.600) and the birefringence ≈ 0.012 ; the specific gravity is between the highest of the world ($2.745(4) \text{ Mg.m}^{-3}$).

The near infrared and infrared absorption, show the presence, in the structural channels of the emerald, of gas carbonic and free water interacting with an ion (Fe and/or Na) in these channels. The ultraviolet and visible absorption spectra accused the presence of Cr^{3+} replacing Al^{3+} and Fe^{3+} in the channels of the structure. The study of electron paramagnetic resonance confirmed these last results.

The chemical analysis show that beside Al, Be and Si, other elements are present: Na (1.8%), Fe (1.1%), Mg (0.9%), Cr (0.4%), K (0.2%) and at the level of ppm (< 900), P, Ca, Mn, Ni, B, Mo, V, Ti, Ba, Pb, Co, Cu, Sn, As, Ge, W,

Zn, Nb, Pt, Zr, Ag, U and Sr.

The determination of the structure of Santa Te_{re}zinha de Goiás-GO emerald using single X-ray diffraction confirms that the emerald crystallizes in the hexagonal system, space group P6/mmcc, $a = 9,2672(8)$, $c = 9.1901(7)$ Å, $V = 683.5(2)$ Å³, $d_{\text{calc}} = 2.759(1)$ Mg.m⁻³, $Z = 2$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 9.72$ cm⁻³. The structure refinement was realized using SHELX-76 system. The final discordance index was of 0.0376 for 1464 reflections with $I > 3\sigma(I)$. The structural results show that the proportion of Al and Cr is 3:1. The presence of water at the relation of one water per formula and ions (Fe^{+3} and Na^{+}) in the structural channels are found simultaneously for the first time.

The chemical formula proposed by the structure determination is $\text{Al}_{1.5} \text{Cr}_{0.5} \text{Be}_3 \text{Si}_6 \text{O}_{18} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot (\text{Fe}_{0,10} \text{Na}_{0,26})$.

The mineral inclusions were identified, by means of X-ray diffraction (powder method), optic microscopy and electron microprobe as being picotite, pyrite, pyrrhotite, dolomite, magnesiosiderite, talc, mica (biotite, phlogopite), emerald, quartz, talc-pyrophyllite, rutile, halite and/or sylvite. The presence of biphasic inclusions varying in size and form was also observed. Among these inclusions, pyrrhotite, sylvite and/or halyte, magnesiosiderite and talc-pyrophyllite were detected for first time in Santa Terezi_nha de Goiás-GO emeralds. The presence of great quantity of picotite constitutes one of the main characteristics of these emeralds.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O aproveitamento dos recursos minerais brasileiros sempre se constituiu em atividade de grande importância nos diferentes momentos da vida nacional, iniciando-se provavelmente no tempo do chamado "ciclo do ouro".

O aproveitamento adequado destes recursos minerais depende de estudos amplos e específicos, visando um melhor conhecimento de suas propriedades e possíveis aplicações tecnológicas, o que praticamente não ocorreu em nosso país até os primórdios deste século. Somente nas últimas décadas é que se tem dado melhor atenção ao problema e, com isto, aumentando as nossas divisas.

O estado de Goiás está entre os estados brasileiros com maiores recursos minerais, tais como: níquel, ouro, amianto, cobalto, cassiterita, fosfato, cromita, manganês, etc., bem como minerais-gemas: água-marinha, amazonita, ametista, calcedônia (ônix, ágata e crisoprásio), citrino, coríndon (rubí e safira), diamante, esmeralda, granada, heliodoro, opala, topázio, turmalina, zircão, etc.. Pelos exemplos pode-se notar que há uma grande variedade de minerais, no estado de Goiás, a serem caracterizados adequadamente. Neste trabalho foi feita a opção de trabalhar com esmeraldas.

Desde 1982, um ano após a descoberta do garimpo de Santa Terezinha de Goiás-GO, alguns trabalhos específicos foram realizados em geologia e outros em mineralogia, procurando caracterizar as esmeraldas de Santa Terezinha de Goiás-GO. Entretanto se observa que nos trabalhos realizados há lacunas que devem ser suprimidas para obter-se informações mais completas sobre as esmeraldas dessa jazida. Com o intuito de fornecer alguns desses elementos, ainda omissos na literatura, elaborou-se o presente trabalho, que procura caracterizar a esmeralda de Santa Terezinha de Goiás-GO, através de suas inclusões minerais e propriedades físicas e cristaloquímicas. Estes resultados preenchem algumas lacunas existentes e contribuem com informações para as hipóteses formuladas para sua gênese, além de permitir sua comparação com esmeraldas de diversas jazidas conhecidas.

I.1. Histórico e Trabalhos Anteriores

As ocorrências de esmeraldas, em Goiás, são conhecidas desde 1920, mas somente jazidas de pequeno porte são mencionadas (Gonsalves, 1949). A jazida melhor conhecida localiza-se na Fazenda das Lages, numa colina a 32 km SE de Goiânia, margem esquerda do Ribeirão do Bugre, afluente do Rio Urubú, município de Itaberaí (Leinz e Leonardos, 1936 e Calmbach, 1938).

Para Leinz e Leonardos, elas apresentam sempre a mesma tonalidade verde-esmeralda, com intensidade variável, transparência geralmente fraca e dimensões variando de 2 a 20 mm, com inclusões de dolomita, rutilo, talco, biotita e inclusões líquidas.

Segundo Almeida Rolff (1970) essas esmeraldas ocorreram em rochas decompostas e foram recobertas pelas chuvas.

Esmeraldas também foram encontradas em Sarandí, município de Itaberaí, com cristais de 2-20 mm, em aluvião e, no Rio Capivari a 40 km de Pão Secco (Calmbach, 1938). Consta também terem sido encontradas esmeraldas próximo a Nova Aurora, 185 km SSE de Goiânia (Ferraz, 1929).

Em 1974, o assim chamado depósito da Serra Dourada, foi descoberto, a 36 km de Minaçu (garimpo de Pela Ema), pegmatitos injetados em micaxisto, com uma produção pequena, mantida por aproximadamente um ano (de Souza e Zalán, 1977).

As esmeraldas de Santa Terezinha de Goiás-GO foram, de fato, descobertas alguns anos depois, em abril de 1981, durante a abertura de uma estrada que dá acesso à Fazenda São João, distante 21 km ao norte daquela cidade (Figura 1).

A história corrente conta que o Sr. Paulo Marques da Silva, empregado da Fazenda São João, passando pelo local teve a atenção voltada para pequenas pedras de coloração esverdeada ocorrentes no solo trabalhado pela motoniveladora

Figura 1. Mapa de localização da reserva ga-
rimpeira de Santa Terezinha de
Goiás-GO (DNPM-VI Distrito Regio-
nal - Projeto Ouro Goiás, 1985).

que abriu a estrada. Após coletar alguns espécimes dirigiu-se ao garimpeiro Antonio Gusmão, que prospectava ouro na região e que imediatamente as identificou, afirmando tratar-se de esmeraldas.

Com a confirmação da mineralização, no local denominado Trecho Velho (Figura 2), verificou-se um afluxo muito grande de garimpeiros para a área, na maior parte provenientes dos garimpos de esmeralda de Carnaíba-BA e dos garimpos de pedras coradas de Teófilo Otoni e Governador Valadares, Minas Gerais, atingindo o máximo de sua movimentação em 1982 (de Lacerda Filho e Ribeiro Filho, 1985).

A partir de 1983 começaram a surgir os primeiros trabalhos sobre as esmeraldas de Santa Terezinha de Goiás-GO, uns enfatizando a geologia local e regional, tais como os de Liddicoat (1983), Ribeiro e Sá (1983), Ribeiro Filho e de Lacerda Filho (1985) e Costa (1986), enquanto outros destacaram as características mineralógicas (inclusões) como os de Hanne e Keres (1983), Cassedanne e Sauer (1984), Barros (1984), Mendes e Schwarz (1985) e Miyata, Hosaka e Chirayama (1987).

Figura 2. Mapa de articulação dos trechos do Garimpo de Santa Terezinha de Goiás-GO e localização dos pontos onde foram coletadas as amostras (modificado de DNPM VI Distrito-Projeto Ouro Goiás, 1985).

I.2. Situação Geográfica e Geológica

O garimpo de esmeralda de Santa Terezinha de Goiás-GO está situado no centro-oeste goiano, distando de Goiânia cerca de 310 km, longitude e latitude aproximada de $49^{\circ}20' W$ e $14^{\circ}55' S$ (Figura 1). Tomando-se a rodovia asfaltada GO-080, num percurso de 95 km de Goiânia, atinge-se a BR-153 na altura do km 1.157. Percorrendo esta até o km 1.055,5 toma-se a GO-336, que conduz a Itapaci, numa distância de 20 km. Seguindo rumo a Pilar de Goiás pela GO-154, não asfaltada, alcança-se essa cidade após um percurso de 20 km e segue-se por esta rodovia, por 52 km, até Santa Terezinha de Goiás, seguindo-se, então, mais 21 km até a Fazenda São João, por estrada municipal, onde se localiza o garimpo.

Também se pode chegar ao garimpo partindo da BR-153, através da GO-439, via Hidrolina e GO-465 passando por Campinorte.

A geologia da região do garimpo de Santa Terezinha de Goiás-GO é considerada por Barbosa e outros (1969) como compreendida no Grupo Araxá, sendo formada por duas seqüências; uma basal composta de micaxistos a duas micas, finas e grosseiras, com intercalações de quartzitos micáceos e outra de calcaxistos com intercalação de calcário.

De acordo com Ribeiro Filho (1978), a área estaria enquadrada dentro de uma seqüência vulcano-sedimentar do ti-

po cinturões móveis, bordejando núcleos cratônicos, representados pelos terrenos graníticos-gnáissicos migmatizados que ocorrem na região. Essa seqüência, de idade provável proterozoico-inferior-média, apresenta como características principais: direção estrutural predominantemente NE e uma extensão superficial de várias centenas de quilômetros de comprimento, com largura variando até dezenas de quilômetros.

I.3. Amostragem

A maioria absoluta das esmeraldas estudadas foram doadas pelos garimpeiros Marco Antonio da Hora, Djalma, Goiano, Netinho, Leonardo e outros e uma minoria foi obtida por meio de aquisição direta. Desta maneira garantiu-se assim a procedência das amostras.

As amostras foram coletadas "in loco" em duas etapas. A primeira visita realizada ao garimpo de esmeraldas de Santa Terezinha de Goiás-GO foi efetuada em setembro de 1985, a qual foi acompanhada pelo Prof.Dr. Cirano Rocha Leite do Instituto de Química de Araraquara-UNESP, que auxiliou na coleta tanto das esmeraldas isoladas quanto das rochas encaixantes. Nesta visita conseguiu-se lotes de amostras de dois pontos do Trecho Velho, de quatro pontos do Trecho Novo, um ponto do Trecho do Netinho e um ponto do Trecho do Antonio Rosa (Figura 2). A segunda visita ocorreu um ano após

a primeira (setembro de 1986), em companhia do Prof. Dr. Kenukichi Fujimori da Universidade de São Paulo-SP e Prof. Dr. Ichiro Sunagawa da Universidade de Tohuko, Sendai, Japão. Durrante esta visita, obteve-se lotes de amostras de um ponto do Trecho do José Maria e dois pontos do Trecho Novo (Figura 2).

As amostras estudadas abrangem todos os trechos em produção, no período em que foram coletadas, sendo assim posssível caracterizar adequadamente as esmeraldas da reserva garrimpeira de Santa Terezinha de Goiás-GO.

Assim foi possível dispor de aproximadamente 70 amostras, quase todas sem valor comercial (esmeraldas com inuclusões ou defeitos) e uma pequena parte com valor gemolugico (esmeraldas lapidáveis).

CAPÍTULO II

PREPARO, COMPOSIÇÃO QUÍMICA E PROPRIEDADES FÍSICAS DAS AMOSTRAS

II.1. Instrumentação

II.1.1. Introdução

A obtenção de amostras apropriadas é um fator primordial em trabalhos experimentais, sendo que os resultados destes dependem dos fatores intrínsecos de cada equipamento e de amostras preparadas adequadamente para tal fim. Com o intuito de adequar as amostras foram construídos os dispositivos descritos a seguir.

II.1.2. Dispositivo Destinado à Obtenção de Pequenos Cristais Esféricos

Em Cristalografia Estrutural a forma geométrica da amostra cristalina é um fator importante na determinação da estrutura cristalina e molecular, uma vez que a precisão da correção da absorção dos raios-x pela amostra, a ser aplicada, depende fundamentalmente deste parâmetro. Isto se justifica devido ao fato de que para cristais com alto coeficien-

te de absorção de raios-x a resolução da estrutura torna-se muito imprecisa, tornando-se fundamental aplicar a correção por este fator sobre os dados de difração. Amostras com geometria qualquer, difícil de ser descrita, dificultam ou mesmo impedem essa correção, pois, os métodos existentes (Int. Tables, 1972) são aplicáveis somente a geometrias regulares (esferas, cilindros, paralelepípedos, etc.).

Com a finalidade de produzir cristais com geometria esférica, desenvolveu-se e construiu-se um dispositivo mecânico, constituído de uma câmara (Figura 3) onde a amostra é acondicionada, fazendo-a girar sobre uma secção circular cujas paredes internas e a base são constituídas de material abrasivo removível (lixa d'água comercial) com granulometria variada. O movimento da amostra é acionado por duas saídas conectadas à câmara e à linha de ar comprimido seco.

De acordo com a natureza da amostra pode ser ajustada a utilização do dispositivo. Por exemplo, para amostras de baixa resistência pode-se utilizá-lo de duas maneiras; com fluxo de ar turbulento ou lamelar, sendo que no primeiro caso, para que a amostra não se esfacele, é necessário diminuir o caminho médio percorrido pela amostra entre duas colisões consecutivas com a parede e/ou com a base da câmara. Isto é feito diminuindo o espaço livre percorrido pela amostra no interior da câmara. Com esta diminuição há uma queda na intensidade da força com que a mostra choca-se com o abrasivo e consequentemente, mantendo-a intacta, modificando apenas a

sua forma externa.

O dispositivo tem sido amplamente utilizado pelo Grupo de Cristalografia do Instituto de Física e Química de São Carlos-USP. As esferas obtidas possuem diâmetros variando de 0,2 a 0,6 mm tanto para cristais sintéticos como naturais, tais como, Li_3ThF_7 , nylon, esmeralda e cristais com terras raras. Para os cristais de esmeralda e Li_3ThF_7 utilizou-se fluxo turbulento e foram necessárias 24 e 12 horas, respectivamente, para obter as esferas e, para os cristais com terras raras, fez-se uso de fluxo lamelar por um período de alguns minutos.

Os resultados obtidos, por aqueles que fizeram uso do dispositivo, foram considerados muito bons, não apenas na preparação das amostras, mas também quando computados na resolução da estrutura cristalina e molecular.

Figura 3. Projeto de construção do dispositivo destinado à obtenção de pequenos cristais esféricos. (1) Tampa para saída de ar; (2) Corpo principal com duas entradas de ar; (3) Guia cilíndrico e (4) Suporte para fixação da tampa. Confeccionado em latão. Escala 1:1,5.

II.1.3. Dispositivo para Polimento Manual de Cristais

Para a realização de medidas por espectroscopia e microscopia óptica é necessário que as amostras possuam duas faces paralelas e polidas. Este polimento em princípio poderia ter sido realizado na oficina de óptica do IFQSC-USP, mas não o foi pelos seguintes motivos: a) as amostras de esmeraldas são finas e de dimensões pequenas e durante o processo de polimento soltavam-se do porta-amostra; b) a politriz foi dimensionada para trabalhar várias amostras ao mesmo tempo. No caso das esmeraldas há necessidade de não misturar as amostras de diferentes trechos, pois é essencial a caracterização por lotes.

Decidiu-se então construir um dispositivo de polimento manual, adequado ao trabalho com uma amostra de cada vez, portanto evitando-se os inconvenientes de uma politriz de maiores dimensões.

O dispositivo consiste de um cilindro com anéis removíveis em uma de suas extremidades (Figura 4). Estes anéis com espessuras variando de 4,1 - 8,0 mm, com os quais se pode polir amostras entre 0,1 e 4,0 mm de espessura, tem por função manter a planaridade e o paralelismo das faces.

Utilizou-se cera de abelha como adesivo para fixar as amostras no dispositivo.

Todos os resultados foram considerados altamente

satisfatórios para os fins para os quais o dispositivo foi construído. Foram conseguidas lâminas com espessura variando de 0,4 a 0,9 mm.

Figura 4. Esquema do dispositivo para polimento manual de cristais. (a) Corpo principal e (b) Anéis com espessuras variadas. Confeccionado em alumínio. Escala 1:1.

II.2. Preparação das Amostras

II.2.1. Amostras para Espectroscopia

As medidas ópticas foram realizadas usando lâminas finas de cristal (amostras 28a, b, c, d; 29a, b, c; 30a, b, c, d, e; 31a, b, c, d; 34a), as quais foram obtidas serrando-se as amostras com serra de diamante de espessura 0,15mm. Orientaram-se as seções da esmeralda paralelas ao plano $\vec{a} \vec{c}$ cristalográfico, utilizando para isso a morfologia externa dos cristais. Foram efetuados cortes paralelos e perpendiculares ao plano $\vec{a} \vec{c}$. A espessura do corte variou de 0,5 a 1,0 mm, que após o polimento, tornou-se ainda menor, variando de 0,4 a 0,9 mm. O polimento grosso foi realizado, utilizando o dispositivo especialmente construído para este fim (descrito no item II.1.3), usando lixa comercial de granulometria variada e o fino com carborundum, sendo o polimento efetuado manualmente, amostra por amostra. Para as medidas de RPE e estudo por meio de cristalografia óptica foram utilizadas as mesmas lâminas. Os espectros de infra-vermelho obtidos usando estas lâminas apresentaram baixa resolução, por serem um pouco espessas e não muito transparentes, então se optou por medidas usando pastilhas com KBr. A mistura usada para as pastilhas foi efetuada na proporção estimada de 1 a 10% de esmeralda (lotes 28, 29, 30 e 31).

II.2.2. Amostras para Análise Química

As análises químicas (lotes 28 e 29) foram realizadas no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da TELEBRÁS (Campinas-SP), usando amostras preparadas por metodologia não revelada e no Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA)-USP (Piracicaba), com preparação das amostras consistindo de duas etapas:

II.2.2.1. Fusão

Os passos seguidos foram:

- i) pulverização;
- ii) adição de 5 ml de NaOH 30% a cada 25 mg de amostra e aquecimento, em cadinho de platina, até evaporação de todo o solvente;
- iii) adição de 1 g de carbonato de sódio e 2 g de peróxido de sódio;
- iv) aquecimento até 900°C por uma hora e após este tempo, imersão do recipiente em ácido nítrico a quente.

Com esta amostra, foram analisados todos os elementos, exceto o sódio.

II.2.2.2. Ataque Químico

Para analisar o sódio foi necessário preparar as amostras como descrito a seguir:

- i) pulverização da amostra;
- ii) adição de 50 mg de amostra a 4 ml de ácido fluorídrico em uma bomba de teflon com fechamento hermético;
- iii) aquecimento a 110°C até evaporação de aproximadamente 50% do volume;
- iv) adição de 2 ml de HClO_4 e evaporação de todo o líquido;
- v) dissolução do resíduo em HNO_3 0,01 M a quente.

II.2.3. Amostras para Difração de Raios-X por Monocristal

As amostras de esmeraldas monocristalinas sem inclusões e de grande transparência (lote 28) foram tratadas no dispositivo, especialmente idealizado e construído, descrito no item II.1.2., com o fim de torná-las esféricas. Usando este equipamento, obtiveram-se amostras esféricas com diâmetros variados, a partir de 0,2 mm, controlados pelo operador.

II.3. Composição das Amostras

As análises químicas realizadas no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da TELEBRÁS (Campinas-SP), utilizaram um espectrógrafo de emissão óptica DIO14379 - 08.09.80 e um espectrofotômetro de absorção atômica BD:3104. No Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA)-USP (Piracicaba) as análises foram feitas em um espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido em Argônio, da ICP (Inductivity Coupled Plasma, modelo 975 plasma atom comp. marca JARREL-ASH), com padrões da Specture produzidos por Johnson Matthey Chemicals Limited (JMC).

Os elementos analisados foram: Sn, As, Ge, Mo, W, Zn, Pb, Co, Mn, Fe, Cr, Mg, Si, V, Nb, Al, Be, Ca, Cu, Pt, Ti, Zr, Ag, U, Na, K, Sr, P, Ba, Ni e B.

Os resultados encontrados nas duas análises são concordantes e estão apresentados na Tabela I.

TABELA I

Composição química obtida para as esmeraldas de Santa Terezinha de Goiás-GO.

Elemento	Si	Al	Be	Cr	Na	Fe	Mg	K				
% em peso	28,1	8,0	5,0	0,4	1,8	1,1	0,9	0,2				
Elemento	P	Ca	Mn	Ni	B	V	Ti	Ba	Pb	Co	Cu	
>80 ppm	200	800	400	173	600	90	100	500	90	173	350	
Elemento traço (<50 ppm)	Sn	As	Ge	W	Zn	Nb	Pt	Zr	Ag	U	Sr	Mo

II.4. Propriedades Físicas

II.4.1. Introdução

Na caracterização de uma amostra é necessário obter tantas informações sobre suas propriedades quanto for possível, para poder compará-las com amostras de diferentes procedências. Dentre outras propriedades que as esmeraldas de Santa Terezinha de Goiás-GO possuem, as mais comuns, utilizáveis para sua caracterização e comparação, são a densidade e o índice de refração.

II.4.2. Medida da Densidade

Havendo necessidade da medida desta grandeza com boa precisão é necessário tomar alguns cuidados e contornar alguns problemas. Na obtenção da massa, usar balanças com a precisão desejada e bem calibradas é suficiente. No que se refere ao volume o problema não é assim tão simples, principalmente para amostras com morfologia irregular. Para resolver este problema, tem-se opções tais como o uso de uma balança hidrostática, o método de imersão, o método do picnômetro e outros.

Para o uso do método de imersão seria necessário utilizar líquidos poucos voláteis e de densidade maior do que as das esmeraldas conhecidas ($2,67-2,78 \text{ g/cm}^3$, Webster, 1975), que são pouco comuns. Neste trabalho utilizou-se o método do picnômetro (Int. Tables, 1968).

Como na aplicação deste método, o volume do picnômetro pode sofrer pequenas variações com a temperatura, surge assim um novo parâmetro a ser controlado. Todas as medidas foram feitas então à temperatura ambiente (26°C) e os seus resultados estão na Tabela II.

TABELA II

Densidade medida para as esmeraldas de Santa Terezinha de Goiás-GO.

Lote	Massa (g)	Volume (cm ³)	Densidade (g/cm ³)
28	0,5770(1)	0,2095(4)	2,754(2)
30	0,8201(1)	0,2988(4)	2,745(4)
31	0,3074(1)	0,1118(4)	2,749(9)
33	0,3316(1)	0,1208(4)	2,745(9)
34	0,5142(1)	0,1881(4)	2,734(6)

Ao observar a Tabela II, verifica-se que as esmeraldas de Santa Terezinha de Goiás-GO podem ser classificadas entre aquelas que possuem as maiores densidades em todo o mundo, sendo os valores obtidos neste trabalho inferiores apenas às do Paquistão (2,75-2,78), Habachtal (2,780)(Sinkankas,1981).

II.4.3. Medida do Índice de Refração

O índice de refração de um cristal pode ser medido pelos métodos do desvio mínimo, imersão, refratômetro gemológico, etc.. Dentre estes o mais preciso é o do desvio mínimo, mas este necessita de amostras relativamente grandes e cortadas em forma de prismas. As amostras disponíveis não ofereciam condições para o uso deste método por serem pequenas.

As tentativas de realizar medidas, usando um refratômetro Abbe (CARL ZEISS) para líquidos, foram muito imprecisas. Optou-se então pelo uso do método de imersão.

Este método, importante para a medida do índice de refração, emprega líquidos de índices de refração conhecidos como meio de imersão. Coloca-se fragmentos ou cristais em imersões sucessivas até que, por uma ou mais técnicas, observa-se que o índice de refração do fragmento ou do cristal é igual ao do meio de imersão. Entre as diversas variações do método utilizou-se o método da linha de Becke (Wahlstrom, 1969).

A linha de Becke refere-se a um fenômeno associado a um contato vertical de duas substâncias de índices de refração diferentes sobre a platina de um microscópio.

Ao microscópio a linha de Becke pode não ser vista quando o aparelho estiver focalizado exatamente em um fragmento. Contudo, se o tubo do microscópio for afastado ligeiramente, aparece uma linha de luz estreita (a linha de Becke) deslocada para o lado de dentro, ou de fora, do contato do fragmento com o meio que o circunda. Se a linha de Becke se move para dentro do fragmento quando se eleva o tubo do microscópio, o índice de refração do fragmento é maior do que o da substância que o envolve. Se a linha de Becke se desloca para dentro do meio circunjacente, o fragmento tem índice menor do que o do meio. Abaixando-se o tubo, inverte-

se o efeito em cada caso.

A parte experimental consistiu, em primeiro lugar, em preparar uma bateria de líquidos de imersão com índice de refração variando de 1,555 a 1,610 com intervalo de variação de 0,005 em 0,005 usando óleo de cravo ($n=1,543$), anilina (1,584) e 1-bromonaftaleno ($n=1,658$).

Foram preparadas 12 lamínolas para cada amostra, cada lamínola um índice de refração diferente, dentro do intervalo acima mencionado.

As medidas resultaram nos valores da Tabela III, onde n_e , n_o e Δn representam o índice de refração extraordinário, ordinário e birrefringência, respectivamente e, os erros associados a essas medidas foram 0,003 para n_e e n_o e 0,003 para Δn .

TABELA III

Índices de refração medidos para as esmeraldas de Santa Terezinha de Goiás-GO.

Lote	n_e	n_o	Δn
28	1,575 - 1,585	1,590 - 1,595	$\approx 0,012$
29	1,575 - 1,585	1,590 - 1,595	
30	1,575 - 1,585	1,590 - 1,600	
31	1,580 - 1,585	1,590 - 1,595	

II.4.4. Comparação dos Resultados

Os resultados encontrados para a densidade e índice de refração são concordantes com os da literatura determinados para amostras da mesma procedência, como se pode ver na Tabela IV.

TABELA IV

Comparação de densidade e índice de refração para as esmeraldas de Santa Terezinha de Goiás-GO.

	Este trabalho	Hänne e Kerez (1983)	Cassedane e Sauer (1984)	Bank e Petsch (1982)
n_e	1,575-1,585	1,585-1,587	1,580	1,586
n_o	1,590-1,600	1,592-1,595	1,588	1,594
Δn	0,012	0,006-0,008	0,008	0,008
$D(g/cm^3)$	2,739-2,751	2,752-2,764	2,70-(3,05)	2,66

CAPÍTULO III

ANÁLISE DAS INCLUSÕES E ROCHAS ENCAIXANTES POR DIFRAÇÃO E FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

III.1. Introdução

A caracterização de minerais naturais não é somente feita pelas suas propriedades, mas também pelo tipo de inclusões presentes e pelas características de seu ambiente matriz. Este estudo complementar de inclusões e rochas encaixantes pode levar a se entender melhor a origem do mineral.

Sempre que possível, procurou-se, na identificação das inclusões utilizar métodos não destrutivos, como por exemplo microscopia óptica, com o objetivo de preservar as amostras, para trabalhos posteriores. Entretanto este estudo não é suficiente e necessita de apoio de outras técnicas. Os métodos de fluorescência e difração de raios-x foram então utilizados para complementar os resultados desejados. Na análise das rochas encaixantes fez-se uso apenas da difração de raios-x por amostras policristalinas.

III.2. Estudo das Inclusões por Fluorescência de Raios-X

O estudo das inclusões em esmeraldas foi efetuado em uma microsonda eletrônica montada no Laboratório do Instituto de Geociências da USP-SP, fabricada pela ARL (Applied Research Laboratories), modelo EMX-SM, equipada com três espectrômetros dispersivos e três pares de cristais (LiF, LiF/ADP e LiF/RAP). Acoplado ao conjunto está o EDS (Energy Dispersive System x-ray Microanaly-LINK Systems), modelo 1250, série 2281, através do qual são armazenados e analisados os dados provenientes da microsonda.

A utilização desta técnica requer o corte prévio da amostra, em lâmina delgada, sendo, portanto, semidestrutivo.

A preparação destas amostras resumiu-se em imersão em uma resina (araldite), por serem pequenas, seguida de laminação e fixação em lâminas de vidro apropriadas. A seguir sofreram polimento, efetuado em duas etapas. A primeira consistiu de um polimento grosso com carbetto de silício, até uma espessura de aproximadamente 200 μ , e a segunda, um polimento fino feito com pasta de diamante. Após este procedimento, foram metalizadas com carbono, por ser este condutor e transparente ao feixe de elétrons. O conjunto foi fixado em um porta-amostras apropriado com emulsão de prata, para aumentar o contato da lâmina com o porta-amostras.

Antes da fixação das lâminas no porta-amostras estas foram examinadas em um microscópio de polarização para a perfeita localização das inclusões.

O princípio de funcionamento da microsonda, consiste em fazer incidir um feixe eletrônico finamente focalizado sobre uma superfície polida de rocha ou mineral, o qual provocará uma emissão de raios-x como resultado da interação de elétrons de alta energia com os átomos dos elementos presentes na amostra. Com o auxílio de espectrômetros de raios-x, essa radiação característica é então analisada pelo comprimento de onda ou energia da radiação emitida e intensidade (Fig.5). A intensidade de uma linha A_i característica de raios-x de um elemento A é proporcional à concentração do elemento A na amostra.

Pode-se ver na Tabela V uma análise semiquantitativa, obtida através do Sistema de Energia Dispersiva (EDS), para 12 inclusões representativas.

Obteve-se 80 espectros relativos às inclusões e aos hospedeiros, dos quais 12 representativos estão apresentados nas Figuras 6, 7 e 8.

Figura 5. Princípio da microsonda eletrônica. O feixe de elétrons produzido no filamento é reduzido em tamanho e focalizado na amostra com a ajuda de duas lentes eletromagnéticas. Os raios-X gerados pela incidência do feixe são analisados posteriormente, segundo o comprimento de onda ou energia e a intensidade por meio de cristais curvos.

TABELA V

Composição porcentual, por EDS, das inclusões minerais nas esmeraldas de Santa Terezinha de Goiás-GO.

Elemento Químico Amostra	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Inclusão
Am 111	0,10	0,10	6,68	3,92					63,33		25,82		Picotita $\{(Mg,Fe)(Al,Cr,Fe)_2O_4\}$
Am 118		0,04		99,46							0,51		Quartzo $\{SiO_2\}$
Am 161		58,26	0,5^	14,70				0,66			25,88		Magnesiossiderita $\{(Mg,Fe)CO_3\}$
Am A1	0,51	1,06	8,79	88,76					0,43		0,47		Esmeralda $\{Al_2Be_3Si_6O_{18}\}$
Am 212		18,36	0,07	5,94				74,41			1,22		Dolomita $\{CaMg(CO_3)_2\}$
Am 315	0,08	9,62	3,33	83,51			0,55	1,60			1,30		Flogopita $\{KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2\}$
Am 318		22,05	17,57	48,32					3,18		8,60	0,28	Talco-Pirofilita $\{(Al,Mg)_3(Si_4O_{10})(OH)_2\}$
Am 2821A		16,91	11,10	49,62			13,46		0,89		7,82	0,19	Biotita $\{K(Mg,Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2\}$
Am 2835		19,22	0,17	78,64					0,17		1,41	0,39	Talco $\{Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2\}$
Am 30323		17,15	0,21	4,50				72,39		0,63	5,13		Carbonato
Am 2833	0,78	1,23	4,98	72,94	1,03	18,54					0,50		Araldite
Am 2833EX		0,71	6,43	64,87	4,63	20,62			1,40		1,34		Araldite

Os espectros de EDS mostraram a presença de elementos compatíveis com os presentes nos minerais de: picotita, quartzo, magnesiossiderita, esmeralda, dolomita, flogopita, talco-pirofilita, biotita, talco e carbonatos.

Verifica-se em todos os espectros um pico em zero, que serve de referência, gerado pelo EDS na origem, com finalidade de garantia de sua calibração.

No espectro da picotita (Figura 6a) e magnesiossiderita (Figura 6c) observa-se a presença de silício, elemento não componente destes minerais. A sua presença foi atribuída à contaminação das amostras, provavelmente durante a preparação das mesmas.

O espectro mostrado na Figura 6d, serve também como referência para garantir que o feixe eletrônico atingiu somente as inclusões.

Durante a interpretação dos espectros houve dificuldade de se encontrar um mineral que justificasse a presença dos elementos químicos encontrados no espectro mostrado na Figura 8c. Após uma análise detalhada ao microscópio óptico, verificou-se que podia não ser uma inclusão mineral, mas provavelmente araldite que deveria ter penetrado nas fendas do hospedeiro. Esta suposição foi confirmada com a comparação com um espectro obtido do araldite (Figura 8d) utilizado para fixar a amostra na lâmina de vidro.

Figura 6. Espectros de EDS (eV) das inclusões nas esmeraldas.
a) picotita, b) quartzo, c) magnesio siderita e d) esmeralda.

Figura 7. Espectros de EDS (eV) das inclusões nas esmeraldas.
a) dolomita, b) flogopita, c) talco-pirofilita e d) biotita.

Figura 8. Espectros de EDS (eV) das inclusões nas esmeraldas.
a) talco, b) carbonato, c) e d) araldite.

III.3. Estudo das Inclusões por Difração de Raios-X

A difração de raios-x foi realizada em um Difratorômetro de pó HZG4B (JENA), montado na Faculdade de Odontologia-USP em Ribeirão Preto e em Câmara de Guinier.

Com estas técnicas de policristal tornou-se possível identificar as inclusões como sendo pirita, talco e pirrotita. Um difratograma representativo destas análises efetuadas no Difratorômetro de pó está mostrado na Figura 9, onde foi usada radiação $K\alpha$ do Cu com velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$ em 2θ .

As análises efetuadas através de Câmara de Guinier são concordantes com estes resultados.

Figura 9. Difrátograma de raios-x de uma amostra de esmeralda com inclusões de talco (T), pirita (P) e pirrotita (PI). Os picos PA são do porta-amostra.

III.4. Análise das Rochas Encaixantes por Difração de Raios-X

Na análise das rochas encaixantes foram utilizados um Goniômetro Horizontal de raios-x Philips tipo 1380/11 nº Dy 621, acoplado a um gerador Philips tipo 1130/00 nº Dy 893, um Difratorômetro de pó HZG4B (JENA), montado no Instituto de Química de Araraquara-UNESP e Câmara de Debye-Scherrer.

Dos difratogramas relativos a 30 amostras, os 7 mais representativos estão na Figura 10, analisados como demonstrativos da presença de dolomita, magnesita, talco, flogopita/biotita, quartzo, muscovita, turingita e clorita. A frequência com que estes minerais estão presentes nas amostras estudadas está mostrada na Tabela VI.

Todos os difratogramas foram obtidos usando-se radiação $K\alpha$ do Cu, com velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$ em 2θ .

Os resultados obtidos através de Câmara de Debye-Scherrer, para algumas destas amostras, são concordantes com os expostos anteriormente.

Figura 10. Difratograma de raios-x das rochas encaixantes das esmeraldas de Santa Terezinha de Goiás-GO.

Figura 10. (Continuação).

Figura 10. (Continuação).

Figura 10. (Continuação).

TABELA VI

Frequência de aparecimento dos minerais nas amostras de rochas encaixantes estudadas por difração de raios-x.

Amostra Minerais	04	05	06	07	09	10	11	12	13	14	17	22	23	24	25	26	27	28	35	36	37	38
Dolomita			X	X	X	X		X		X		X	X	X	X			X	X		X	
Magnesita			X	X					X	X			X		X		X	X				
Talco	X	X	X	X	X	X	X			X			X		X	X	X	X	X			
Flogopita/Biotita		X				X	X			X	X		X			X	X			X	X	X
Quartzo	X				X			X	X	X			X	X	X			X				
Muscovita								X														
Turingita				X					X										X		X	X
Clorita											X									X		

CAPÍTULO IV

GÊNESE E INCLUSÕES DAS ESMERALDAS DE SANTA

TEREZINHA DE GOIÁS-GO

IV.1. Introdução

Em estudos de minerais é importante obter informações que os caracterizem, tanto de uma maneira geral quanto específica. Por exemplo, informações sobre a geologia regional e local, tipos de inclusões, gênese, petrologia, mineralogia entre outras, permitem uma classificação conveniente e caracterização de sua procedência.

IV.2. Geologia Regional

Souza e Leão Neto (1983) denominaram Sequência Santa Terezinha ao conjunto vulcano-sedimentar de baixo grau metamórfico, posicionado ao norte da cidade homônima. Esta encontra-se inserida numa calha de direção preferencial NE-SW, com bifurcação para sul, possuindo largura média de 6 km. É balizada, a sudoeste, por uma estrutura dômica de forma grosseiramente elíptica, constituída por gnaisses grosseiros (Domo da Serra de Santa Cruz); a noroeste, é limitada por rochas graníticas gnaissificadas, onde se demarca um corpo gra

nito pórfiro (Granito São José do Alegre); a sudeste, confronta-se com uma associação gnáissico-anfibolítica-calcossilicática (Figura 11).

Seus limites longitudinais encontram-se fora da área cartografada por Souza e Leão Neto (1983), mostrando continuidade física para sul com a seqüência Mara Rosa, de Ribeiro Filho (1981) e para norte com o Grupo Araxá (Sabóia, 1979; Drago e outros, 1981).

IV.3. Geologia Local

Ribeiro e Sá (1983) consideraram que a área do garimpo apresenta, como embasamento uma rocha biotita-gnáissica, que se encontra em contato com uma seqüência de rochas vulcano-sedimentares, com o termo ácido sendo representado por rochas metavulcânicas ácidas, de composição provavelmente dacítica, sendo os termos ultrabásicos da seqüência representados pelos seus equivalentes retrometamorfizados, tais como talco-clorita-xisto carbonático, biotita-xisto carbonático (biotitito) e tremolita-clorita-xisto. Subordinadamente, ocorrem leitos de "metacherts" ferríferos, manganésíferos, quartzitos ferruginosos e metamargas. A mineralização, segundo os autores, obedece a um controle litológico, ocorrendo, principalmente, no talco-clorita-xisto e/ou bolsões de biotitito ou mesmo nos veios quartzo-feldspáticos, quando cortam ou não aquelas litologias.

Nos estudos realizados para a identificação das rochas matrizes por difração de raios-x, em aproximadamente 30 amostras, foram identificados os seguintes minerais: dolomita, magnesita, talco, flogopita/biotita, quartzo, muscovita, turingita e clorita, mostrados na Tabela VI com sua frequência de aparecimento.

Figura 11. Mapa geológico da região dos garimpos de Santa Terezinha de Goiás-GO mostrando a distribuição da seqüência Santa Terezinha (simplificado e modificado do mapa 1:25.000 de Souza e Leão Neto, 1984).

IV.4. Considerações sobre a Gênese

A teoria mais difundida e com maior aceitação sobre a gênese de depósitos esmeraldíferos em todo o mundo, atribui a formação da gema à substituição do Al^{3+} pelo Cr^{3+} , na estrutura cristalina do mineral berilo ($\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$).

Para que tal processo ocorra, é necessário, portanto, que uma solução transportadora de berílio encontre um ambiente onde haja disponibilidade de Cr^{3+} , elemento responsável pela cor verde da esmeralda.

Essa teoria tem encontrado respaldo nas jazidas russas (Urais), em Leidsdorp (Transvaal) e no complexo de Gravelotte-mica (Kaapvaal), segundo Griffon e outros (1967) e Couto e Almeida (1982), o mesmo ocorrendo na Colômbia (Johnson, 1961 e Pogue, 1916).

No Brasil, os exemplos mais conhecidos e estudados são os garimpos de Carnaíba-BA e Santa Terezinha de Goiás-GO que, de uma maneira geral, também se enquadram na teoria acima. Em Carnaíba-BA, de acordo com dados da literatura, as esmeraldas ocorrem nas proximidades do granito de Carnaíba, em filões de flogopita-biotita-xistos, encaixados em serpentinitos, especialmente em zonas mais fraturadas, geradas pela ação metassomática de pegmatitos injetados a partir da massa granítica. As esmeraldas de Santa Terezinha de Goiás-GO ocorrem, além de nos filões de flogopita-biotita-xistos, também

nos veios carbonáticos, ambos nas proximidades do Granito São José do Alegre (Costa, 1986; Schwarz, 1986).

A semelhança entre as esmeraldas de Santa Terezinha de Goiás-GO e as colombianas é atribuída à ocorrência de ambas em veios carbonatados e disto provém o grande número de inclusões carbonáticas observadas nas mesmas. Para Schwarz, a falta de inclusões trifásicas tipo sólido-líquido-gás (slg) consideradas características para esmeraldas formadas em ambiente hidrotermal (por exemplo Colômbia, Swat-Paquistão) indica que as esmeraldas de Santa Terezinha de Goiás-GO remontam às soluções da fase pneumatolítica-metassomática. Segundo Costa (1986) a gênese pode estar relacionada tanto a soluções pneumatolíticas de granitos subjacentes, como à transferência de material por deformação diferencial a partir de rochas circunvizinhas (vulcânicas ácidas, etc.). Uma fonte mista, isto é, soluções residuais de granito, associadas à fase fluida de metamorfismo, pode também ser admitida.

Após estudo das inclusões nas esmeraldas de Santa Terezinha de Goiás-GO admite-se, com alta probabilidade, que a picotita é a fonte doadora de cromo para a esmeralda. Esta hipótese corrobora as admitidas por Schwarz (1986) e Ribeiro e Sá (1983), que indicam como fonte doadora de cromo, rochas básicas-ultrabásicas metamorfasadas (diversos xistos).

IV.5. Inclusões

O conjunto de inclusões dominantes nas esmeraldas de Santa Terezinha de Goiás-GO é o das inclusões minerais. Elas apresentam-se em quantidades e formas bastante variadas, que são descritas a seguir.

IV.5.1. Picotita

A inclusão mais freqüente é um mineral membro do Grupo dos Espinélios que foi identificada por Hänni e Keres (1983), como picotita $(\text{Mg,Fe})(\text{Al,Cr,Fe})_2\text{O}_4$, situada entre o próprio espinélio $(\text{MgAl}_2\text{O}_4)$ e a Cromita $(\text{FeCr}_2\text{O}_4)$. Apresenta-se de uma forma muito variada: desde pequenos grãos, densamente distribuídos sobre o cristal hospedeiro, até localmente concentrados, formando "nuvens" que tornam a esmeralda praticamente opaca nestas regiões (Figura 12). O cristal apresenta-se com uma cor marron escura amarelado. Composição química (em porcentagens): Cr(63,33), Fe(25,82), Al(6,68), Si(3,92) (contaminante), Mg(0,10) e Na(0,10). Nestes resultados não foi levada em consideração a porcentagem do oxigênio, que fica fora da capacidade de análise do equipamento utilizado. Na realidade a picotita pode ser encarada como um espinélio com Mg e Al altamente substituídos por Fe e Cr, respectivamente.

(a) 60 x

(b) 75 x

(c) 75 x

Figura 12. Inclusões de picotita. (a) e (c) com luz incidente e (b) com luz transmitida.

IV.5.2. Pirita e Pirrotita

O segundo mineral de inclusão opaca mais freqüente é a pirita (FeS_2), que é identificada devido a forma cúbica de seus cristais bem desenvolvida (Figura 13). Além de observada por microscopia óptica, a sua presença foi confirmada através de difratometria de raios-x pelo método do pó. Na interpretação do difratograma obteve-se além dos picos da esmeralda, mais seis picos correspondentes aos mais intensos da pirita, com distâncias interplanares (d) observadas e comparadas com as tabeladas na JCPDS (1983) mostradas na Tabela VII.

TABELA VII
Distâncias interplanares ($\text{\AA}$) observadas e tabeladas para a pirita.

d(observada)	d(JCPDS, 1983)
3,105	3,128
2,706	2,709
2,423	2,423
2,209	2,2118
1,918	1,9155
1,631	1,6332

50 x

Figura 13. Cristal cúbico de pirita (com luz incidente e transmitida).

A presença de mais um sulfeto de ferro, além da pirita, foi observada na interpretação do difratograma (Figura 9) obtido através de difração de raios-x por pó. Este apresenta alguns picos ainda não explicados. Ao procurar-se identificá-los, observou-se que os minerais que apresentavam as raia mais intensas, com distâncias interplanares correspondentes mais próximas eram os sulfetos de ferro. E dentre estes, o que apresentou maior concordância foi a pirrotita, como pode ser observado na Tabela VIII.

TABELA VIII

Distâncias interplanares ($\text{\AA}$) observadas e tabeladas para a pirrotita.

d(observada)	d(JCPDS, 1983)
3,01	2,98
2,67	2,65
2,00	2,06
1,74	1,72

IV.5.3. Carbonatos

Inclusões carbonáticas ocorrem em menor quantidade que a picotita. Também se apresentam em formas muito variadas, desde pequenos cristais irregularmente e razoavelmente distribuídos sobre o cristal hospedeiro, até concentrações em algumas regiões da esmeralda (Figura 14) e tam-

bém cristalizados em fendas (Figura 14a).

Algumas inclusões de carbonato se apresentam em forma de romboedros (Figura 14d). Dentre as inúmeras inclusões carbonáticas de origem proto, epi e singenéticas foi possível identificar:

- Dolomita, com a seguinte composição química: (em porcentagens) Mg(12-15); Ca(60-65); Si(15-18) (contaminante) e Fe(2-3).
- Magnesiossiderita, cuja composição química encontrada foi (em porcentagens), Mg(55-58), Fe(28-32), Si(10-13) (contaminante), Ca(0,5-1,0). Observou-se também, por cristalografia óptica, que o cristal era uniaxial negativo, sendo esta uma das propriedades físicas da magnesiossiderita.

Este resultado difere do de Hanne e Kerez (1983) que consideraram as inclusões carbonáticas como dolomita e do de Cassedanne e Sauer (1984) que interpretaram-nas como uma solução sólida de Calcita-dolomita.

IV.5.4. Talco e Mica

Em quantidade bem menor que as inclusões carbonáticas, são encontrados o talco e a mica (biotita, flogopita).

O talco é praticamente imperceptível, sem o auxílio do microscópio, porém com o auxílio deste, usando luz

(a) 50 x

(b) 50 x

(c) 60 x

Figura 14. Inclusões de carbonatos. (a) com luz incidente; (b) e (f) com luz transmitida; (c), (d) e (e) com luz transmitida polarizada.

(d) 115 x

(e) 90 x

(f) 50 x

Figura 14. (Continuação)

transmitida, são percebidos através de seus reflexos prateados (Figura 15).

A composição química destas amostras foi analisada em várias amostras com as mesmas características, utilizando microsonda eletrônica e foi observada a presença de Si, Mg e traços de Fe e Ni e, em uma delas também foi detectada a presença de Al, caracterizando assim a presença de talco e talco-pirofilita, respectivamente.

Através de difração de raios-x, verificou-se a presença de dois picos, cujas distâncias interplanares correspondem às raias mais intensas do talco, como se pode observar na Tabela IX, comparadas com os valores tabelados JCPDS (1983).

TABELA IX

Distâncias interplanares ($\text{\AA}$) observadas e tabeladas para o talco.

d(observada)	d(JCPDS, 1983)
9,31	9,35
3,10	3,12

(a) 50 x

(b) 115 x

(c) 200 x

Figura 15. Inclusões de talco. (a) com luz transmitida; (b) e (c) com luz transmitida polarizada.

As micas podem se apresentar em cristais individualmente, ou mais raramente, como concentrações de agregados irregulares. Elas formam uma família caracterizada por uma série de propriedades comuns. Um dos meios de diferenciação é através de sua composição química. Os elementos químicos observados nas análises realizadas foram: Al, Si, Mg, K e traços de Fe e em outra inclusão um teor de Fe mais elevado foi observado concluindo-se, pela possível presença de flogopita e biotita, respectivamente (Tabela V).

IV.5.5. Esmeralda e Quartzo

Ocasionalmente, observa-se como mineral de inclusão pequenos cristais de esmeralda. Podem ser reconhecidos devido a uma ligeira variação de cor em relação ao cristal hospedeiro (Figura 16). O mesmo ocorre com o quartzo, que foi identificado através da análise química que mostrou a presença de aproximadamente 100% de sílica e traços de ferro (Tabela V).

IV.5.6. Rutilo

A ocorrência de inclusões de rutilo é muito pequena. De todas as amostras estudadas somente uma apresentou inclusão deste mineral, sob forma prismática alongada ou curta e geralmente geminados na forma de joelhos, com cor castanho-

avermelhado-escuro e brilho sub-metálico (Figura 17). O rutílo apresenta-se em cristais isolados e bem formados, distribuído de uma maneira mais ou menos uniforme no cristal hospedeiro.

IV.5.7. Halita e/ou Silvita

Notou-se a presença de cristais cúbicos e transparentes (Figura 18), ao observar algumas amostras no microscópio com luz transmitida. Com ou sem polarização não foi observada nenhuma alteração de cor nesta inclusão, sendo esta completamente isotrópica. Uma vez que essas características são as mesmas da halita e silvita, concluiu-se pela sua presença. A diferenciação somente é possível através de análise química e esta não foi realizada porque estas inclusões não foram observadas nas amostras analisadas por microsonda.

IV.5.8. Inclusões Bifásicas (*lg*)

As inclusões fluidas são identificadas, em muitos casos, pela presença na cavidade de uma bolha de gás móvel.

Na maioria das amostras estudadas observou-se a presença de inclusões tipo líquido-gás (*lg*) com tamanhos variados (Figura 19). Em algumas amostras estão localizadas nas fendas e em outras distribuídas quase uniformemente por

todo o cristal de esmeralda.

60 x

Figura 16. Inclusão de esmeralda,
com luz transmitida e
polarizada.

(a) 150 x

(b) 180 x

(c) 90 x

(d) 90 x

Figura 17. Inclusões de rutilo. (a) com luz transmi-
tida; (b), (c) e (d) com luz transmi-
tida e polarizada.

(a) 75 x

(b) 75 x

(c) 100 x

(d) 100 x

Figura 18. Inclusões de silvita e/ou halita. (a) com luz transmitida; (b), (c) e (d) com luz transmitida e polarizada.

100 x

150 x

100 x

150 x

Figura 19. Inclusões bifásicas (todas com luz transmitida).

100 x

100 x

100 x

Figura 19. (Continuação).

IV.6. Relação entre Rocha Encaixante e Inclusões

O que se pode observar neste conjunto de inclusões minerais, nas esmeraldas de Santa Terezinha de Goiás-GO, é que elas foram formadas antes, durante e depois da cristalização do hospedeiro. A picotita, por exemplo, é um dos primeiros minerais a se formar durante o resfriamento do magma. A Figura 12c nos mostra que a picotita não foi apenas englobada pelo fluxo mineralizante do berilo, mas também interagiu ativamente com ele. Como um dos resultados desta interação houve a deformação dos cristais de picotita e o outro foi a migração de cromo da picotita para o berilo originando-se assim a esmeralda.

De uma maneira geral pode-se dizer que a ordem cronológica de formação dos minerais de origem magmática, também chamados de origem primária, obedece uma certa sequência, os primeiros a se formarem são os chamados acessórios que ocorrem, na maioria das vezes, em pequenas quantidades, como por exemplo os óxidos e os sulfetos. A seguir cristalizam-se a maioria dos silicatos, tais como: olivinas, piroxênos, anfibólios, etc.. E entre os últimos a cristalizar-se, encontra-se o quartzo.

Observa-se também os minerais de origem secundária que são aqueles de origem sedimentar (por exemplo, carbonatos, sulfatos, fosfatos) e metamórfica (talco, coríndon, mica, granada e também carbonatos).

Entre as inclusões de origem secundária, encontradas, pode-se notar mais de um período de formação em relação a esmeralda. A Figura 14e mostra um carbonato singenético enquanto que na Figura 14a é mostrado um epigenético, preenchendo fendas do cristal hospedeiro. Observa-se ainda na Figura 14f uma inclusão da inclusão: uma mica (biotita) como inclusão de um carbonato, sendo ambos singenéticos.

A comparação dos minerais presentes na associação externa com aqueles formando inclusões nas esmeraldas de Santa Terezinha, mostra de uma forma geral a conexão direta entre as duas associações. Quase todos componentes formando as mineralizações em veios ou bolsões, junto com a esmeralda, apresentam-se também como minerais de inclusão. Além de pirita, talco, mica (biotita, flogopita), quartzo, pirrotita, carbonatos (dolomita, magnessiossiderita), halita e/ou silvita e rutilo, cuja formação pode acontecer sob condições variadas, é diagnóstica, em esmeraldas de Santa Terezinha de Goiás-GO, a presença acentuada de picotita. O aparecimento de substâncias carbonáticas nestas esmeraldas remonta às rochas encaixantes.

IV.7. Discussão

As inclusões identificadas nos estudos realizados divergem, em parte, das encontrados por Sauer (1982); Cassedanne e Sauer (1984); Hanne e Kerez (1983); Schwarz e Mendes

(1985); Barros (1984) e Miyata, Hosaka e Chikayama (1987).

Para Cassedanne e Sauer, por exemplo, as inclusões mais importantes nas esmeraldas de Santa Terezinha são: pirita, cromita, talco e calcita, onde a pirita é a mais frequente.

Neste trabalho, ao contrário, encontra-se a picotita como o mineral de inclusão de maior frequência. A discrepância em relação ao mineral mais frequente resulta provavelmente, do fato de que os pequenos cristais que formam as "nuvens" típicas, foram vistos como pirita por Cassedanne e Sauer. Estas "nuvens" de minerais opacos, porém, segundo os resultados expostos (em concordância com Hanne e Kerez (1983) e Schwarz e Mendes (1985)), são quase que exclusivamente de cristais de picotita.

Observa-se também uma pequena discordância entre os pesquisadores, com relação às "nuvens" de minerais opacos presentes nas esmeraldas. Para Cassedanne e Sauer (1984) e Barros (1984), trata-se de cromita; para Miyata, Hosaka e Chikayama, de magnesioferrita ou magnesiocromita, enquanto que Hanne e Kerez (1983), Schwarz e Mendes (1985) e este trabalho atribuem essas "nuvens" à picotita. Tanto a cromita, magnesioferrita, magnesiocromita, quanto a picotita, pertencem ao grupo do espinélio. A diferença que existe entre eles está na composição química, ou seja:

Espinélio	=	MgAl_2O_4
Magnesioferrita	=	MgFe_2O_4
Picotita	=	$(\text{Mg,Fe})(\text{Al,Cr,Fe})_2\text{O}_4$
Magnesiocromita	=	MgCr_2O_4
Cromita	=	FeCr_2O_4

A conclusão foi feita a partir da análise química por microsonda eletrônica (Tabela V).

Segundo Schwarz e Mendes (1985) as inclusões bifásicas são raras e muito pequenas, enquanto que os resultados aqui obtidos mostram que a maioria das amostras estudadas apresenta inclusões tipo 'lg' com tamanhos e frequência variados, sendo que em algumas amostras há um grande número dessas inclusões.

Inclusões de rutilo em esmeraldas do Estado de Goiás, tinham sido observadas somente nas provenientes do Garimpo da Fazenda das Lages (Leinz e Leonardos, 1959).

Todas as inclusões mencionadas neste trabalho foram citadas por um ou por outro pesquisador, exceto a pirrotita, silvita e/ou halita, magnesiossiderita (entre as carbonáticas) e talco-pirofilita.

Observou-se que há uma série de trabalhos realizados sobre o garimpo de esmeraldas de Santa Terezinha de Goiás-GO, abrangendo os aspectos geológicos e mineralógicos, de uma forma geral, porém faltam estudos petrográficos, que

são importantes porque interligam as informações fornecidas pela geologia e mineralogia.

Se estudos petrográficos tivessem sido realizados, seria possível avaliar melhor a associação dos minerais ali encontrados, contribuindo para caracterizar melhor a origem e a gênese das esmeraldas.

Verifica-se então que há necessidade de realizar estudos petrográficos nas frentes de garimpagem, para se obter assim um conhecimento global e mais completo sobre a jazida de Santa Terezinha de Goiás-GO.

CAPÍTULO V

MEDIDAS ESPECTROSCÓPICAS

V.1. Introdução

A presença de impurezas, sejam elas substitucionais, intersticiais ou sob forma de inclusões, em cristais naturais, é considerável e muitas vezes elas influenciam em suas propriedades e qualidade, sendo então importante sua identificação e localização. Um meio de obter informações sobre estas é através de medidas espectroscópicas.

V.2. Espectroscopia Óptica

V.2.1. Introdução

Medidas de absorção óptica, com radiação polarizada ou não, na região do espectro óptico compreendido pelo infravermelho, visível e ultravioleta, permitem um estudo quase completo dos defeitos e impurezas responsáveis pelas diferenças de cores existentes entre os vários berilos encontrados na natureza.

Na região espectral do infravermelho identificam-se grupos moleculares nas amostras. Como a energia da radia-

ção incidente no cristal nesse caso é baixa, vai provocar apenas rotações e vibrações de grupos de átomos, tanto pertencentes à rede quanto das impurezas presentes no cristal. Na região espectral visível e ultravioleta observa-se excitações eletrônicas, tanto dos átomos da rede como das impurezas.

O espectrofotômetro mede a densidade óptica que está relacionada com a constante de absorção ϵ da seguinte forma: a diminuição da intensidade da luz, ao atravessar a amostra, é dada por:

$$I = I_0 e^{-\epsilon x}$$

onde I é a intensidade transmitida, I_0 a incidente e x a espessura da amostra. A densidade óptica (DO) é definida como:

$$DO = \log \frac{I_0}{I}$$

Esta definição supõe que a luz incidente possui intensidade constante. A densidade óptica é diretamente proporcional ao número de centros absorvedores por cm^2 de amostra e é independente de como estes centros estão distribuídos ao longo da direção do caminho da luz. Se a concentração não varia com a profundidade, o número de centros por cm^3 pode ser calculado a partir da constante de absorção.

$$\epsilon = \frac{\ln(I_0/I)}{x} = \frac{2,303(D0)}{x}$$

Esta expressão normaliza os dados obtidos quanto ao efeito de espessura e tem o significado físico de energia absorvida pelo cristal.

V.2.2. Região Espectral do Infravermelho

Vários pesquisadores, como Wickersheim e Buchanan (1959), Wood e Nassau (1967, 1968), realizaram trabalhos com o intuito de estudar as impurezas que podem ocorrer no berilo e verificaram que elas são encontradas em quantidade relativa bastante variada. Conhece-se de estudos químicos (Feklich, 1963 e Bakakin e Belov, 1962) que quantidades consideráveis de água (até 2,5% em peso da amostra) podem ocorrer, localizando-se sempre nos canais da estrutura do berilo, quase sem modificar sua estrutura cristalina, sendo também detectada a presença de CO₂ no mesmo canal.

Para Wickersheim e Buchanan (1959) a molécula de água isolada, nos canais de berilo, foi considerada como a impureza mais importante.

Estudos realizados (Herzberg, 1945) para a água livre, no estado gasoso, mostraram a existência de três vibrações fundamentais. As frequências desses modos normais de vibração são dados na Tabela X.

TABELA X

Frequências dos modos normais de vibração
para a molécula de H_2O livre.

Frequência		Tipo de Vibração
(cm^{-1})	(μ)	
1595	6,27	Deformação (ν_2)
3652	2,74	Estiramento simétrico (ν_1)
3756	2,66	Estiramento antissimétrico (ν_3)

Além dessas vibrações fundamentais, ainda são observadas várias outras, provenientes de combinações e de sobretons (harmônicas) dessas. No infravermelho próximo elas situam-se na faixa compreendida entre 8850 e 5320 cm^{-1} ($1,13 - 1,88\mu$).

Ainda segundo Herzberg (1945) a molécula de CO_2 livre apresenta três modos normais de vibração cujas frequências são dadas na Tabela XI.

TABELA XI

Frequências dos modos normais de vibração para a molécula de CO₂ livre.

Frequência		Tipo de Vibração	
(cm ⁻¹)	(μ)		
667	14,99	Deformação	(ν ₂)
1337	7,48	Estiramento simétrico	(ν ₁)
2349	4,25	Estiramento antissimétrico	(ν ₃)

Observa-se na Figura 20 os modos normais de vibração das moléculas de H₂O e de CO₂ livres.

Figura 20. Modos normais de vibração das moléculas de H₂O e de CO₂ livres.

A posição das bandas encontradas por Wood e Nassau (1967), na região do infravermelho ($4000 - 1250 \text{ cm}^{-1}$), utilizando um espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo 421, radiação polarizada e amostras de berilo e esmeraldas (naturais e sintéticas) orientadas em relação ao eixo c cristalográfico, para as moléculas de H_2O e de CO_2 variam um pouco em relação àquelas para as moléculas livres.

Na região espectral compreendida entre 1500 e 4000 cm^{-1} ($6,67 - 2,50\mu$) aparecem três bandas correspondentes às vibrações fundamentais da molécula de H_2O e uma da molécula de CO_2 .

Wood e Nassau (1967) concluíram então pela presença de dois tipos de molécula de H_2O nos canais do berilo. Uma com seu eixo de simetria C_2 perpendicular ao eixo c do cristal (água tipo I) e a outra com seu eixo de simetria de ordem 2 paralelo ao eixo b do cristal (água tipo II). Observaram-se os seguintes valores para as vibrações fundamentais: $1595, 3555$ e 3694 cm^{-1} ($6,27, 2,81$ e $2,71\mu$) para água do tipo I e $1628, 3592$ e 3655 cm^{-1} ($6,14, 2,78$ e $2,73\mu$) para a do tipo II. A pequena diferença observada na posição das bandas, devida aos dois tipos de água é atribuída à presença de um íon interagindo com a água do tipo II. Esses dois tipos de água podem ser visualizados na Figura 21.

Figura 21. Localização da água tipo I e II no canal do berilo.

V.2.2.1. Resultados Experimentais de Espectroscopia de Infravermelho

Na faixa espectral de 800 a 2500 nm (infravermelho próximo), utilizou-se um espectrofotômetro Beckman modelo DK-2, série nº 148282, com varredura de 180 a 3000 nm e, no intervalo de 4000 a 625 cm^{-1} ($2,5 - 16,0 \mu$) fez-se uso de um espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo 1320 completo; com registradores automáticos, microprocessador acoplado, com varredura de 4000 a 600 cm^{-1} .

Nos espectrofotômetros utilizados, o feixe de luz

inicial é dividido em dois, um dos quais atravessa a amostra e o outro, um meio de referência. O detector registra a diferença entre os dois, permitindo assim obter espectros de absorção absolutos (referência ar) e relativos (referência uma grade). Isso facilita o estudo, em determinadas ocasiões, de amostras espessas.

Os desvios nas leituras ópticas foram de 1 nm, para as medidas no Beckman DK-2 e de 1 cm^{-1} para o Perkin-Elmer.

As medidas realizadas entre 4000 e 1540 cm^{-1} ($2,5$ - $6,5\mu$) confirmaram a presença de moléculas de H_2O e de CO_2 nas esmeraldas de Santa Terezinha de Goiás-GO.

A Figura 22 mostra o espectro de uma amostra (amostra 29a) de esmeralda em forma de lâmina, no qual observa-se uma banda não resolvida na região de 3600 cm^{-1} (3μ) e duas outras com melhor resolução próximas a 2500 e 1600 cm^{-1} (4 e 6μ), respectivamente. A não resolução da banda próxima a 3600 cm^{-1} (3μ) é atribuída à quantidade de água presente, transparência e espessura da amostra. Para diminuir a interferência desses fatores e obter um espectro das bandas de água melhor resolvido, utilizou-se pastilhas de KBr e o espectro resultante (lote 31) está mostrado na Figura 23 e as posições das bandas listadas na Tabela XII.

Deve-se observar no espectro a presença de uma banda em 2342 cm^{-1} ($4,27\mu$). Esta banda corresponde à vibração ν_3 (estiramento antissimétrico) da molécula de CO_2 livre.

Figura 22. Espectro de infravermelho da esmeralda (amostra 29a).

Figura 23. Espectro de infravermelho da esmeralda (lote 31).

TABELA XII

Bandas no infravermelho para a água do tipo II nas esmeraldas de Santa Terezinha de Goiás-GO, Wood e Nassau, da água livre e atribuição.

Frequência (cm ⁻¹)			Frequência da água livre (cm ⁻¹)	Atribuição
Este trabalho	Wood e Nassau (1967)			
	H ₂ O			
	Tipo II	Tipo I		
1620	1628	1595	1595	v ₂
3586	3592	3555	3652	v ₁
3656	3655	3694	3756	v ₃
5208	-	-	-	v ₁ + v ₂
-	5271	5277	5337	v ₂ + v ₃
6981	6849	6821	6874	2 v ₂ + v ₃

Ao comparar as Figuras 22 e 23 verifica-se que a banda em 2342 cm⁻¹ (4,27μ) aparece apenas como um pico de baixa intensidade na Figura 23. Atribui-se a diferença em intensidade desta banda à pequena quantidade de esmeralda utilizada na preparação dessa amostra.

Na região do infravermelho próximo, localizada entre 12500 e 4000 cm⁻¹ (0,8 e 2,5μ), encontrou-se as bandas

referentes às combinações das vibrações fundamentais da molécula de água, com os valores mostrados na Tabela XII e o espectro mostrado na Figura 24.

Estes resultados são mais compatíveis com a presença da água do tipo II nas esmeraldas de Santa Terezinha de Goiás-GO, do que com as do tipo I.

Relacionou-se na Tabela XII as bandas atribuídas às vibrações da molécula H_2O , encontradas no infravermelho e infravermelho próximo, bem como fez-se uma atribuição para as mesmas.

V.2.3. Região Espectral do Visível e Ultravioleta

As cores dos vários tipos de berilo encontrados na natureza tem origem nas absorções ópticas localizadas nas regiões do espectro óptico compreendido pelo visível e ultravioleta, tendo como agentes causadores os íons de metais de transição denominados cromóforos.

Amostras contendo Cr^{3+} apresentam cor verde-escuro e contendo V^{3+} , cor verde-amarelado, ambas conhecidas como esmeraldas. Foram encontradas esmeraldas pobres em Cr^{3+} , porém apresentando grande quantidade de V^{3+} substituindo o Al^{3+} (esmeraldas do garimpo de Salininha-BA). Estudos de absorção óptica em esmeralda contendo V^{3+} revelaram a presença de bandas de absorção na região do espectro visível, resul-

Figura 24. Espectro de infravermelho próximo da esmeralda (amostra 34a).

tantes de transições eletrônicas do vanádio (Wood e Nassau, 1968 e Beckwith e Troup, 1973).

Um estudo relativamente completo da esmeralda, feito por Wood, Ferguson, Knox e Dillon (1963) e Wood (1965), no intervalo de 200-800 nm, verificou a presença de três bandas largas, na região de 600, 430 e 270 nm e de bandas estreitas em 684, 680, 660 e 475 nm, sendo todas estas bandas atribuídas ao Cr^{3+} em sítio octaédrico.

Blak e outros (1982) estudando berilos naturais, de cor azul e verde, por absorção óptica e RPE verificaram a presença de Fe^{3+} substitucional e nos canais da estrutura do berilo verde, incolor e azul.

V.2.3.1. Resultados Experimentais de Espectroscopia de Ultravioleta e Visível

Para esta faixa espectral (190-800 nm), utilizou-se um espectrofotômetro Beckman DU-7, feixe único, controlado por microprocessador de alta velocidade. O equipamento possui um modelo vídeo gráfico que fornece resposta rápida.

A Figura 25 apresenta um espectro de absorção óptica representativo das esmeraldas de Santa Terezinha de Goiás-GO, para a região do visível e ultravioleta.

Observa-se neste espectro a predominância das bandas do Cr^{3+} em sítio octaédrico, estando estas localizadas

em 270, 430, 480, 600, 660, 680 e 685 nm. Verificou-se ainda neste espectro a presença de bandas em 330 e 376 nm, ambas atribuídas ao Fe que poderia estar localizado no canal, ou em sítio octaédrico ou tetraédrico.

Em quase todas as amostras estudadas foram observadas bandas em 555 e 710 nm (Figura 25b), sendo que a primeira aparece em um número muito menor de amostras do que a segunda. A impureza possivelmente responsável por estas bandas é o manganês.

A banda larga observada na região de 270 nm (Figuras 25 e 26) foi atribuída a uma aberração do aparelho uma vez que nem a posição e nem a densidade óptica variaram com o tamanho, cor ou espessura das amostras.

Dentre as amostras de esmeraldas estudadas, algumas possuíam cor verde-azulada e outras eram praticamente azuis, apresentando espectros sem bandas ou com bandas muito pouco intensas no intervalo de 400-700 nm (Figura 26), demonstrando assim uma vez mais que o responsável pela cor verde-escuro nas esmeraldas é o Cr^{3+} , uma vez que estas amostras não possuem este íon em quantidade suficiente para produzir tal cor.

Figura 25. Espectro de ultravioleta e visível da esmeralda verde-escuro.

(a) amostra 31d

(b) amostra 28b.

Figura 26. Espectro de ultravioleta e visível de uma esmeralda azul-esverdeada (amostra 28a).

V.2.4. Discussão

Não há uma interpretação única dos espectros de absorção óptica do berilo e em particular da esmeralda. Os resultados de diferentes autores algumas vezes são discordantes e em muitos casos inteiramente contraditórios (Dvir e Low, 1960; Wood e Nassau, 1967, 1968; Feklichev, 1963; Samoilovich, Tsinober e Dunin-Barkovskii, 1971 e Goldman, Rossman e Parkin, 1978).

Os resultados aqui expostos estão, de uma maneira geral, em concordância com os da literatura, principalmente com os de Wood e Nassau (1967, 1968) e Wood (1965), que podem ser considerados os trabalhos mais completos sobre absorção óptica em esmeralda, mas há diferença de resultados em alguns pontos. Por exemplo, não apenas os últimos trabalhos citados, mas a maior parte da literatura sobre o assunto relata a presença de uma banda na região de 12300 cm^{-1} (810μ), atribuída ao íon Fe^{2+} em sítio octaédrico ou no canal, que não foi observada neste trabalho, apesar da presença de aproximadamente 1,1% em peso de Fe nas amostras. Observa-se também em grande parte dos trabalhos sobre berilo e esmeralda a presença de duas águas nos canais, denominadas água do tipo I e tipo II (Figura 21), sendo a água do tipo II associada à presença de íons localizados no canal. Os resultados deste trabalho, mostram a presença apenas da água do tipo II nas esmeraldas estudadas e isto pode ser justificado pelo al

to teor de íons alcalinos encontrados nas amostras ($\approx 3\%$ em peso). Outra consequência desta quantidade de íons está na intensidade da banda em 5230 cm^{-1} ($1,91\mu$) que segundo Wood e Nassau (1967) é proporcional à porcentagem em peso das impurezas iônicas. Fazendo-se as mesmas considerações para o espectro da Figura 24, verifica-se que os resultados são compatíveis.

Na região do visível e ultravioleta foram observadas todas as bandas do Cr^{3+} substituindo o Al^{3+} , que estão em acordo com os resultados apresentados por Wood, Ferguson, Knox e Dillon (1963) e Wood (1965) sobre absorção óptica em esmeralda. Assim, pode-se afirmar que o responsável pela cor verde-escura da esmeralda de Santa Terezinha de Goiás-GO é o íon cromo(III).

V.3. Espectrometria Magnética (RPE)

V.3.1. Introdução

A técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) tem sido muito utilizada no estudo de defeitos em sólidos. Permite a detecção de pequenas concentrações de impurezas, possibilita a distinção de espécies diferentes de defeitos, fornece informações sobre a simetria dos sítios que eles ocupam e propicia a sua localização na rede. A largura e

a intensidade das linhas espectrais fornecem informações sobre a concentração de defeitos presentes nas amostras. Para que o fenômeno de RPE seja observado num sistema, é necessário que nele existam átomos que possuam elétrons desemparelhados e, portanto, momentos de dipolo magnético. O caso mais simples é o de um elétron livre, com momento angular igual a $1/2$, seu momento magnético $\vec{\mu}$ é dado por:

$$\vec{\mu} = -g \beta \vec{S}$$

onde: β é o magneton de Bohr, g o fator giromagnético para o elétron e $\vec{S}$ o momento angular de spin eletrônico.

Na presença de um campo magnético $\vec{H}$ a interação deste elétron com o campo magnético será dada pela hamiltoniana:

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = g \beta \vec{S} \cdot \vec{H}$$

Esta hamiltoniana descreve o efeito Zeeman e a sua solução fornece as possíveis energias para o sistema.

Para o caso de um campo magnético H_0 aplicado na direção z , têm-se:

$$H = g \beta H_0 S_z$$

e

$$E(m_s) = g \beta H_0 m_s$$

Onde os valores de m_s são as possíveis projeções de spin ao longo do eixo de quantização z . No caso de um elétron as projeções possíveis são $m_s = \pm 1/2$ e as energias dos estados serão:

$$E(+1/2) = +1/2 g \beta H_0$$

$$E(-1/2) = -1/2 g \beta H_0$$

A transição entre os dois níveis dar-se-á quando uma energia $\Delta E = g \beta H_0$ for fornecida ao sistema. Esta energia faz com que o momento magnético transicione de uma posição paralela ao campo magnético H_0 para uma posição antiparalela. A energia ΔE normalmente é fornecida ao sistema através da exposição a um campo de microondas de frequência fixa, perpendicular ao campo H_0 , que é adiabaticamente variado até que ocorra a transição. Quando esta ocorre, o sistema absorve energia do campo de microondas e a absorção (ou a sua derivada) pode ser detectada por um sistema eletrônico apropriado que faz parte do espectrômetro de RPE.

A energia de transição é sempre constante, dependendo da frequência de microondas utilizada, ocorrendo uma ressonância para cada conjunto de valores g e H_0 . O fator giromagnético caracteriza o defeito numa determinada posição

do cristal.

Na maioria das vezes, as situações encontradas não se restringem a um spin resultante igual a $1/2$. Além das interações do spin eletrônico aparecem outras devidas aos vizinhos do átomo central e, à simetria do sistema, que envolvem interações entre spins (eletrônico ou nuclear) entre si, com o campo magnético, etc..

Em medidas experimentais de RPE em banda X, Geusic, Peter e Schulz-Du Bois (1959) e Ohkura e outros (1987), para Cr^{3+} em esmeraldas, observaram uma única linha anisotrópica, atribuída à transição entre $m_s = +1/2$ e $(-1/2)$, por causa da grande separação de campo zero deste íon. Os valores mínimos e máximos encontrados por eles para g efetivo (g_e) são: $g_e(90^\circ) = 3,92$ e $3,94$ e $g_e(0^\circ) = 1,97$ e $1,98$.

V.3.2. Parte Experimental e Resultados

Para as medidas de RPE utilizou-se um espectrômetro Varian da linha Century E-109 que trabalha em banda X (9GHz) utilizando uma cavidade retangular (multi-purpose Cavity E-231). A modulação do campo externo foi feita em 100 KHz e a potência de microondas utilizada foi de 20 mW.

Inicialmente colocou-se um monocristal sobre um "paralelepípedo" (KCl), para uma melhor precisão na orientação. O conjunto foi colocado em um "dedo" de teflon na cavi-

dade de ressonância para permitir a obtenção de medidas da variação angular do campo magnético nos planos paralelo e perpendicular ao eixo c cristalográfico.

Os espectros de variação angular foram obtidos alterando a posição do eletroímã (direção do campo magnético) em relação a amostra de $+100^{\circ}$ a -100° , efetuando-se medidas a cada 10° e assim foram registrados 21 espectros para cada orientação do monocristal.

Na Figura 27 estão mostrados alguns espectros correspondentes a diferentes orientações de uma mesma amostra.

As Figuras 28 e 29 foram derivadas dos resultados experimentais e mostram a dependência angular do g_e dos íons Cr^{3+} e Fe^{3+} , respectivamente para um campo magnético H_0 aplicado nas direções perpendicular e paralela ao eixo c cristalográfico. Os valores extremos obtidos de g_e para o Cr^{3+} em 9,427 GHz são: $g_e(0^{\circ}) = 1,98$ e $g_e(90^{\circ}) = 3,93$.

Estes resultados demonstram que o íon Cr^{3+} substitui o Al^{3+} num sítio octaédrico na estrutura. Se o octaedro de coordenação fosse perfeito não se observaria qualquer anisotropia do fator g nas direções em que foi aplicado o campo magnético H_0 . A Figura 28a apresenta uma variação do g_e em função de θ , enquanto que na Figura 28b o g_e é praticamente constante. Pode-se então concluir que este sítio não possui simetria isotrópica, mas sim axial, demonstrando que o octa-

edro é distorcido.

Figura 27. Espectros de RPE de uma mesma amostra em 9,427 GHz (H//c).

Figura 28. Variação de g_e do íon Cr^{3+} com
(a) H/c e (b) $H \perp c$.

Observando a Figura 29a, verifica-se que o espectro se repete a cada 60° indicando que esta linha é devida a um centro paramagnético localizado sobre um eixo de simetria de ordem 6. Na esmeralda estes eixos de simetria estão localizados nos canais da estrutura. Esta linha que aparece em aproximadamente 3350 Gauss não apresenta simetria de vizinhança local, como no caso do íon de Cr^{3+} , indicando que a rede pouco

interfere na posição do centro paramagnético neste sítio. Conclui-se, portanto, que esta linha pode ser atribuída ao Fe^{3+} localizado no canal da estrutura da esmeralda.

(a)

(b)

Figura 29. Variação angular da linha de RPE em 3350 G. (a) $H \perp c$ e (b) $H // c$.

Os espectros de RPE não mostraram a presença do íon Fe^{3+} em qualquer outro sítio além do localizado nos canais estruturais, embora a amostra possua um teor relativamente alto de Fe (1,1% em peso), como mostram os resultados da análise

química da esmeralda.

V.3.3. Discussão

Uma comparação dos resultados expostos na Figura 28 com os apresentados por Geusic e outros (1959) $g_e(0^\circ) = 1,97$ e $g_e(90^\circ) = 3,92$ e Ohkura e outros (1987) $g(0^\circ) = 1,98$ para o íon Cr^{3+} (substituindo o Al^{3+}) em esmeralda, apresenta uma boa concordância. Os espectros de RPE obtidos por Blak e outros (1982) e por Ohkura e outros (1987) para o íon Fe^{3+} (situado no canal) no berilo verde e esmeralda respectivamente, são aproximadamente iguais aos expostos na Figura 27, com exceção do perfil das linhas do espectro. O perfil das linhas mostradas na Figura 27 são simétricos enquanto que os da literatura citada são assimétricos. Esta assimetria foi atribuída pelos autores à presença de Fe^{3+} também substitucional.

Os resultados de RPE complementam aqueles obtidos por espectroscopia óptica.

CAPÍTULO VI

ESTRUTURA CRISTALINA DA ESMERALDA NATURAL

VI.1. Introdução

A estrutura cristalina da esmeralda é bem conhecida (Bragg e West, 1926; Gibbs, Breck e Meagher, 1968 e Morosin, 1972), visto que ela é na verdade uma variedade colorida do mineral berilo ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$). A descrição da estrutura da esmeralda feita por estes autores é apresentada resumidamente a seguir.

A esmeralda apresenta-se geralmente como prismas hexagonais. Os íons Cr^{3+} , responsáveis pela cor verde-escuro da esmeralda, são localizados nos sítios do Al da estrutura do berilo. Cada íon de alumínio é rodeado por seis anéis de poliedro Si_6O_{18} . Os vizinhos mais próximos do alumínio são seis íons de oxigênio em coordenação octaédrica distorcida. A distância alumínio-oxigênio é da ordem de 1,91 Å.

Ainda segundo estes autores, o íon Be^{2+} está coordenado a quatro íons de oxigênio, formando um tetraedro altamente distorcido, com distâncias berílio-oxigênio próximas de 1,66 Å e o íon de sílcio está no centro de um tetraedro quase perfeito com ângulos variando de 108,8 a 110,8°, com distân

cias silício-oxigênio de 1,60 a 1,63 Å.

Vários trabalhos mencionam a presença de íons nos canais do berilo e esmeralda, mas em apenas um deles foi proposta uma localização na cela unitária em termos de coordenadas posicionais (Hawthorne e Cerny, 1977).

O objetivo da redeterminação da estrutura da esmeralda, especificamente de Santa Terezinha de Goiás-GO, é então propor uma localização dos íons presentes nos canais estruturais, além de verificar a proporção de substituição estrutural Cr^{3+} no sítio do Al^{3+} .

Como complementação para a interpretação de resultados estruturais e correlação com os difratogramas da esmeralda de Santa Terezinha de Goiás-GO, foram efetuados cálculos de difratogramas simulados através do programa CMINT (Yvon, Jeitschko e Parthe, 1983) implantado no computador VAX-11/780 do IFQSC-USP.

VI.2. Determinação da Estrutura Cristalina da Esmeralda de Santa Terezinha de Goiás-GO

Para as medidas dos parâmetros cristalinos e coleta dos dados das intensidades das reflexões fez-se uso de um cristal esférico com diâmetro de 0,3 mm, montado no difratômetro CAD-4 da ENRAF-NONIUS. A esfera foi obtida a partir de uma esmeralda do lote 28.

Os ângulos de posicionamento para 25 reflexões, localizadas e centradas automaticamente, permitiram calcular e refinar os parâmetros da cela unitária, que são mostrados na Tabela XIII.

TABELA XIII

Resumo dos dados cristalográficos.

Fórmula Molecular	$\text{Be}_3 \text{Al}_{1,5} \text{Cr}_{0,5} \text{Si}_6 \text{O}_{18} \cdot \text{H}_2\text{O}$
$a = 9,2672(8) \text{\AA}$	$V = 683,5(2) \text{\AA}^3$
$c = 9,1901(7) \text{\AA}$	$Z = 2$ unidades de fórmula química por cela unitária
$d_{\text{obs}} = 2,745(4) \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	$d_{\text{calc}} = 2,759(1) \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$
$\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0,71073 \text{\AA}$	$\mu(\text{Mo K}\alpha) = 9,72 \text{ cm}^{-1}$
Cristal esférico com diâmetro de 0,3 mm	
Sistema Cristalino	Hexagonal
Grupo Espacial	P6/mcc
Número de reflexões coletadas 4568	
Número de reflexões únicas 2098	
Número de reflexões com $I > 3\sigma(I) = 1472$	
$S = \sqrt{\frac{W(\text{Fo}-\text{Fc})^2}{(M-N)}} = 0,97$	
$R(\text{int}) = 0,0215$	

VI.2.1. Coleta de Dados de Intensidade

As medidas de intensidade foram feitas usando radiação $K\alpha$ do Mo monocromada por grafite, no modo zig-zag, com intervalo de 2θ entre o 0 e 132° . Durante a coleta de dados foram usadas as reflexões $\bar{5}40$ e $\bar{4}24$ para controle de intensidade que foram medidas a cada 3600 segundos. Durante toda a coleta não se verificou alteração significativa na intensidade das reflexões padrão. As reflexões foram medidas nos intervalos de 0 a 23 para h, k e l. Das 4568 reflexões coletadas, 1472 foram consideradas observadas ($I > 3\sigma(I)$).

Os dados de intensidade foram reduzidos a módulos de fator de estrutura, após terem sido corrigidos pelos fatores de Lorentz, polarização e absorção.

VI.2.2. Refinamento da Estrutura

Os parâmetros atômicos posicionais determinados por Morosin (1972) foram refinados pelo método de mínimos quadrados, usando matriz completa, minimizando $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ onde w representa o sistema de peso (Rollet, 1965), F_o e F_c os fatores de estrutura observados e calculados respectivamente. Todos os cálculos foram efetuados pelo sistema de programas SHELX-76 (Sheldrick, 1976).

Os átomos foram mantidos com fator de vibração térmica isotrópico até $R = 0,100$.

A presença de densidade eletrônica residual na posição do Al, associada ao seu baixo fator de vibração indicaram que o íon Cr^{3+} deveria partilhar a posição com o Al. Incluindo o Cr^{3+} na mesma posição e fixando seus fatores de vibração térmica, foi feito o refinamento dos fatores de ocupação com a restrição de que a soma destes fosse igual a ocupação do sítio e os resultados finais foram aproximadamente 0,124 e 0,043 para Al e Cr, respectivamente, para uma ocupação de sítio de 0,167. Isto significa a presença de 0,50 de átomo de cromo por fórmula química.

Neste estágio verificou-se a presença de resíduos de densidade eletrônica de aproximadamente 8 e^- em $(0,0,0)$ e $(0,0,1/4)$ que foram atribuídos à água e Fe e/ou Na, considerando-se que tanto a água como o íon poderiam ocupar essas posições.

O valor do índice de discordância (R) para a água (O^{2-}) colocado em $(0,0,0)$ é $R = 0,086$ e de 0,082 quando se coloca a água em $(0,0,1/4)$. Introduzindo o íon (Fe ou Na) em $(0,0,0)$ e a água em $(0,0,1/4)$, o valor de R caiu para 0,063 e trocando-se a água para $(0,0,0)$ e o íon (Fe ou Na) em $(0,0,1/4)$ o valor de R foi 0,065.

Refinando-se a estrutura, para a água em $(0,0,0)$ e

Fe ou Na em $(0,0,1/4)$, usando fatores de vibração anisotrópicos para todos os átomos exceto para água e o íon (Fe ou Na), o índice de discordância R convergiu para 0,0394.

Tentativas de refinamento anisotrópico para água em $(0,0,0)$ ou $(0,0,1/4)$, com o íon (Fe ou Na) na outra posição resultaram em $R = 0,0402$ e $R = 0,0412$, respectivamente, não mostrando significado para este refinamento. Neste caso, o íon Fe^{3+} tem fator de ocupação 0,017 e o Na^+ 0,044. Deve-se observar que para esses sítios a ocupação é de 0,0833. Em qualquer uma das posições a ocupação da água é idêntica a do sítio.

Para todos os cálculos assumindo as diferentes combinações o refinamento foi conduzido até que todas as modificações nos parâmetros se tornassem menores que seus respectivos desvios padrão.

VI.2.3. Localização da Molécula de Água e do Íon na Estrutura

Há uma controvérsia muito grande na literatura com relação à posição da água nos canais da esmeralda e do berilo, localizando-a tanto dentro do anel $(0,0,0)$ como entre os anéis $(0,0,1/4)$. Em nenhum resultado estrutural de esmeralda encontrado foi mencionada a presença de densidade eletrônica nos dois sítios, apenas Hawthorne e Cerny (1977) indicam uma

pequena densidade ($3,4e^-$) no sítio (0,0,0) para berilo Cs-Li, além da usual em (0,0,1/4).

Neste trabalho, durante a resolução da estrutura foram observados dois picos com a mesma densidade eletrônica; um em (0,0,0) e outro em (0,0,1/4) e não apenas um em (0,0,1/4) como mencionado na literatura (Gibbs, Breck e Meagher, 1968 e Morosim, 1972). Estes picos foram atribuídos aos íons de Fe e/ou Na e H_2O . Por que Fe e/ou Na? Para responder esta questão é necessário relembrar alguns resultados obtidos por outros métodos, tais como: infravermelho, RPE, análise química e fluorescência de raios-x. Os espectros de infravermelho revelaram a presença de H_2O nos canais da estrutura, interagindo com um íon. As medidas de RPE mostraram a presença de Fe^{3+} em um sítio de simetria de ordem 6, que se localiza também nos canais da estrutura. Pela análise química se encontrou 1,8% e 1,1% (em peso) para Na e Fe respectivamente e por fluorescência de raios-x, constatou-se também a presença destes dois elementos. A partir destes resultados concluiu-se que os íons de Fe e/ou Na estão presentes nos canais da estrutura.

Com relação à distinção da localização da água e Fe e/ou Na por difração de raios-x em monocristal, não é possível concluir quem está em (0,0,0) ou (0,0,1/4), porque os parâmetros que poderiam fornecer indicações tais como fator de ocupação e fator de discordância R, modificam-se muito pouco

para uma ou outra posição.

Para tentar solucionar essa dúvida fez-se uso dos métodos da valência de ligação e correlação do diagrama de pó simulado pelo programa CMINT a partir da estrutura com o obtido através de difração de raios-x pelo método do pó.

Os resultados estruturais apresentados a seguir (por decisão de ordem prática) levam em conta a posição (0,0,0), para a H_2O e (0,0,1/4) para Fe e Na, por razões discutidas e apresentadas nos itens posteriores.

Com essa combinação e usando fator de vibração anisotrópico para a água, o valor de R final é de $R=0,0376$ e $R_w=0,0432$ onde o sistema de peso usado foi $w=1/(\sigma^2(F_o)+0,00434 \cdot F_o^2)$. Neste estágio os fatores de ocupação para Fe^{3+} e Na^+ foram 0,00833 e 0,0218 respectivamente, dando para estes íons uma proporção de 0,20 átomos de Fe^{3+} e 0,52 átomos de Na^+ por célula unitária.

VI.2.4. Resultados Estruturais

Os fatores de estrutura calculados e observados finais estão listados no Apêndice I.

Os parâmetros posicionais com os respectivos fatores de vibração térmica isotrópica equivalentes dos átomos estão listados na Tabela XIV.

TABELA XIV

Parâmetros posicionais e de vibração térmica isotrópica da esmeralda e os respectivos desvios padrão.

Átomo	x	y	z	Fator ocupação (K)	Beq($\text{\AA}^2$)
Al	2/3	1/3	1/4	0,124	1,16(4)
Cr	2/3	1/3	1/4	0,043	0,25(2)
Be	1/2	0	1/4	0,250	0,48(2)
Si	0,2730(0)	0,3856(0)	0	0,500	0,297(4)
O(1)	0,3054(1)	0,2309(1)	0	0,500	0,91(1)
O(2)	0,4952(1)	0,1423(1)	0,1450(1)	1,000	0,642(7)
O(3)	0	0	0	0,083	2,45(9)
Fe/Na	0	0	1/4	0,017/0,044	4(1)

A Tabela XV apresenta os parâmetros de vibração térmica anisotrópica dos átomos.

TABELA XV

Parâmetros térmicos anisotrópicos e seus respectivos desvios padrão da esmeralda.

Átomo	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Al	0,0225(9)	0,0225(9)	0,0142(7)	0	0	0,0225(9)
Cr	0,0055(3)	0,0055(3)	0,0019(3)	0	0	0,0055(3)
Be	0,0098(5)	0,0051(5)	0,0052(5)	0	0	0,0051(5)
Si	0,0035(1)	0,0043(1)	0,0037(1)	0	0	0,0021(1)
O(1)	0,0126(3)	0,0096(2)	0,0172(3)	0	0	0,0090(2)
O(2)	0,0103(2)	0,0100(2)	0,0058(1)	-0,0003(1)	-0,0025(1)	0,0064(1)
O(3)	0,041(2)	0,041(2)	0,039(2)	0	0	0,041(2)

A expressão usada para o fator de temperatura foi:

$$\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2}+U_{22}k^2b^{*2}+U_{33}l^2c^{*2}+2U_{12}hka^{*}b^{*}+2U_{13}hla^{*}c^{*}+2U_{23}klb^{*}c^{*})]$$

As distâncias e ângulos interatômicos com seus respectivos desvios padrão estão listados na Tabela XVI.

As projeções estereoscópicas do empacotamento dos poliedros de coordenação na cela unitária da esmeralda, efetuado pelo programa ORTEP (Johnson, 1965) em diferentes direções podem ser vistas na Figura 30.

Na Figura 3l mostra-se outra projeção estereoscópi
ca da estrutura da esmeralda, mostrando agora como os átomos
se interligam para formar o anel em torno do eixo c.

TABELA XVI

Distâncias (Å) e ângulos (°) interatômicos
e respectivos desvios padrão da esmeralda.

a) Envolvendo o tetraedro SiO ₄					
Si	- O(1)	1,605(1)	O(1)	- Si	- O(1) ^a 105,65(4)
Si	- O(1) ^a	1,603(1)	O(1)	- Si	- O(2) ^a 109,30(3)
Si	- O(2)	1,6135(5)	O(1) ^a	- Si	- O(2) ^a 110,54(3)
O(1)	- O(1) ^a	2,556(2)	O(2) ^a	- Si	- O(2) ^b 111,35(3)
O(1)	- O(2) ^b	2,625(1)	Si	- O(1)	- Si 165,65(6)
O(1)	- O(2)	2,643(1)			
O(2)	- O(2)	2,6651(7)			
b) Envolvendo o tetraedro BeO ₄					
Be	- O(2)	1,6526(7)	O(2)	- Be	- O(2) 92,57(2)
O(2)	- O(2) ^c	2,3888(9)	O(2)	- Be	- O(2) ^d 129,58(3)
O(2) ^c	- O(2) ^d	2,7447(9)	O(2) ^c	- Be	- O(2) ^d 108,54(3)
O(2)	- O(2) ^d	2,9902(7)			
c) Envolvendo o octaedro AlO ₆					
Al	- O(2)	1,9434(5)	O(2)	- Al	- O(2) ^c 75,85(3)
O(2)	- O(2) ^c	2,3888(9)	O(2)	- Al	- O(2) ^e 89,87(3)
O(2)	- O(2) ^f	2,684(2)	O(2)	- Al	- O(2) ^g 97,49(3)
O(2)	- O(2) ^g	2,9219(9)	O(2) ^g	- Al	- O(2) ^e 170,72(3)
d) Outros					
O(1)	- O(2) ^h	3,196(2)	Al	- O(2)	- Be 95,79(3)
O(3)	- Na/Fe	2,2975(7)	Al	- O(2)	- Si 136,37(3)
O(3)	- Si	3,1826(2)	Si	- O(2)	- Be 127,73(3)
O(3)	- O(1)	2,5559(8)			
O(1)	- Na/Fe	3,4367(7)			
a. x-y, x, -z					
b. x-y, x, z					
c. 1+y-x, y, 1/2-z					
d. x-y, -y, 1/2-z					
e. x, x-y, 1/2-z					
f. 1-x, -y, z					
g. 1-y, x-y, z					
h. 1+y-x, -x, -z

(a)

(b)

Figura 30. Projeção estereoscópica do empacotamento dos poliedros de coordenação da esmeralda; (b) refere-se a projeção segundo a direção do eixo b .

Figura 31. Projeção estereoscópica da estrutura da esmeralda, mostrando o anel em torno da direção c.

O parâmetro c da cela unitária encontrado é aproximadamente igual ao encontrado por Gibbs, Breck e Meagher (1968) e Morosin (1972), para berilos e esmeraldas sintéticas, enquanto que o valor do parâmetro a é aproximadamente 0,615% maior. O aumento observado neste parâmetro foi atribuído à substituição do íon Al^{3+} pelo íon Cr^{3+} , uma vez que o raio iônico do Cr^{3+} ($0,64\text{\AA}$) é maior do que o do Al^{3+} ($0,51\text{\AA}$). Segundo Bakakin, Rylov e Belov (1967), quanto maior for a substituição do Al, maior será o valor do parâmetro a , enquanto que o valor de c permanece praticamente inalterado. Ainda segundo estes autores, uma substituição, por exemplo, de 35% do Al, corresponde a um aumento de a de 1,08%. Neste trabalho verificou-se uma substituição de 25% do Al por Cr (de 2 para 1,5 Al por fórmula química), sendo este resultado compatível com o encontrado pela análise química (ítem II.3).

As distâncias e ângulos envolvidos nos poliedros de coordenação para os átomos de Al, Si e Be, encontrados para a esmeralda de Santa Terezinha de Goiás-GO são compatíveis com os encontrados por Morosin (1972) e Gibbs, Breck e Meagher (1968), exceto para as distâncias Al-O do octaedro, que são maiores devido a substituição do Al pelo Cr.

VI.2.5. Cálculo da Valência de Ligação para Íons nos Sítios (0,0,0) e (0,0,1/4)

Em 1973, Brown e Shannon, derivaram um conjunto de curvas relacionando comprimento de ligação e valência de ligação, para M-O, usando estruturas de óxidos encontradas na literatura a partir de 1969. A expressão mais usual para o cálculo de valência de ligação é:

$$S = \left(\frac{R}{R_o} \right)^{-N}$$

onde, R_o e N são constantes empíricas ajustadas por mínimos quadrados e R é o comprimento de ligação experimental. Estas curvas são independentes do número de coordenação, pois as constantes empíricas foram encontradas usando todas as coordenações possíveis para os cátions, valendo portanto para todas as espécies onde quer que elas ocorram.

As idéias básicas usadas no cálculo da valência de ligação, foram descritas por Pauling em 1929; a condição usada para o ajuste das constantes empíricas é que a soma das valências de ligação em torno de cátions e ânions sejam sempre próximas das valências atômicas, dando assim uma medida da valência atômica experimental. Esta condição básica é expressa pelas equações:

$$P_i = \sum_j S_{ij} \approx Z_i$$

e

$$P_j = \sum_i S_{ij} \approx Z_j$$

onde i e j representam cátions e ânions respectivamente.

Usando a expressão de Brown e Shannon tentou-se i dentificar os íons presentes nos sítios (0,0,0) e (0,0,1/4); a Tabela XVII mostra os parâmetros empíricos para estes íons. Foi usado também Fe(II) pois embora no canal os dados de RPE indiquem o ferro como Fe(III), não pode ser descartada a hipótese de que ambos possam ocupar um dos sítios no canal.

TABELA XVII

Parâmetros empíricos para cálculo da valência de ligação.

M - O	R _O	N
Na	1,622	4,29
Fe(II)	1,764	5,5
Fe(III)	1,780	5,7

Os resultados mostrados na Tabela XVIII, correspondem aos cálculos efetuados com os íons Na^+ , Fe^{2+} e Fe^{3+} no sítio (0,0,0) interagindo com seis átomos de oxigênio 01 (d1), doze 02 (d2) e dois 03 (d3) que correspondem à molécula de H_2O em (0,0,1/4).

Na Tabela XIX, estão mostrados os cálculos efetuados com os íons Na^+ , Fe^{2+} e Fe^{3+} no sítio (0,0,1/4) interagindo com doze átomos de oxigênio 01 (d4), doze 02 (d5) e dois 03 (d6) correspondente à molécula de H_2O em (0,0,0).

Nas duas tabelas Σ representa a soma das valências de ligação em torno dos íons.

TABELA XVIII

Cálculo da valência de ligação para íons no sítio (0,0,0).

Íon	d1	s1	d2	s2	d3	s3	Σ
Na^+	2,556	0,142	4,304	0,015	2,298	0,224	1,480
Fe^{2+}	2,556	0,130	4,304	0,007	2,298	0,234	1,332
Fe^{3+}	2,556	0,127	4,304	0,006	2,298	0,233	1,300

TABELA XIX

Cálculo da valência de ligação para íons no sítio (0,0,1/4).

Íon	d4	s4	d5	s5	d6	s6	Σ
Na ⁺	3,437	0,040	4,204	0,017	2,298	0,224	1,132
Fe ²⁺	3,437	0,026	4,204	0,008	2,298	0,234	0,874
Fe ³⁺	3,437	0,024	4,204	0,007	2,298	0,233	0,838

Pelos resultados obtidos nas Tabelas XVIII e XIX verifica-se que com relação a reprodução da valência dos cá-tions considerados, na posição (0,0,1/4) a Σ sobre o Na⁺ a-presenta melhor concordância com a valência esperada. Permi-tindo concluir que essa é a posição mais provável para o Na.

Este resultado discorda do obtido por Hawthorne e Cerny (1977) que para berilo Cs-Li, propõem para o Na⁺ a po-sição (0,0,0), baseado em cálculos similares. Entretanto pa-ra esses autores as indicações foram baseadas na presença de uma molécula de água por cela unitária, enquanto que os re-sultados para a esmeralda de Santa Terezinha de Goiás-GO a-pontam para o dobro de água por cela.

VI.2.6. Simulação de Diagramas de Pó para Esmeralda

Vorma e outros (1965) propuseram como indicativo da presença de água e íon alcalino (Cs e Li) no sítio $(0,0,1/4)$ (2a) a relação entre as intensidades medidas e calculadas para berilos de Moçambique e da Finlândia.

Segundo suas considerações, a intensidade da reflexão 211, é devida a contribuição apenas dos átomos de Si e oxigênio da estrutura do berilo, sendo que Al, Be, e H_2O ou íons (Na, Cs) nas posições $(0,0,0)$ e $(0,0,1/4)$, têm contribuição nula. Para a reflexão 112, entretanto, todos os átomos contribuem, exceção feita ao 0(2), cuja contribuição pode ser considerada desprezível. Verificou ainda, que a intensidade da reflexão 112 é fortemente alterada pela presença de espécies sobre o eixo de ordem 6 do canal do berilo, ou seja, sítios de Wyckoff $2b(0,0,0)$, $2a(0,0,1/4)$ e $4e(0,0,z)$.

Para efetuar os cálculos da relação entre as intensidades das reflexões nas diversas situações propostas, é apresentada a relação:

$$\frac{I(211)}{I(112)} = \frac{1,35 \times 10^4}{(105,3 + \sum_N \mu_N f_N)^2}$$

onde μ_N é o número de átomos N/cela unitária, f_N o fator de espalhamento do átomo N e 105,3 o fator de estrutura da reflexão 112.

Seus resultados estão apresentados na Figura 32, ten

do concluído pela presença do íon e da H_2O em $(0,0,1/4)$.

Figura 32. Razão das intensidades (I_{2132}/I_{1122}) observadas versus calculadas para vários berilos. A reta indica a completa concordância da razão das intensidades medidas e calculadas.

- -: Assumindo os íons alcalinos e as moléculas de água na posição 2a.
- ▲ -: Assumindo Li na posição 6f, mantendo o número de íons de Be igual a 6. Os alcalinos restantes e H_2O em 2a.
- -: Assumindo os íons alcalinos na posição 2b e H_2O em 2a.
- x -: Assumindo Na e Ca na posição 2a; K e H_2O em 2b; Cs em 4e.

Embora a idéia para esses cálculos seja formalmente correta, observa-se que os autores cometeram um erro na avaliação da intensidade da reflexão 211, incorporando a relação entre os fatores L_p ($L_p(211)/L_p(112)$) invertida como multiplicativo do fator de estrutura calculado e não sobre a intensidade (F^2), esquecendo a relação entre multiplicidades.

Além do erro apontado, algumas imprecisões podem ser criticadas, para o berilo com água e íon no canal, a hipótese de substituição de Be por Li por exemplo, não leva em consideração o efeito real sobre a reflexão 112, pois acrescenta a contribuição sobre a mesma, deixando de retirar a contribuição correspondente ao Be substituído.

Além desta consideração, Vormá e outros (1965) estabeleceram que a relação entre as intensidades das reflexões 222 e 312 fornece uma boa indicação para a substituição de espécies da estrutura do berilo por íon alcalino, afirmando que os berilos brasileiros são pobres em íons alcalinos, por apresentarem uma relação 2:3 e 1:2 entre essas reflexões. Para o caso das duas amostras de esmeraldas monocristalinas estudadas (esférica e cilíndrica), os dados coletados no difratômetro CAD-4 são:

- Esférica	$I(222) = 3471$	$I(312) = 6761$	1:2
- Cilíndrica	$I(222) = 3258$	$I(312) = 4888$	2:3

indicando que, se esta relação for válida também para esmeraldas, as espécies de Santa Terezinha de Goiás-GO podem ser consideradas como pobres em íons alcalinos no sentido de substituição, como demonstrou a estrutura determinada, onde as distâncias Be-O, comportam-se dentro do esperado.

Como todos os berilos estudados por Vorms e outros (1965), não apresentaram presença significativa de Cr e Fe, julgou-se necessário adequar os cálculos à situação em análise.

Utilizando a mesma idéia contida no trabalho destes autores, foram efetuados através do programa CMINT (Yvon e outros, 1983) cálculos similares com diversas possibilidades de combinação de espécies em seus sítios com o intuito primeiro de reproduzir os cálculos para berilo e em segundo, estudar essa relação para a esmeralda e em particular a de Santa Terezinha de Goiás-GO. Os cálculos foram efetuados com as diversas possibilidades de combinação de íons e H_2O no canal, observando-se que por esmeralda entende-se berilo que possui Cr^{3+} substituindo o Al^{3+} , na proporção estabelecida pela estrutura cristalográfica ($1,5 Al^{3+} + 0,5 Cr^{3+}$ por fórmula).

Os resultados apresentados na Tabela XX, foram obtidos para simulação de diagramas usando radiação $K\alpha$ do Cu e fatores de espalhamento atômico para todas as espécies iônicas.

TABELA XX

Resultados de cálculos de simulação de in-
tensidade para método de pó.

Esmeralda	Intensidade Escalada		$\frac{I(211)}{I(112)}$	Ordem Decrescente de Intensidade
	112	211		
anidro	643,9	593,2	0,921	100,112,211
H ₂ O(2b)	822,6	963,2	1,16	100,211,112
H ₂ O(2a)	1000	743,7	0,744	112,100,211
Fe(2b)	719,0	781,5	1,087	100,211,112
Fe(2a)	980,0	779,9	0,796	100,112,211
H ₂ O(2b) e Fe(2a)	991,0	1000	1,01	211,112,100
H ₂ O(2a) e Fe(2b)	1000	844,5	0,845	112,211,100
H ₂ O(2b) e Na(2a)	999,5	1000	1,0005	211,112,100
H ₂ O(2a) e Na(2b)	1000	851,1	0,851	112,211,100
H ₂ O(2b) e Fe,Na(2a)	997,7	1000	1,002	211,112,100
H ₂ O(2a) e Fe,Na(2b)	1000	849,7	0,850	112,211,100
H ₂ O,Fe(2a) e (2b)	1000	929,8	0,930	112,211,100
Al	865,7	0	-	110,112,102
Cr	850,5	0	-	110,112,100
Be	133,5	0	-	202,200,100
Si	248,6	1000	4,02	211,002,110
O1	320,5	248,7	0,776	002,100,110
O2	0,4	244,4	-	100,211,004
H ₂ O(2a)	166,0	0	-	100,102,110
H ₂ O(2b)	177,5	0	-	100,102,002
Fe(2a)	227,9	0	-	100,102,110
Fe(2b)	243,6	0	-	100,102,110
Na(2a)	223,1	0	-	100,102,110
Na(2b)	238,5	0	-	100,102,110
Al,Si	724,2	1000	1,381	211,112,002(212)
(Al,Cr),Si	1000	817,5	0,818	112,211,212
Al,Be,Si	642,2	1000	1,557	211,112,212
Al,Si,H ₂ O(2a)	1000	976,3	0,976	112,211,002
Al,Si,H ₂ O(2b)	467,1	1000	2,14	211,212,002
Al,Si,Fe(2a)	812,1	1000	1,231	211,112,002
Al,Si,Fe(2b)	638,2	1000	1,567	211,112,002(212)
(Al,Cr),Si,O ₁ ,O ₂ ,H ₂ O(2a)	1000	706,3	0,706	112,211,100
(Al,Cr),Si,O ₁ ,O ₂ ,H ₂ O(2b)	919,7	1000	1,087	211,112,100

Cont. Tabela XX

Berilo				
anidro	623,5	686,2	1,10	100,211,112
H ₂ O(2a)	1000	879,0	0,879	112,211,100
H ₂ O(2b)	697,5	1000	1,434	211,100,112
Fe(2a)	929,3	887,9	0,955	100,110,211
Fe(2b)	689,7	889,6	1,29	100,211,112
H ₂ O e Fe(2a)	1000	774,3	0,774	112,211,100
H ₂ O e Fe(2b)	581,3	1000	1,72	211,102,100
H ₂ O(2a) e Fe(2b)	987,8	1000	1,01	211,112,100
H ₂ O(2b) e Fe(2a)	819,0	1000	1,22	211,112,100
H ₂ O,Fe(2a) e H ₂ O,Fe(2b)	899,4	1000	1,11	211,112,100

Os cálculos mostram que realmente a presença de íons no canal afeta grandemente a intensidade da reflexão 112, tanto para berilo, quanto para esmeralda.

Comparando-se as contribuições de cálculo para Al e Si com (Al,Cr) e Si, verifica-se que a presença do Cr³⁺ substituindo o Al³⁺ é suficiente para reverter a ordem de intensidades, o mesmo sendo observado para berilo anidro e esmeralda anidra, confirmando que os cálculos para esmeralda não podem ser comparados diretamente aos obtidos por Vormann e outros (1965).

As contribuições individuais para a intensidade da reflexão 112 devida a H_2O em (0,0,0) ou (0,0,1/4) (177,5 e 166,0); Fe em (0,0,0) ou (0,0,1/4) (243,6 e 227,9); Na em (0,0,0) ou (0,0,1/4) (238,5 e 223,1), são praticamente iguais para a mesma espécie e muito semelhantes para Fe e Na. Entretanto, quando somada a contribuição dos outros átomos da estrutura, produzem alteração da ordem das intensidades das três reflexões mais fortes.

O maior efeito sobre a intensidade da reflexão 112 para a esmeralda, é devido a posição da H_2O . Para todos os casos em que a H_2O está em (0,0,0), esta reflexão é mais frca que a 211.

Infelizmente, não foi possível por falta de equipamento disponível, efetuar o registro em um difratômetro de pó da intensidade destas reflexões, pois todos os diagramas obtidos utilizaram registradores de papel e conseqüentemente a comparação entre várias amostras estudadas ficou prejudicada.

Ao comparar todos os difratogramas obtidos verifica-se que as intensidades das raias mais fortes alternam-se de um difratograma para outro. Isto ocorre para difratogramas da mesma amostra ou de amostras diferentes, como se pode notar ao comparar as Figuras 9, 33 e 34. Para a obtenção dos difratogramas das Figuras 9 e 33a, foram utilizados o difra-

tômetro de pó HZG4B da Faculdade de Odontologia-USP, Ribeirão Preto, SP, e uma mesma amostra do lote 28, que após quebrada foi separada, a olho nu, em porção escura (Figura 9) e clara (Figura 33a).

O difratograma da Figura 33b, foi obtido no Instituto de Química de Araraquara-UNESP, usando o mesmo tipo de difratômetro (HZG4B) e outra parte da mesma amostra do lote 28 usada na obtenção do difratograma da Figura 9. Na Figura 34, observa-se o difratograma obtido, usando o goniômetro de pó (Philips) do IFQSC-USP e uma amostra verde de outro lote (lote 29).

Todos os difratogramas foram obtidos usando radiação $K\alpha$ do Cu, com velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$ em 2θ .

As discrepâncias grandes entre os resultados, são explicadas pelo fato que as amostras não são puras e que a avaliação da intensidade das raias foi feita por estimativa da altura dos picos, que é fortemente afetada pela radiação de fundo.

Assim, os resultados experimentais obtidos por difração de raios-x por pó, aqui apresentados (Tabela XXI) não levam a nenhuma indicação confiável e tem apenas o objetivo de mostrar que o fato de não ser disponível difratômetro de pó, prejudica qualquer comparação.

(a)

(b)

Figura 33. Difrátogramas de raios-X de uma mesma amostra de esmeralda do lote 28. (a) obtido em Ribeirão Preto e (b) em Araraquara.

Figura 34. Difratoograma de raios-X de uma amostra de esmeralda do lote 29.

TABELA XXI

Intensidades estimadas nos difratogramas de esmeralda.

Reflexões Amostra	100	112	211	$\frac{I(211)}{I(112)}$	Ordem decrescente de intensidade
28 verde (RP)	81,0	81,0	89,0	1,10	211, 112, 100
28 Escúra (RP)	40,4	119,4	120,0	1,01	211, 112, 100
ES 6	66,9	92,8	55,5	0,598	112, 100, 211
ES	34,1	33,1	33,1	1,00	100, 112, 211
ES 4	64,9	55,6	51,0	0,917	100, 112, 211
ES 5	88,1	74,0	65,1	0,880	100, 112, 211
ES 1	70,8	59,0	41,9	0,710	100, 112, 211
ES 3	120,0	67,7	59,0	0,871	100, 112, 211
ES 2	46,7	30,5	39,1	1,28	100, 211, 112
ES 7	46,0	37,8	54,8	1,45	211, 100, 112
PP	105,0	60,5	58,8	0,972	100, 112, 211
28 Escura (ARA)	56,0	99,8	85,1	0,853	112, 211, 100
ESM. Escura	25,0	32,5	55,0	1,69	211, 112, 100
ESM. Verde	43,1	46,8	70,9	1,51	211, 112, 100

Como os dados de monocristal foram obtidos usando-se radiação $K\alpha$ de Mo, a comparação necessitou de simulação através de novos cálculos que estão apresentados na Tabela XXII, juntamente com os resultados para as intensidades das reflexões para o cristal esférico utilizado para determinação da estrutura. Deve-se observar que as intensidades observadas e calculadas para o monocristal nas diversas situações propostas foram obtidas convertendo-se os fatores de estrutura observados e calculados, para cada caso, em intensidades pela aplicação dos fatores de Lorentz e polarização adequados, além do fator de multiplicidade afetando as reflexões no método de pó. Para as intensidades calculadas a partir de monocristal, foram tomados os fatores de estrutura calculados na situação de máxima convergência de R com H_2O e íon afetado de fatores de vibração térmica isotrópicos, exceto para combinação H_2O em (0,0,0) e Na^+ e Fe^{3+} em (0,0,1/4) onde a H_2O foi refinada anisotropicamente ($R = 0,0376$).

TABELA XXII

Comparação entre intensidades das reflexões mais fortes para radiação K α Mo da esmeralda de Santa Terezinha de Goiás-GO, por simulação de diagrama de pó e cálculos baseados em fatores de estrutura para as diversas combinações de espécies no canal.

Espécie e posição no canal	Fator de discordância R (%)	Intensidade*		$\frac{I(211)}{I(112)}$	Ordem decrescente de intensidade	F calc	
		112	211			112	211
H ₂ O (2b), Fe (2a)	3,94	2596	2514	0,968	112, 211, 100	114,3	90,3
H ₂ O (2a), Fe (2b)	3,98	2881	2448	0,850	112, 211, 100	120,4	89,1
H ₂ O e Fe (2b)	4,51	2179	2537	1,16	211, 112, 100	104,7	90,7
H ₂ O e Fe (2a)	6,04	3490	2491	0,714	112, 211, 100	132,5	89,9
H ₂ O e Fe (2a) e (2b)	4,08	2767	2441	0,882	112, 211, 100	118,1	89,1
H ₂ O (2b), Fe e Na (2a)	3,76	2582	2519	0,976	112, 211, 100	114,0	90,4
Esmeralda Esférica		3195	3516	1,10	211, 112, 100	126,8 ⁺	106,8 ⁺
H ₂ O (2a), Fe (2b)		1000	869,9	0,870	112, 211, 100		
H ₂ O (2b), Fe (2a)		992,0	1000	1,01	211, 112, 100		
H ₂ O (2b), Na (2a)		1000	999,6	1,00	112, 211, 100		
H ₂ O (2a), Na (2b)		1000	848,2	0,850	112, 211, 100		
H ₂ O e Na em (2a) e (2b)		1000	944,7	0,945	112, 211, 100		
H ₂ O e Fe em (2a) e (2b)		1000	946,2	0,946	112, 211, 100		
H ₂ O (2b), Na e Fe (2a)		979,2	1000	1,02	211, 112, 100		

* Valores tabelados ($\times 10^{-4}$) para as intensidades obtidas através de cálculos em monocristal, usando $L_p(211) = 128,45$ e $L_p(112) = 165,62$; multiplicidade de 211 e 112 iguais a 24 e 12, respectivamente. Os valores de simulação (CMINT) estão em escala relativa (máximo = 1000).

+ Fatores de estrutura observados.

As maiores concordâncias da relação $I(211)/I(112)$, para as diversas situações apresenta-se para a H_2O colocada na posição $(0,0,0)$, tanto entre as simulações (CMINT) e a calculada a partir dos fatores de estrutura observados para o monocristal, quanto em relação às obtidas pelos fatores de estrutura calculados da estrutura cristalográfica.

Tomadas as intensidades medidas no difratômetro CAD-4 para as reflexões mais fortes, observa-se que aplicado o fator de multiplicidade adequado, a ordem das três reflexões mais fortes é 211, 112, 100, confirmando todas as indicações.

Por estas simulações e comparações com as intensidades medidas, obtém-se uma forte indicação de que a água deve estar na posição $(0,0,0)$, restando ao íon o sítio em $(0,0,1/4)$.

Deve ainda ser observado que o refinamento da estrutura cristalina efetuado para H_2O e Fe em (2a) e (2b) simultaneamente, embora apresente fator de discordância, $R = 0,0408$, necessita de imposição de restrições drásticas sobre a divisão dos sítios em termos de fator de ocupação além de resultar em fatores de vibração bastante elevados ($\sim 10\text{\AA}^2$) para uma das espécies em ambos os sítios.

CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES

VII.1. Características Gerais da Esmeralda de Santa Terezinha de Goiás-GO

As esmeraldas de Santa Terezinha de Goiás-GO, têm despertado o interesse de vários pesquisadores, que têm procurado caracterizá-las principalmente através de suas inclusões minerais. Os resultados divulgados, apresentam discordâncias em relação aos minerais encontrados.

As inclusões minerais identificadas no presente trabalho, ou seja, picotita, pirita, pirrotita, carbonatos (dolomita e magnesiossiderita), talco, talco-pirofilita, mica (biotita, flogopita), esmeralda, quartzo, rutilo, halita e/ou silvita e inclusões bifásicas, já foram citadas em outros trabalhos encontrados na literatura, exceto pirrotita, silvita e/ou halita, magnesiossiderita (entre as carbonáticas) e talco-pirofilita.

Nas medidas por absorção óptica, observou-se a presença de Cr^{3+} substituindo Al^{3+} , como citado por Wood (1965). A presença de água livre do tipo II com comportamento no espectro de IV afetado por íons nos canais estruturais foi detectada, enquanto que Wood e Nassau (1967,

1968), verificaram a presença de água do tipo I e II. Ainda segundo estes autores, a predominância da água do tipo II em relação a do tipo I, está associada à quantidade de íon presente nos canais, o que concorda com os resultados obtidos. Detectou-se também, a presença de CO_2 .

Nos espectros de RPE, observou-se a presença de duas linhas intensas, uma variando de posição com a alteração da direção do campo magnético, enquanto que a outra permanecia constante na região de 3350 Gauss. A primeira foi atribuída ao Cr^{3+} substituindo o Al^{3+} na estrutura da esmeralda de Santa Terezinha de Goiás-GO, e a segunda, interpretada como sendo devida ao Fe^{3+} no canal. Estes resultados confirmam os obtidos através de absorção óptica.

Os resultados de difração de raios-X pelo método de pó, para lotes de amostras diferentes, embora de procedência garantida, mostraram diferenças no comportamento das intensidades relativas atribuídas às raias mais fortes. Isto indica que as esmeraldas estudadas, não são exatamente iguais, o que em se tratando de amostras naturais já era esperado.

Em relação aos parâmetros de cela unitária o valor ligeiramente maior encontrado para o parâmetro a ($9,267 \text{ \AA}$) da esmeralda de Santa Terezinha de Goiás-GO, quando comparado aos mencionados por Gibbs, Breck e Meacher (1968) e Morosin (1972) ($9,20-9,22 \text{ \AA}$), foi atribuído a uma maior substituição de Al^{3+} por Cr^{3+} (na ordem de 25% por

fórmula química).

Estes resultados, embora ligeiramente discordantes da média obtida sobre todas as análises químicas, são concordantes com algumas análises para as amostras de cor mais escura e portanto compatíveis com a coloração verde intensa apresentada pelas esmeraldas de Santa Terezinha de Goiás-GO, desde que a presença do Cromo é a responsável pela intensidade do verde.

VII.2. Estudo Comparativo

As esmeraldas de Santa Terezinha de Goiás-GO são, sob o ponto de vista de inclusões minerais, muito parecidas com as da Colômbia (Schwarz, 1986), principalmente no que se refere à presença de pirita e carbonatos. Deve ser notado que a presença da pirita tinha sido observada somente nas esmeraldas da Colômbia (Gübelin, 1973) e Leysdorp (Van Elden e outros, 1939). Em outras esmeraldas brasileiras, Socotó e Carnaíba/BA e Itabira/MG (Schwarz e Mendes, 1985), quase não se observam inclusões minerais.

A comparação dos resultados experimentais de índices de refração obtidos neste trabalho, com os apresentados por Liddicoat Jr. (1977), demonstra que os índices de refração das esmeraldas de Santa Terezinha de Goiás-GO, são superiores aos das esmeraldas colombianas e esmeraldas sin

téticas, sendo apenas pouco inferiores aos das esmeraldas indianas e africanas. Os valores da densidade medida ($2,745(4) \text{ g.cm}^{-3}$), mostram que estas estão entre as mais densas do mundo.

Os resultados de medidas espectroscópicas (IV, UV e RPE), são também comparáveis aos de outras esmeraldas.

Os resultados de RPE são confirmados pelos obtidos por Ohkura e outros (1987) e Blak e outros (1982), que apresentaram pela primeira vez, a identificação de Fe^{3+} nos canais da esmeralda e berilo verde, provenientes de Santa Terezinha de Goiás-GO e Minas Gerais, respectivamente. Todos os trabalhos anteriores em berilo e esmeralda, mencionavam apenas a presença de íons alcalinos e água nos canais.

As propriedades apresentadas pelas esmeraldas de Santa Terezinha de Goiás-GO, tais como, alto índice de refração, boa cristalização, boa coloração, transparência, entre outras, colocam-nas entre as melhores do mundo.

VII.3. Considerações sobre a Origem da Esmeralda de Santa Terezinha de Goiás-GO

A origem das jazidas de esmeraldas é semelhante, ou seja, uma solução transportadora de berílio encontra um ambiente com disponibilidade de Cromo. O que varia de uma para outra, são as fontes doadoras de Be e Cr-Fe-V.

De uma maneira geral os pegmatitos constituem a fonte doadora de Be, exceto para as colombianas que são soluções hidrotermais de origem desconhecida, e as de Cr-Fe-V, rochas máficas e ultramáficas.

As numerosas inclusões carbonáticas encontradas, de origem proto e singenéticas, cuja presença não é compatível com a gênese puramente "pegmatítica", indicam que durante o transporte de berílio e no decorrer da cristalização, as esmeraldas foram envolvidas por soluções carbonáticas. Esta hipótese é reforçada pela ausência de feldspatos, molibdenita, scheelita, etc., minerais indicativos da presença de veios pegmatíticos. Assim, acredita-se que a origem das esmeraldas de Santa Terezinha de Goiás-GO, remonta a soluções da fase pneumatolítica-metassomática (Schwarz, 1986 e Costa, 1986), tendo como fonte doadora de Cromo, rochas básicas-ultrabásicas metamorfisadas (diversos xistos), cujo mineral cromífero é a picotita encontrada também como inclusão protogenética.

VII.4. Considerações sobre a Estrutura da Esmeralda de Santa Terezinha de Goiás-GO

Embora o objetivo inicial da redeterminação da estrutura da esmeralda fosse o de obter mais um conjunto de dados para a sua caracterização, a dificuldade da distin

ção entre as densidades eletrônicas, praticamente iguais, encontradas nos canais da estrutura, transformou o problema em uma investigação altamente estimulante.

Devido a presença de água, observada em grande quantidade nos espectros de IV, sobre influência de íons também no canal e associando a constatação por RPE da presença de Fe^{3+} , com a análise química mostrando cerca de 1,8% de Na, iniciou-se um trabalho intensivo de refinamento da estrutura utilizando todas as combinações possíveis para verificar qual a melhor convergência em termos do fator de discordância (R) com análise simultânea dos resultados de fatores de ocupação de sítio e vibração térmica.

Os valores de R obtidos para as diversas hipóteses com parâmetros de vibração térmica isotrópicos para os sítios (0,0,0) e (0,0,1/4) apresentados na Tabela XXII não permitem uma conclusão sobre a distinção das espécies. Podem, entretanto, ser descartadas as hipóteses de ocupação de um único sítio, pois, além dos fatores R serem grandes, a densidade eletrônica ($\sim 8 e^-$) persiste no sítio não ocupado.

A colocação simultânea de H_2O e Fe ou H_2O e Na nos sítios (0,0,0) e (0,0,1/4), leva a um R de 0,0408, porém, a vibração de uma das espécies em ambos os sítios cresce muito, eliminando a sua contribuição, enquanto que a da outra diminui drasticamente tentando compensar, uma vez que os fatores de ocupação refinados anteriormente são manti

dos constantes.

A análise do fator de ocupação da H_2O para os sítios $(0,0,0)$ e $(0,0,1/4)$ nos diferentes refinamentos efetuados, mostra em todos os casos o mesmo valor, indicando a presença de duas águas por cela unitária. Os fatores de ocupação para Fe^{3+} e Na^+ , tem também um fator independente do sítio. Quando refinados simultaneamente os valores obtidos para os fatores de ocupação correspondem a metade do número de elétrons que teriam se estivessem sozinhos.

Observou-se também, que a posição $(0,0,1/4)$ independente da espécie ocupante, possui nos casos de refinamento de máxima convergência, um fator de vibração correspondente ao dobro do obtido para a posição $(0,0,0)$, em torno de $4 \text{ \AA}^2$ e $2,5 \text{ \AA}^2$, respectivamente.

A transformação deste fator isotrópico em anisotrópico, mostra uma vibração cerca de três vezes maior no plano ab do que na direção de c .

Foi então necessário recorrer a outras indicações sobre a posição da água e Fe^{3+} nos canais da estrutura.

Os espectros de infravermelho, mostraram que a água presente nos canais da esmeralda é do tipo II, ou seja, água livre possivelmente orientada pela presença de íons também no canal. Os diversos autores propõem a localização desta água no sítio $(0,0,1/4)$, utilizando como justificativa, em sua maioria, o fato da posição $(0,0,0)$, estar

com os oxigênios do anel Si_6O_{18} a $2,556 \text{ \AA}$, tornando o "buraco" pequeno para que a água seja livre. Entretanto, verificando-se o espectro da Figura 23, observa-se uma diferença de 70 cm^{-1} entre as duas bandas, razoavelmente menor que para a água livre (100 cm^{-1}) indicando que esta sofre a influência de vizinhos próximos.

A Figura 35, mostra um esquema onde foram colocados nos sítios $(0,0,0)$ e $(0,0,1/4)$ os dois tipos possíveis de H_2O .

Figura 35. Projeção das prováveis orientações para a molécula de água nos sítios $(0,0,0)$ e $(0,0,1/4)$. Linhas cheias (água do tipo I), linhas pontilhadas (água do tipo II).

Observando-se ambas as situações, verifica-se que a água na posição (0,0,0) com o eixo C_2 paralelo ao eixo c cristalográfico se tomada com o seu ângulo normal de $104,9^\circ$, estaria em situação mais favorável para interação com os oxigênios do anel Si_6O_{18} que a molécula com eixo C_2 perpendicular a c. Na posição (0,0,1/4), entretanto, as duas orientações produzem resultados similares.

Se considerarmos o íon em (0,0,1/4) com a água em (0,0,0) com C_2 paralelo a c, o efeito será o de diminuição do ângulo H-O-H da água e desfavorecerá a interação com os oxigênios do anel Si_6O_{18} , dando a ela um comportamento de água livre (tipo II) sobre influência do íon.

A mesma consideração para a água em (0,0,1/4) favorece também a água com o eixo C_2 paralelo a c, resultando entretanto, em uma liberdade maior, o que não justificaria a diferença (70 cm^{-1}) entre as bandas.

Os resultados obtidos por RPE, mostram a presença de Fe^{3+} nos canais com simetria C_6 e concordantemente com Ohkura e outros (1987) e Blak e outros (1982), a variação angular do primeiro momento das linhas RPE mostra uma dependência que indica que sua posição mais provável é o sítio (0,0,1/4).

Associando as informações obtidas por IV e RPE, pode se propor para a água e Fe^{3+} as posições (0,0,0) e (0,0,1/4), respectivamente.

Os dados estruturais e as simulações de diagramas

de pó reforçam essa proposta.

Em relação ao Na^+ , o cálculo de valência de ligação produz a melhor indicação a $(0,0,1/4)$ por estar associada a informação de que estruturalmente encontram-se duas moléculas de água por cela unitária, o que reproduz para o Na^+ uma soma igual a 1,132 unidades de valência, valor bastante próximo da valência esperada.

Para o Fe^{3+} o mesmo não ocorre e a posição $(0,0,1/4)$ é desfavorável quando se considera o cálculo de valência de ligação. Entretanto, se for feita uma associação entre o valor do fator de vibração anisotrópico na posição $(0,0,1/4)$ a um possível deslocamento do íon Fe^{3+} na direção dos oxigênios localizados entre os dois anéis de Si_6O_{18} , os cálculos de valência serão drasticamente alterados. Como este deslocamento é igualmente provável em qualquer das posições em torno do eixo C_6 , o efeito médio visto por raios-X ou por RPE seria sobre $(0,0,1/4)$, isto é, com idêntica simetria de sítio.

Assumindo este conjunto de indicações concluiu-se pela situação H_2O em $(0,0,0)$ e Fe e Na em $(0,0,1/4)$ com os resultados estruturais apresentados no item (VI.2.4).

Pela estrutura cristalográfica determinada, associada às análises elementares efetuadas, pode-se propor para a esmeralda de Santa Terezinha de Goiás-GO, a fórmula:

embora não se tenha indicação de como deverá ser efetuado o balanço de cargas suplementares dos cátions Fe e Na aparecendo nos canais da estrutura.

Estas conclusões permitem a proposta de um modelo de arranjo dos íons Fe^{3+} e Na^+ nos canais da estrutura da esmeralda de Santa Terezinha de Goiás-GO, apresentado na Figura 36. Na figura, as moléculas de H_2O representadas por símbolos pontilhados, são moléculas não ligadas a átomos nos canais, podendo portanto assumir, como discutido acima, orientações quaisquer.

Figura 36. Efeito dos íons e água no canal sobre os sítios adjacentes no canal da estrutura da esmeralda.

VII.5. Sugestões

Uma vez que a localização da molécula de água nos canais estruturais da esmeralda e berilo é assunto controvertido, talvez fosse solucionado neste caso por cálculos de espectros vibracionais de IV (através de programas computacionais), a partir dos dados da estrutura cristalina.

Outras sugestões de continuação desta linha de trabalho, poderiam ser viáveis, uma vez que o próprio grupo de raios-X do Departamento de Física da Universidade Federal de Goiás, tem dirigido sua atenção para este tipo de estudo, como por exemplo caracterização de topázio natural do Estado de Goiás.

APÊNDICE I

FATORES DE ESTRUTURA OBSERVADOS E CALCULADOS FINAIS

PARA A ESMERALDA DE SANTA TEREZINHA DE GOIÁS-GO

FATORES DE ESTRUTURA OBSERVADOS - ESMERALDA

Page 1

Columns give values of H, 10 Fobs, 10 Fcalc, 10 Sigs(Fobs)

K=	1	L	0	-7	77	77	5	-6	47	50	5	-8	62	62	5
K=	0	0	13	-5	41	33	5	-5	49	51	4	-5	44	38	6
K=	-1	0	0	-4	219	216	6	-4	103	107	4	-4	212	219	6
K=	0	0	4	-3	2249	2358	6	-11	23	0	4	-3	144	148	5
K=	-1	0	0	-1	136	135	4	-7	73	67	4	-2	81	64	4
K=	0	0	8	-7	101	102	4	K=	3	80	78	K=	18	1	5
K=	0	0	9	K=	15	0	4	K=	1065	904	23	-3	135	133	4
K=	-2	0	0	-7	74	77	4	K=	4	1	1	-1	51	46	5
K=	-2	0	5	-6	108	111	4	K=	377	354	8	K=	19	1	5
K=	-1	0	8	-4	73	76	4	K=	5	1	1	-9	62	52	5
K=	0	0	10	-2	127	124	4	K=	199	187	4	-8	103	102	5
K=	-2	0	7	-1	166	168	4	K=	505	512	11	-5	60	50	5
K=	-2	0	18	K=	103	110	4	K=	4	1	1	-4	81	81	4
K=	0	0	17	-8	286	280	7	K=	136	125	3	-3	128	126	6
K=	-2	0	7	-7	58	51	4	K=	7	1	1	-1	44	37	6
K=	-2	0	7	-6	194	200	4	K=	40	52	15	-8	66	72	6
K=	-2	0	9	-5	171	180	4	K=	690	709	15	-9	43	43	6
K=	-2	0	3	-4	61	64	4	K=	52	45	15	-7	66	66	6
K=	-2	0	3	-3	73	77	4	K=	8	1	1	-4	66	66	6
K=	-2	0	3	K=	17	0	4	K=	151	149	4	-1	66	66	6
K=	-2	0	15	-8	164	169	4	K=	3	3	8	K=	21	1	6
K=	-2	0	8	-7	159	157	4	K=	9	3	8	-10	6	1	6
K=	-2	0	4	-6	153	154	4	K=	414	424	9	-9	68	68	6
K=	-2	0	4	-4	233	233	4	K=	1	194	5	-7	40	44	6
K=	-2	0	4	-3	68	60	4	K=	10	5	5	-5	136	136	6
K=	-2	0	4	-1	45	45	4	K=	5	5	1	-2	136	136	6
K=	-2	0	15	K=	87	79	4	K=	5	78	1	-2	136	136	6
K=	-2	0	3	K=	18	0	4	K=	166	164	4	-10	136	136	6
K=	-2	0	3	-9	51	56	7	K=	11	1	4	-9	136	136	6
K=	-2	0	4	-8	58	69	4	K=	11	82	3	-7	150	145	6
K=	-2	0	4	-5	133	148	4	K=	3	305	7	-5	115	117	6
K=	-2	0	4	-6	42	42	4	K=	228	270	16	K=	23	1	6
K=	-2	0	4	-5	55	49	4	K=	438	447	10	-9	9	90	4
K=	-2	0	4	-4	115	112	4	K=	12	1	10	-8	96	96	4
K=	-2	0	6	-3	134	139	4	K=	86	80	4	-7	129	133	4
K=	-2	0	4	-2	104	107	4	K=	1	67	4	K=	0	1	4
K=	-2	0	4	-1	54	53	4	K=	1	152	4	K=	1194	1133	26
K=	-2	0	4	K=	207	216	4	K=	13	43	4	K=	1	1	10
K=	-2	0	4	-8	176	178	4	K=	13	1	1	K=	474	635	10
K=	-2	0	4	-7	81	80	4	K=	324	336	7	K=	2	2	10
K=	-2	0	4	-6	73	80	4	K=	53	57	4	-1	1265	1140	28
K=	-2	0	4	-4	48	41	4	K=	112	118	4	K=	579	444	10
K=	-2	0	6	-3	52	47	4	K=	64	68	4	K=	3	3	10
K=	-2	0	9	-2	71	76	4	K=	14	1	4	-1	459	539	2
K=	-2	0	4	K=	20	0	4	K=	79	75	4	K=	39	37	4
K=	-2	0	4	-9	87	99	4	K=	142	144	4	K=	4	4	4
K=	-2	0	20	-6	245	252	4	K=	75	83	4	-2	193	202	4
K=	-2	0	4	-5	71	65	4	K=	164	166	5	-1	279	321	4
K=	-2	0	4	-4	65	72	4	K=	154	157	4	K=	5	5	4
K=	-2	0	4	-3	38	35	4	K=	144	145	4	-2	130	101	3
K=	-2	0	4	-2	45	38	4	K=	148	145	4	-1	278	292	6
K=	-2	0	4	-1	119	124	4	K=	99	99	4	K=	91	70	3
K=	-2	0	4	-10	118	124	4	K=	99	99	4	-3	6	6	14
K=	-2	0	4	-9	90	93	4	K=	73	73	4	-2	559	595	10
K=	-2	0	4	-8	61	71	4	K=	16	1	4	-1	475	506	10
K=	-2	0	4	-7	58	54	4	K=	1	1	4	-1	986	1087	21
K=	-2	0	4	-6	101	115	4	K=	1	1	4	K=	7	1	4
K=	-2	0	4	-5	103	105	4	K=	1	1	4	K=	125	121	4
K=	-2	0	4	-4	96	104	4	K=	17	17	6	-1	43	40	4

FATORES DE ESTRUTURA OBSERVADOS - ESMERALDA

Pase 2

Columns give values of H, 10 Fobs, 10 Fcalc & 10 Sigma(Fobs)									
0	309	306	7	K=18	L=2	K=11	L=3	-7	74
1	8	2		-9	200	-4	272	-5	65
2	441	467	10	-8	184	-3	325	-4	23
3	200	203		-7	170	-2	120	-3	81
4	106	105		-6	229	-1	204	-2	53
5	83	85		-5	52		93		0
6	360	366	8	-4	86		100		13
7	9	2		-3	79		231		13
8	241	245	5	-2	75		49		77
9	41	40		-1	64		145		13
10	313	318	7		77		139		11
11	32	32			114		190		15
12	327	326			111		155		14
13	322	323			149		144		14
14	309	309			101		111		15
15	11	17			53		117		16
16	337	338	4		148		114		16
17	338	339			77		139		16
18	338	339			95		135		16
19	338	339			85		135		16
20	338	339			91		135		16
21	338	339			74		149		16
22	338	339			63		146		16
23	338	339			37		146		16
24	338	339			111		131		16
25	338	339			73		131		16
26	338	339			79		174		16
27	338	339			90		191		16
28	338	339			100		148		16
29	338	339			63		182		16
30	338	339			51		17		16
31	338	339			88		67		16
32	338	339			91		123		16
33	338	339			48		204		16
34	338	339			3		157		16
35	338	339			190		54		16
36	338	339			527		46		16
37	338	339			4		75		16
38	338	339			444		47		16
39	338	339			775		62		16
40	338	339			6		62		16
41	338	339			49		62		16
42	338	339			162		62		16
43	338	339			7		62		16
44	338	339			654		62		16
45	338	339			358		62		16
46	338	339			110		62		16
47	338	339			321		62		16
48	338	339			147		62		16
49	338	339			424		62		16
50	338	339			9		62		16
51	338	339			387		62		16
52	338	339			27		62		16
53	338	339			331		62		16
54	338	339			211		62		16
55	338	339			157		62		16
56	338	339			48		62		16
57	338	339			322		62		16

FATORES DE ESTRUTURA OBSERVADOS - ESMERALDA

Pase 3

Columns give values of H, 10 Fobs, 10 Fcalc & 10 Sigma(Fobs)									
1	45	27	4	-3	47	5	5	5	1
2	161	165	4	-2	56	4	4	4	1
3	76	82	4	-1	46	4	4	4	1
4	14	74	6	-1	41	4	4	4	1
5	27	30	4	-1	37	4	4	4	1
6	112	118	4	-1	34	4	4	4	1
7	303	303	4	-1	28	4	4	4	1
8	92	86	4	-1	23	4	4	4	1
9	118	121	4	-1	18	4	4	4	1
10	260	265	4	-1	13	4	4	4	1
11	140	144	4	-1	8	4	4	4	1
12	144	144	4	-1	4	4	4	4	1
13	144	144	4	-1	4	4	4	4	1
14	144	144	4	-1	4	4	4	4	1
15	144	144	4	-1	4	4	4	4	1
16	144	144	4	-1	4	4	4	4	1
17	144	144	4	-1	4	4	4	4	1
18	144	144	4	-1	4	4	4	4	1
19	144	144	4	-1	4	4	4	4	1
20	144	144	4	-1	4	4	4	4	1
21	144	144	4	-1	4	4	4	4	1
22	144	144	4	-1	4	4	4	4	1
23	144	144	4	-1	4	4	4	4	1
24	144	144	4	-1	4	4	4	4	1
25	144	144	4	-1	4	4	4	4	1
26	144	144	4	-1	4	4	4	4	1
27	144	144	4	-1	4	4	4	4	1
28	144	144	4	-1	4	4	4	4	1
29	144	144	4	-1	4	4	4	4	1
30	144	144	4	-1	4	4	4	4	1
31	144	144	4	-1	4	4	4	4	1
32	144	144	4	-1	4	4	4	4	1
33	144	144	4	-1	4	4	4	4	1
34	144	144	4	-1	4	4	4	4	1
35	144	144	4	-1	4	4	4	4	1
36	144	144	4	-1	4	4	4	4	1
37	144	144	4	-1	4	4	4	4	1
38	144	144	4	-1	4	4	4	4	1
39	144	144	4	-1	4	4	4	4	1
40	144	144	4	-1	4	4	4	4	1
41	144	144	4	-1	4	4	4	4	1
42	144	144	4	-1	4	4	4	4	1
43	144	144	4	-1	4	4	4	4	1
44	144	144	4	-1	4	4	4	4	1
45	144	144	4	-1	4	4	4	4	1
46	144	144	4	-1	4	4	4	4	1
47	144	144	4	-1	4	4	4	4	1
48	144	144	4	-1	4	4	4	4	1
49	144	144	4	-1	4	4	4	4	1
50	144	144	4	-1	4	4	4	4	1
51	144	144	4	-1	4	4	4	4	1
52	144	144	4	-1	4	4	4	4	1
53	144	144	4	-1	4	4	4	4	1
54	144	144	4	-1	4	4	4	4	1
55	144	144	4	-1	4	4	4	4	1
56	144	144	4	-1	4	4	4	4	1
57	144	144	4	-1	4	4	4	4	1

Columns give values of H, 10 Fobs, 10 Fcalc & 10 Sigma(Fobs)															
K=	18	L=	6	-4	65	44	4	-2	284	285	6	-6	141	144	5
-9	187	192	4	-4	95	95	4	-1	392	391	9	-5	116	111	5
-8	107	111	4	-1	59	59	5	0	399	400	9	-4	67	69	5
-7	200	204	4	K=	13	L=	7	K=	6	L=	8	-3	68	69	5
-6	215	219	4	-4	320	315	7	-3	128	125	4	-2	66	59	5
-5	59	60	6	-6	60	57	7	-2	301	300	7	K=	17	L=	8
-4	53	45	5	-5	71	70	5	-1	48	46	4	-7	142	145	5
-3	54	54	5	K=	14	L=	7	K=	77	75	3	-8	116	109	5
K=	19	L=	6	-6	80	75	4	K=	7	L=	8	-6	118	110	5
-9	86	89	4	-5	128	127	4	-3	170	173	4	-4	181	182	5
-8	111	111	4	-4	61	61	5	-2	449	443	10	0	77	77	5
-7	104	104	4	-1	142	142	5	-1	252	252	6	K=	18	L=	8
-6	76	82	4	-2	15	L=	7	K=	64	64	4	-8	277	277	5
-5	20	L=	6	-7	147	153	5	K=	8	L=	8	-7	95	94	5
-4	174	168	6	-5	136	136	4	-4	74	74	4	-5	79	76	5
-3	72	63	5	-4	126	127	4	-4	124	121	4	-4	82	91	5
-2	232	233	6	-3	121	123	4	-1	58	54	4	-3	111	117	5
-1	83	77	4	-2	53	45	5	0	201	192	5	-2	74	69	5
K=	53	48	5	-1	67	58	5	K=	415	415	9	-1	51	47	5
-9	110	108	4	K=	16	L=	7	K=	9	L=	8	0	193	196	5
-8	21	L=	6	-5	95	84	4	-3	73	69	4	K=	19	L=	8
-7	92	89	4	-2	44	33	7	-2	233	233	4	-9	57	54	5
-6	32	40	4	-1	195	191	5	-1	129	127	5	-8	159	156	5
-5	45	46	5	K=	17	L=	7	0	216	214	5	-7	76	74	5
-4	82	77	5	-5	42	49	7	K=	10	L=	8	-4	55	50	5
-3	67	74	5	-4	218	222	6	-5	102	87	5	K=	20	L=	8
-2	56	53	5	-3	124	127	5	-4	135	134	4	-9	70	63	5
-1	37	29	6	K=	18	L=	7	-3	74	74	4	-7	48	51	5
K=	68	68	4	-7	38	38	5	-2	155	149	4	-6	174	176	5
-9	3	L=	7	-2	114	111	4	-1	128	123	4	-5	46	51	5
-8	498	711	15	-3	140	135	4	0	132	127	4	-4	60	62	5
-7	4	L=	7	-1	30	60	5	K=	11	L=	8	-2	43	39	5
-6	148	146	4	K=	19	L=	7	-5	94	93	4	K=	21	L=	8
-5	5	L=	7	-4	104	99	5	-1	239	239	6	-9	97	97	5
-4	85	82	3	-3	71	74	5	K=	12	L=	8	-8	95	94	5
-3	316	319	7	-2	126	120	4	-6	648	644	14	-7	71	70	5
-2	6	L=	7	-1	46	38	5	-4	72	77	4	-5	62	63	5
-1	76	74	3	K=	20	L=	7	-3	137	132	4	K=	22	L=	8
K=	121	117	3	-9	68	68	5	-2	203	201	5	K=	8	L=	7
-9	59	56	3	-7	61	55	5	-3	198	192	5	K=	3	L=	6
-8	7	L=	7	-4	63	59	4	-1	167	164	5	K=	1	L=	3
-7	54	51	3	-3	74	73	4	K=	13	L=	8	K=	4	L=	4
-6	554	551	12	-2	21	L=	7	-6	92	92	4	K=	1	L=	5
-5	57	55	3	-9	87	84	4	-5	78	78	4	K=	5	L=	5
-4	8	L=	7	-6	56	56	5	-4	117	118	4	K=	1	L=	6
-3	85	86	3	-5	60	56	5	-3	93	93	4	K=	1	L=	7
-2	265	262	6	-4	141	136	4	-2	37	37	4	K=	1	L=	8
-1	333	333	7	-1	22	L=	7	-1	56	56	4	K=	1	L=	9
K=	174	173	4	-10	131	125	4	0	105	97	4	K=	7	L=	9
-9	68	63	3	-9	0	L=	8	K=	14	L=	8	-3	271	268	3
-8	43	33	5	K=	1959	1844	43	-4	39	41	6	-2	312	310	2
-7	10	L=	7	K=	1	L=	8	-3	178	177	5	K=	1	L=	40
-6	39	38	4	K=	0	180	192	-2	181	179	5	K=	8	L=	9
-5	503	498	11	K=	2	L=	8	-1	162	163	1	-3	179	181	2
-4	69	67	4	-1	49	43	4	-1	134	132	2	-2	74	73	2
-3	81	81	4	0	209	209	5	-7	62	62	5	K=	269	267	2
-2	11	L=	7	K=	3	L=	8	-6	93	86	4	-4	9	L=	9
-1	75	80	4	-1	139	134	4	-4	86	81	4	-3	268	270	2
K=	93	95	4	0	340	338	7	-2	101	103	5	-2	52	51	1
-9	244	237	6	K=	4	L=	8	-1	125	122	4	-1	166	163	3
-8	254	247	6	-2	316	314	2	0	91	90	5	-1	109	105	4
-7	416	412	9	-1	32	28	4	K=	16	L=	8	-3	211	210	1
-6	12	L=	7	0	273	272	6	-8	222	216	7	-2	33	31	2
-5	107	103	4	K=	5	L=	8	-7	46	44	7	-1	176	181	5

Columns give values of H, 10 Fobs, 10 Fcalc, 10 Sigma(Fobs)															
K=	11	L=	9	0	96	96	5	-1	96	96	5	-1	96	96	5
-9	106	106	4	-4	17	17	5	0	17	17	5	-1	90	90	5
-8	227	227	4	-4	95	95	3	-1	218	209	9	-1	90	90	5
-7	126	126	4	-4	61	63	4	-1	6	6	4	-1	100	100	5
-6	203	203	5	-5	10	10	4	-1	328	328	4	-1	100	100	5
-5	141	141	4	-4	335	335	4	-1	761	768	7	-1	117	117	5
-4	46	46	4	-4	10	10	4	-1	130	126	4	-1	154	154	4
-3	49	49	4	-4	40	41	4	-1	48	49	4	-1	184	184	4
-2	9	9	4	-4	264	264	4	-1	82	82	5	-1	90	90	5
-1	133	133	5	-5	154	154	4	-1	140	139	1	-1	83	83	4
0	157	155	5	-5	155	155	4	-1	172	169	3	-1	100	100	5
1	111	109	4	-4	94	94	4	-1	9	9	4	-1	100	100	5
2	81	80	4	-4	108	108	5	0	117	110	7	-1	100	100	5
3	88	88	4	-4	153	153	4	-1	10	10	4	-1	100	100	5
4	101	101	5	-5	94	94	4	-1	33	33	4	-1	100	100	5
5	50	50	4	-4	108	108	5	0	106	111	5	-1	100	100	5
6	136	136	4	-4	153	153	4	-1	94	94	4	-1	100	100	5
7	79	79	4	-4	151	151	4	-1	257	254	3	-1	100	100	5
8	150	151	5	-5	10	10	4	-1	11	10	1	-1	100	100	5
9	128	125	4	-4	111	111	5	0	154	154	4	-1	100	100	5
10	44	44	4	-4	293	293	4	-1	191	193	2	-1	100	100	5
11	105	102	4	-4	80	80	4	-1	115	115	4	-1	100	100	5
12	105	102	4	-4	133	133	4	-1	100	100	4	-1	100	100	5
13	88	88	4	-4	123	123	4	-1	143	136	7	-1	100	100	5
14	40	40	4	-4	131	131	4	-1	105	105	4	-1	100	100	5
15	55	55	5	-5	164	164	4	-1	110	108	2	-1	100	100	5
16	51	51	4	-4	109	109	4	-1	49	36	13	-1	100	100	5
17	90	96	4	-4	104	104	5	0	104	104	5	-1	100	100	5
18	47	48	4	-4	111	111	5	-1	14	10	4	-1	100	100	5
19	64	64	4	-4	98	98	4	-1	216	218	2	-1	100	100	5
20	40	40	4	-4	198	198	4	-1	115	115	4	-1	100	100	5
21	92	92	4	-4	58	58	4	-1	194	194	4	-1	100	100	5
22	43	43	4	-4	121	121	4	-1	194	194	4	-1	100	100	5
23	120	121	4	-4	10	10	4	-1	43	44	1	-1	100	100	5
24	11	10	4	-4	275	275	4	-1	60	52	8	-1	100	100	5
25	265	275	10	-10	479	479	11	-1	152	152	5	-1	100	100	5
26	242	233	9	-9	233	233	4	-1	54	50	4	-1	100	100	5
27	10	10	4	-4	262	262	4	-1	48	39	9	-1	100	100	5
28	81	82	4	-4	10	10	4	-1	94	95	1	-1	100	100	5
29	50	45	4	-4	194	188	6	-1	136	136	4	-1	100	100	5
30					137	145	5	-1	104	105	5	-1	100	100	5

FATORES DE ESTRUTURA OBSERVADOS - ESMERALDA

Page 7 FATORES DE ESTRUTURA OBSERVADOS - ESMERALDA

Page 6

Columns give values of H, 10 Fobs, 10 Fcalc, 10 Sigma(Fobs)									
-1	107	110	4	0	111	107	4	0	78
-7	17	15	6	-6	15	16	5	-3	18
-5	38	28	6	-4	56	59	5	-1	116
-4	112	119	4	-2	48	63	4	-2	111
-3	60	64	4	-1	46	49	4	-1	49
K=0	18	15	5	0	70	69	4	0	38
-7	59	61	5	K=0	16	16	5	K=0	6
K=0	0	16	10	-8	114	112	5	-8	120
K=0	417	418	10	-7	46	46	6	-7	162
K=0	126	124	4	-6	55	61	4	-6	138
K=0	186	182	5	-5	68	72	4	-5	226
K=0	194	206	5	-4	68	70	4	-4	53
K=0	85	81	5	-3	92	92	5	-3	140
K=0	5	16	5	-2	4	4	5	-2	8
K=0	153	152	5	-1	187	173	5	-1	62
K=0	83	81	5	0	102	102	5	0	54
K=0	93	96	5	1	194	199	5	1	81
K=0	6	16	5	2	213	205	5	2	10
K=0	149	149	5	3	85	82	5	3	148
K=0	69	61	5	4	56	40	5	4	123
K=0	7	119	5	5	115	117	5	5	11
K=0	140	146	5	6	144	141	5	6	11
K=0	179	176	5	7	93	97	5	7	11
K=0	93	99	5	8	104	105	5	8	11
K=0	8	16	5	9	129	133	5	9	11
K=0	9	198	5	10	79	77	5	10	11
K=0	104	105	5	11	134	135	5	11	11
K=0	129	133	5	12	91	89	5	12	11
K=0	79	87	5	13	118	117	5	13	11
K=0	9	16	5	14	118	114	5	14	11
K=0	134	135	5	15	82	62	5	15	11
K=0	76	91	5	16	71	72	5	16	11
K=0	10	16	5	17	64	55	5	17	11
K=0	118	109	5	18	49	49	5	18	11
K=0	93	95	5	19	123	123	5	19	11
K=0	102	105	5	20	115	123	5	20	11
K=0	11	16	5	21	45	55	5	21	11
K=0	56	52	5	22	40	40	5	22	11
K=0	269	270	5	23	45	41	5	23	11
K=0	72	66	5	24	36	20	5	24	11
K=0	125	127	5	25	57	57	5	25	11
K=0	62	59	5	26	70	69	5	26	11
K=0	72	80	5	27	58	50	5	27	11
K=0	13	16	5	28	47	37	5	28	11
K=0	80	79	5	29	44	30	5	29	11
K=0	50	55	5	30	63	50	5	30	11
K=0	41	27	5	31	65	50	5	31	11
K=0	14	16	5	32	101	105	5	32	11
K=0	112	118	5	33	101	102	5	33	11
K=0	53	35	5	34	107	104	5	34	11
K=0	119	120	5	35	51	58	5	35	11
K=0	64	64	5	36	91	96	5	36	11
K=0	67	68	5	37	112	111	5	37	11
K=0	114	118	5	38	112	111	5	38	11

Columns give values of H, 10 Fobs, 10 Fcalc, 10 Sigma(Fobs)									
-1	150	148	4	-7	50	48	5	-7	82
-7	8	12	5	-6	106	110	5	-6	106
-4	110	100	5	-5	56	56	5	-5	110
-3	64	62	5	-4	102	106	5	-4	102
-2	154	153	5	-3	186	181	5	-3	154
-1	9	12	5	-2	173	174	5	-2	9
K=0	194	102	5	-1	123	125	5	-1	194
K=0	41	44	5	0	123	125	5	0	41
K=0	10	12	5	1	123	125	5	1	10
K=0	11	12	5	2	123	125	5	2	11
K=0	11	12	5	3	123	125	5	3	11
K=0	11	12	5	4	123	125	5	4	11
K=0	11	12	5	5	123	125	5	5	11
K=0	11	12	5	6	123	125	5	6	11
K=0	11	12	5	7	123	125	5	7	11
K=0	11	12	5	8	123	125	5	8	11
K=0	11	12	5	9	123	125	5	9	11
K=0	11	12	5	10	123	125	5	10	11
K=0	11	12	5	11	123	125	5	11	11
K=0	11	12	5	12	123	125	5	12	11
K=0	11	12	5	13	123	125	5	13	11
K=0	11	12	5	14	123	125	5	14	11
K=0	11	12	5	15	123	125	5	15	11
K=0	11	12	5	16	123	125	5	16	11
K=0	11	12	5	17	123	125	5	17	11
K=0	11	12	5	18	123	125	5	18	11
K=0	11	12	5	19	123	125	5	19	11
K=0	11	12	5	20	123	125	5	20	11
K=0	11	12	5	21	123	125	5	21	11
K=0	11	12	5	22	123	125	5	22	11
K=0	11	12	5	23	123	125	5	23	11
K=0	11	12	5	24	123	125	5	24	11
K=0	11	12	5	25	123	125	5	25	11
K=0	11	12	5	26	123	125	5	26	11
K=0	11	12	5	27	123	125	5	27	11
K=0	11	12	5	28	123	125	5	28	11
K=0	11	12	5	29	123	125	5	29	11
K=0	11	12	5	30	123	125	5	30	11
K=0	11	12	5	31	123	125	5	31	11
K=0	11	12	5	32	123	125	5	32	11
K=0	11	12	5	33	123	125	5	33	11
K=0	11	12	5	34	123	125	5	34	11
K=0	11	12	5	35	123	125	5	35	11
K=0	11	12	5	36	123	125	5	36	11
K=0	11	12	5	37	123	125	5	37	11
K=0	11	12	5	38	123	125	5	38	11
K=0	11	12	5	39	123	125	5	39	11
K=0	11	12	5	40	123	125	5	40	11
K=0	11	12	5	41	123	125	5	41	11
K=0	11	12	5	42	123	125	5	42	11
K=0	11	12	5	43	123	125	5	43	11
K=0	11	12	5	44	123	125	5	44	11
K=0	11	12	5	45	123	125	5	45	11
K=0	11	12	5	46	123	125	5	46	11
K=0	11	12	5	47	123	125	5	47	11
K=0	11	12	5	48	123	125	5	48	11
K=0	11	12	5	49	123	125	5	49	11
K=0	11	12	5	50	123	125	5	50	11
K=0	11	12	5	51	123	125	5	51	11
K=0	11	12	5	52	123	125	5	52	11
K=0	11	12	5	53	123	125	5	53	11
K=0	11	12	5	54	123	125	5	54	11
K=0	11	12	5	55	123	125	5	55	11
K=0	11	12	5	56	123	125	5	56	11
K=0	11	12	5	57	123	125	5	57	11
K=0	11	12	5	58	123	125	5	58	11
K=0	11	12	5	59	123	125	5	59	11
K=0	11	12	5	60	123	125	5	60	11
K=0	11	12	5	61	123	125	5	61	11
K=0	11	12	5	62	123	125	5	62	11
K=0	11	12	5	63	123	125	5	63	11
K=0	11	12	5	64	123	125	5	64	11
K=0	11	12	5	65	123	125	5	65	11
K=0	11	12	5	66	123	125	5	66	11
K=0	11	12	5	67	123	125	5	67	11
K=0	11	12	5	68	123	125	5	68	11
K=0	11	12	5	69	123	125	5	69	11
K=0	11	12	5	70	123	125	5	70	11
K=0	11	12	5	71	123	125	5	71	11
K=0	11	12	5	72	123	125	5	72	11
K=0	11	12	5	73	123	125	5	73	11
K=0	11	12	5	74	123	125	5	74	11
K=0	11	12	5	75	123	125	5	75	11
K=0	11	12	5	76	123	125	5	76	11
K=0	11	12	5	77	123	125	5	77	11
K=0	11	12	5	78	123	125	5	78	11
K=0	11	12	5	79	123	125	5	79	11
K=0	11	12	5	80	123	125	5	80	11
K=0	11	12	5	81	123	125	5	81	11
K=0	11	12	5	82	123	125	5	82	11
K=0	11	12	5	83	123	125	5	83	11
K=0	11	12	5	84	123	125	5	84	11
K=0	11	12	5	85	123	125	5	85	11
K=0	11	12	5	86	123	125	5	86	11
K=0	11	12	5	87	123	125	5	87	11
K=0	11	12	5	88	123	125	5	88	11
K=0	11	12	5	89	123	125	5	89	11
K=0	11	12	5	90	123	125	5	90	11
K=0	11	12	5	91	123	125	5	91	11
K=0	11	12	5	92	123	125	5	92	11
K=0	11	12	5	93	123	125	5	93	11
K=0	11	12	5	94	123	125	5	94	11
K=0	11	12	5	95	123	125	5	95	11
K=0	11	12	5	96	123	125	5	96	11
K=0	11	12	5	97	123	125	5	97	11
K=0	11	12	5	98	123	125	5	98	11
K=0	11	12	5	99	123	125	5	99	11
K=0	11	12	5	100	123	125	5	100	11

FATORES DE ESTRUTURA OBSERVADOS - ESMERALDA

Columns give values of H, 10 Fobs, 10 Fcalc & 10 Sigma(Fobs)

-1	59	61	5
K=	9	21	
-4	95	95	4
K=	10	21	
-3	164	168	4
K=	0	22	
0	171	174	6
K=	2	22	
-1	108	112	5
K=	3	22	
-1	87	86	4
K=	0	42	
-2	46	42	5
K=	4	23	
-1	77	81	6
K=	0	51	
-1	44	53	6
K=	5	23	
0	45	26	6
K=	6	22	
-3	103	117	5
K=	10	89	
-2	86	89	4
K=	7	71	
-1	70	71	4
K=	11	113	
0	77	22	4
K=	8	43	
0	44	43	5
K=	104	103	
-4	3	23	5
K=	4	40	
-1	40	40	5
K=	4	23	
-1	84	82	4
K=	5	23	
-1	80	90	4

Page 8

FATORES DE ESTRUTURA NAO OBSERVADOS - ESMERALDA

Columns give values of H, 10 Fobs, 10 Fcalc & 10 Sigma(Fobs)

K=	8	0		-2	24	1	9	K=	30	26	7	K=	17	4	
-4	10	8	11	K=	19	1	9	-11	23	21	8	-1	30	2	8
K=	11	0		-7	33	128	7	K=	28	1	8	-1	36	3	8
-2	23	28	7	-6	20	12	11	K=	31	9	7	-1	37	3	9
K=	13	0		K=	20	1	8	K=	10	5	5	K=	18	1	9
-4	22	25	8	-6	29	1	9	K=	11	7	7	K=	30	1	9
K=	14	0		-5	29	1	9	K=	12	6	6	K=	19	1	9
-1	26	27	8	K=	21	1	9	K=	13	7	7	K=	30	1	9
K=	15	0		-8	39	1	9	K=	14	8	8	K=	20	1	9
-2	22	28	8	-6	39	1	9	K=	15	9	9	K=	30	1	9
K=	16	0		-6	39	1	9	K=	16	10	10	K=	30	1	9
-1	29	31	8	-8	39	1	9	K=	17	11	11	K=	20	1	9
K=	17	0		-8	39	1	9	K=	18	12	12	K=	30	1	9
-1	27	32	9	-4	39	1	9	K=	19	13	13	K=	20	1	9
K=	19	0		-4	39	1	9	K=	20	14	14	K=	30	1	9
-2	23	32	10	-11	39	1	9	K=	21	15	15	K=	20	1	9
K=	20	0		-10	39	1	9	K=	22	16	16	K=	20	1	9
-10	29	27	13	-1	39	1	9	K=	23	17	17	K=	20	1	9
K=	21	0		-1	39	1	9	K=	24	18	18	K=	20	1	9
-1	29	27	13	-1	39	1	9	K=	25	19	19	K=	20	1	9
K=	22	0		-1	39	1	9	K=	26	20	20	K=	20	1	9
-10	29	27	13	-1	39	1	9	K=	27	21	21	K=	20	1	9
K=	23	0		-1	39	1	9	K=	28	22	22	K=	20	1	9
-1	29	27	13	-1	39	1	9	K=	29	23	23	K=	20	1	9
K=	24	0		-1	39	1	9	K=	30	24	24	K=	20	1	9
-1	29	27	13	-1	39	1	9	K=	31	25	25	K=	20	1	9
K=	25	0		-1	39	1	9	K=	32	26	26	K=	20	1	9
-1	29	27	13	-1	39	1	9	K=	33	27	27	K=	20	1	9
K=	26	0		-1	39	1	9	K=	34	28	28	K=	20	1	9
-1	29	27	13	-1	39	1	9	K=	35	29	29	K=	20	1	9
K=	27	0		-1	39	1	9	K=	36	30	30	K=	20	1	9
-1	29	27	13	-1	39	1	9	K=	37	31	31	K=	20	1	9
K=	28	0		-1	39	1	9	K=	38	32	32	K=	20	1	9
-1	29	27	13	-1	39	1	9	K=	39	33	33	K=	20	1	9
K=	29	0		-1	39	1	9	K=	40	34	34	K=	20	1	9
-1	29	27	13	-1	39	1	9	K=	41	35	35	K=	20	1	9
K=	30	0		-1	39	1	9	K=	42	36	36	K=	20	1	9
-1	29	27	13	-1	39	1	9	K=	43	37	37	K=	20	1	9
K=	31	0		-1	39	1	9	K=	44	38	38	K=	20	1	9
-1	29	27	13	-1	39	1	9	K=	45	39	39	K=	20	1	9
K=	32	0		-1	39	1	9	K=	46	40	40	K=	20	1	9
-1	29	27	13	-1	39	1	9	K=	47	41	41	K=	20	1	9
K=	33	0		-1	39	1	9	K=	48	42	42	K=	20	1	9
-1	29	27	13	-1	39	1	9	K=	49	43	43	K=	20	1	9
K=	34	0		-1	39	1	9	K=	50	44	44	K=	20	1	9
-1	29	27	13	-1	39	1	9	K=	51	45	45	K=	20	1	9
K=	35	0		-1	39	1	9	K=	52	46	46	K=	20	1	9
-1	29	27	13	-1	39	1	9	K=	53	47	47	K=	20	1	9
K=	36	0		-1	39	1	9	K=	54	48	48	K=	20	1	9
-1	29	27	13	-1	39	1	9	K=	55	49	49	K=	20	1	9
K=	37	0		-1	39	1	9	K=	56	50	50	K=	20	1	9
-1	29	27	13	-1	39	1	9	K=	57	51	51	K=	20	1	9
K=	38	0		-1	39	1	9	K=	58	52	52	K=	20	1	9
-1	29	27	13	-1	39	1	9	K=	59	53	53	K=	20	1	9
K=	39	0		-1	39	1	9	K=	60	54	54	K=	20	1	9
-1	29	27	13	-1	39	1	9	K=	61	55	55	K=	20	1	9
K=	40	0		-1	39	1	9	K=	62	56	56	K=	20	1	9
-1	29	27	13	-1	39	1	9	K=	63	57	57	K=	20	1	9
K=	41	0		-1	39	1	9	K=	64	58	58	K=	20	1	9
-1	29	27	13	-1	39	1	9	K=	65	59	59	K=	20	1	9
K=	42	0		-1	39	1	9	K=	66	60	60	K=	20	1	9
-1	29	27	13	-1	39	1	9	K=	67	61	61	K=	20	1	9
K=	43	0		-1	39	1	9	K=	68	62	62	K=	20	1	9
-1	29	27	13	-1	39	1	9	K=	69	63	63	K=	20	1	9
K=	44	0		-1	39	1	9	K=	70	64	64	K=	20	1	9
-1	29	27	13	-1	39	1	9	K=	71	65	65	K=	20	1	9
K=	45	0		-1	39	1	9	K=	72	66	66	K=	20	1	9
-1	29	27	13	-1	39	1	9	K=	73	67	67	K=	20	1	9
K=	46	0		-1	39	1	9	K=	74	68	68	K=	20	1	9
-1	29	27	13	-1	39	1	9	K=	75	69	69	K=	20	1	9
K=	47	0		-1	39	1	9	K=	76	70	70	K=	20	1	9
-1	29	27	13	-1	39	1	9	K=	77	71	71	K=	20	1	9
K=	48	0		-1	39	1	9	K=	78	72	72	K=	20	1	9
-1	29	27	13	-1	39	1	9	K=	79	73	73	K=	20	1	9
K=	49	0		-1	39	1	9	K=	80	74	74	K=	20	1	9
-1	29	27	13	-1	39	1	9	K=	81	75	75	K=	20	1	9
K=	50	0		-1	39	1	9	K=	82	76	76	K=	20	1	9
-1	29	27	13	-1	39	1	9	K=	83	77	77	K=	20	1	9
K=	51	0		-1	39	1	9	K=	84	78	78	K=	20	1	9
-1	29	27	13	-1	39	1	9	K=	85	79	79	K=	20	1	9
K=	52	0		-1	39	1	9	K=	86	80	80	K=	20	1	9
-1	29	27	13	-1	39	1	9	K=	87	81	81	K=	20	1	9
K=	53	0		-1	39	1	9	K=	88	82	82	K=	20	1	9
-1	29	27	13	-1	39	1	9	K=	89	83	83	K=	20	1	9
K=	54	0		-1	39	1	9	K=	90	84	84	K=	20	1	9
-1	29	27	13	-1	39	1	9	K=	91	85	85	K=	20	1	9
K=	55	0		-1	39	1	9	K=	92	86	86	K=	20	1	9
-1	29	27	13	-1	39	1	9	K=	93	87	87	K=	20	1	9
K=	56	0		-1	39	1	9	K=	94	88	88	K=	20	1	9
-1	29	27	13	-1	39	1	9	K=	95	89	89	K=	20	1	9
K=	57	0		-1	39	1	9	K=	96	90	90	K=	20	1	9
-1	29	27	13	-1	39	1	9	K=	97	91	91	K=	20	1	9
K=	58	0		-1	39	1	9	K=	98	92	92	K=	20	1	9
-1	29	27	13	-1	39	1	9	K=	99	93	93	K=	20	1	9
K=	59	0		-1	39	1	9	K=	100	94	94	K=	20	1	9
-1	29	27	13	-1	39	1	9	K=	101	95	95	K=	20	1	9
K=	60	0		-1	39	1	9	K=	102	96	96	K=	20	1	9
-1	29	27	13	-1	39	1	9	K=	103	97	97	K=	20	1	9
K=	61	0		-1	39	1	9	K=	104	98	98	K=	20	1	9
-1	29	27	13	-1	39	1	9	K=	105	99	99	K=	20	1	9
K=	62	0		-1	39	1	9	K=	106	100	100	K=	20	1	9
-1	29	27	13	-1	39	1	9	K=	107	101	101	K=	20	1	9
K=	63	0		-1	39	1	9</								

Columns give values of H				10 Fobs	10 Fcalc	10 Sime(Fobs)													
-6	11	21	13	K=	16	9	7	13	14	11	10	20	L=	8	3	K=	12	L=	10
-5	34	27	7	-7	9	13	14	11	10	20	L=	8	3	K=	12	L=	10		
-4	22	10	5	-4	18	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	-5	23	15	9
-3	23	19	5	-3	14	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	-4	22	40	6
-2	11	5	15	10	17	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	-3	35	20	6
-1	5	14	6	9	7	32	22	8	8	8	8	8	8	8	8	-2	32	22	10
0	10	L=	6	30	8	38	38	20	7	7	7	7	7	7	7	-1	23	22	10
1	12	L=	6	6	8	36	11	7	7	7	7	7	7	7	7	0	14	L=	10
2	13	L=	6	27	9	18	11	14	14	14	14	14	14	14	14	-1	21	7	10
3	16	L=	6	33	7	22	11	5	10	10	10	10	10	10	10	-2	39	43	7
4	14	L=	6	1	11	27	1	8	8	8	8	8	8	8	8	-3	30	33	8
5	15	L=	6	8	8	30	46	9	9	9	9	9	9	9	9	-4	39	35	9
6	26	L=	6	22	8	32	4	8	8	8	8	8	8	8	8	-5	30	15	9
7	28	L=	6	10	8	36	43	8	8	8	8	8	8	8	8	-6	24	39	11
8	31	L=	6	32	9	29	9	7	7	7	7	7	7	7	7	-7	29	6	6
9	16	L=	6	9	10	25	10	1	11	11	11	11	11	11	11	-8	41	42	7
10	30	L=	6	7	10	30	32	7	8	8	8	8	8	8	8	-9	26	16	9
11	30	L=	6	39	8	25	27	8	8	8	8	8	8	8	8	-10	17	L=	10
12	33	L=	6	44	7	18	18	9	9	9	9	9	9	9	9	-11	30	10	9
13	17	L=	6	49	7	21	24	28	9	9	9	9	9	9	9	-12	21	15	10
14	39	L=	6	25	8	22	22	7	7	7	7	7	7	7	7	-13	15	6	10
15	35	L=	6	9	7	32	37	7	7	7	7	7	7	7	7	-14	14	5	12
16	33	L=	6	27	9	18	11	14	14	14	14	14	14	14	14	-15	15	26	11
17	30	L=	6	19	9	22	22	7	7	7	7	7	7	7	7	-16	21	7	7
18	30	L=	6	27	9	32	37	7	7	7	7	7	7	7	7	-17	31	L=	10
19	28	L=	6	13	9	18	18	9	9	9	9	9	9	9	9	-18	24	28	8
20	26	L=	6	19	9	24	32	8	8	8	8	8	8	8	8	-19	26	8	8
21	32	L=	6	35	8	11	16	14	10	10	10	10	10	10	10	-20	6	L=	11
22	31	L=	6	2	10	32	20	6	7	7	7	7	7	7	7	-21	28	17	7
23	23	L=	6	16	11	27	6	7	7	7	7	7	7	7	7	-22	9	L=	11
24	19	L=	6	10	11	27	6	7	7	7	7	7	7	7	7	-23	28	17	7
25	23	L=	6	24	10	15	5	11	11	11	11	11	11	11	11	-24	9	L=	11
26	24	L=	6	7	10	35	32	8	9	9	9	9	9	9	9	-25	28	17	7
27	20	L=	6	3	9	14	14	10	10	10	10	10	10	10	10	-26	24	24	9
28	17	L=	6	8	12	41	19	4	13	13	13	13	13	13	13	-27	33	25	7
29	27	L=	6	16	3	19	19	12	8	8	8	8	8	8	8	-28	33	25	7
30	29	L=	6	3	7	30	30	12	7	7	7	7	7	7	7	-29	33	25	7
31	21	L=	6	4	10	15	12	7	8	8	8	8	8	8	8	-30	13	L=	11
32	24	L=	6	10	18	33	12	7	8	8	8	8	8	8	8	-31	13	L=	11
33	23	L=	6	7	11	10	14	14	14	14	14	14	14	14	14	-32	10	11	14
34	31	L=	6	9	6	23	18	10	9	9	9	9	9	9	9	-33	14	11	12
35	10	L=	6	25	6	31	17	9	9	9	9	9	9	9	9	-34	14	11	12
36	22	L=	6	33	3	33	29	8	8	8	8	8	8	8	8	-35	33	25	7
37	8	L=	6	10	8	33	29	8	8	8	8	8	8	8	8	-36	33	25	7
38	14	L=	6	7	10	39	42	11	9	9	9	9	9	9	9	-37	15	L=	11
39	12	L=	6	30	7	24	22	9	9	9	9	9	9	9	9	-38	38	41	7
40	13	L=	6	7	10	18	13	11	11	11	11	11	11	11	11	-39	31	44	8
41	16	L=	6	15	10	33	16	11	11	11	11	11	11	11	11	-40	16	L=	11
42	22	L=	6	22	9	24	33	11	11	11	11	11	11	11	11	-41	32	15	7
43	19	L=	6	2	9	19	13	11	11	11	11	11	11	11	11	-42	28	7	8
44	14	L=	6	7	10	40	44	7	7	7	7	7	7	7	7	-43	17	L=	11
45	32	L=	6	25	8	34	40	12	8	8	8	8	8	8	8	-44	27	18	9
46	16	L=	6	26	11	16	21	12	9	9	9	9	9	9	9	-45	26	24	9
47	15	L=	6	7	10	24	16	8	8	8	8	8	8	8	8	-46	37	9	10
48	35	L=	6	17	4	25	3	8	8	8	8	8	8	8	8	-47	18	L=	11
49	11	L=	6	10	11	18	13	11	11	11	11	11	11	11	11	-48	22	4	10

Columns	Five values of H	10 Fobs	10 Fcalc	10 Sigs(Fobs)
1	19	17	14	10
2	19	17	14	10
3	20	17	14	10
4	20	17	14	10
5	20	17	14	10
6	20	17	14	10
7	20	17	14	10
8	20	17	14	10
9	20	17	14	10
10	20	17	14	10
11	20	17	14	10
12	20	17	14	10
13	20	17	14	10
14	20	17	14	10
15	20	17	14	10
16	20	17	14	10
17	20	17	14	10
18	20	17	14	10
19	20	17	14	10
20	20	17	14	10
21	20	17	14	10
22	20	17	14	10
23	20	17	14	10
24	20	17	14	10
25	20	17	14	10
26	20	17	14	10
27	20	17	14	10
28	20	17	14	10
29	20	17	14	10
30	20	17	14	10
31	20	17	14	10
32	20	17	14	10
33	20	17	14	10
34	20	17	14	10
35	20	17	14	10
36	20	17	14	10
37	20	17	14	10
38	20	17	14	10
39	20	17	14	10
40	20	17	14	10
41	20	17	14	10
42	20	17	14	10
43	20	17	14	10
44	20	17	14	10
45	20	17	14	10
46	20	17	14	10
47	20	17	14	10
48	20	17	14	10
49	20	17	14	10
50	20	17	14	10
51	20	17	14	10
52	20	17	14	10
53	20	17	14	10
54	20	17	14	10
55	20	17	14	10
56	20	17	14	10
57	20	17	14	10
58	20	17	14	10
59	20	17	14	10
60	20	17	14	10
61	20	17	14	10
62	20	17	14	10
63	20	17	14	10
64	20	17	14	10
65	20	17	14	10
66	20	17	14	10
67	20	17	14	10
68	20	17	14	10
69	20	17	14	10
70	20	17	14	10
71	20	17	14	10
72	20	17	14	10
73	20	17	14	10
74	20	17	14	10
75	20	17	14	10
76	20	17	14	10
77	20	17	14	10
78	20	17	14	10
79	20	17	14	10
80	20	17	14	10
81	20	17	14	10
82	20	17	14	10
83	20	17	14	10
84	20	17	14	10
85	20	17	14	10
86	20	17	14	10
87	20	17	14	10
88	20	17	14	10
89	20	17	14	10
90	20	17	14	10
91	20	17	14	10
92	20	17	14	10
93	20	17	14	10
94	20	17	14	10
95	20	17	14	10
96	20	17	14	10
97	20	17	14	10
98	20	17	14	10
99	20	17	14	10
100	20	17	14	10

FATORES DE ESTRUTURA NAO OBSERVADOS - ESMERALDA

Pase 12

Columns give values of H , 10 Fobs, 10 Fcalc & 10 Sigma(Fobs)

K=	9	L=	18	0	23	15	8
-3	13	6	13	K=	10	L=	20
-2	25	4	9	0	11	15	12
-1	15	20	12	K=	11	L=	20
K=	10	L=	18	-4	24	21	8
-1	39	41	8	-2	29	4	7
K=	11	L=	18	K=	12	L=	20
-2	34	35	8	-3	27	24	7
K=	12	L=	18	K=	4	L=	21
-5	22	12	10	-1	27	22	9
-4	16	12	10	K=	5	L=	21
-3	23	16	9	-2	29	4	8
-2	30	3	7	K=	6	L=	21
-1	18	14	10	-2	28	9	8
K=	13	L=	18	K=	7	L=	21
-3	24	17	8	-1	33	17	7
K=	14	L=	18	K=	8	L=	21
-4	18	10	9	-3	25	18	8
-3	25	23	7	-2	22	6	8
K=	15	L=	18	K=	9	L=	21
-6	21	21	8	-3	35	30	7
-5	28	10	6	-2	27	21	7
K=	6	L=	19	-1	16	11	10
-2	20	16	11	K=	10	L=	21
-1	26	4	9	-4	21	7	8
K=	7	L=	19	-2	22	15	9
-3	40	53	7	K=	1	L=	22
-1	30	1	8	0	14	12	15
K=	8	L=	19	K=	2	L=	22
-2	31	8	8	0	29	19	7
K=	9	L=	19	K=	5	L=	22
-3	13	26	13	-2	26	11	8
-2	37	31	8	-1	15	19	11
-1	28	23	8	K=	7	L=	22
K=	10	L=	19	-3	25	9	8
-4	34	5	7	-2	14	5	10
-2	28	16	7	-1	24	20	8
K=	11	L=	19	K=	8	L=	22
-5	17	3	10	K=	25	11	7
-4	21	29	10	K=	18	14	9
K=	12	L=	19	-2	5	23	7
-5	28	9	7	K=	31	40	7
-4	29	25	7				
-2	32	24	10				
-1	32	25	6				
K=	13	L=	19				
-6	27	5	7				
-5	28	18	7				
K=	14	L=	19				
-6	19	25	9				
K=	3	L=	20				
-1	34	38	8				
K=	4	L=	20				
-2	40	37	9				
-1	22	7	10				
K=	6	L=	20				
-1	23	11	9				
K=	7	L=	20				
-3	32	38	8				
0	27	37	9				
K=	8	L=	20				
-4	24	5	12				
-2	25	26	10				
K=	9	L=	20				
-4	36	29	7				
-2	35	40	7				

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA ROLFF, P.A.M. (1970). The geologic environment for emerald in Brazil. *Lapidary Journal*, 23, 1488-90, 1492-1502.
- BAKAKIN, V.V. e BELOV, N.V. (1962). Crystal Chemistry of Beryl. *Geokhimia*, 5, 420-433.
- BAKAKIN, V.V., RYLOV, G.M. e BELOV, N.V. (1967). Correlation between the Chemical Composition and unit cell parameters of beryls. *Dokl. Akad. Sci. USSR Earth Sci. Sect.* 173, 129-132.
- BANK, H. e PETSCH, E. (1982). Über ein neues Vorkommen von Smaragd bei Sta. Terezinha, Goyaz, Brasilien. *Z. Dt. Gemmol. Ges.* 31, 89-90.
- BARBOSA, O. e outros (1969). Geologia e Inventário dos recursos Minerais do Projeto Brasília. Petrópolis, DNPM/PROSPEC S/A, 225 p.
- BARROS, J.C. (1984). "Relato ao Diretor do DNPM/VI.Ds. com resultados parciais dos estudos das esmeraldas de Santa Terezinha de Goiás, desenvolvidas na Universidade de St. Andrews-Escócia". Goiânia, DNPM/VI.Ds.

BECKWITH, P.J. e TROUP, G.J. (1973). The optical and Infrared Absorption of V^{3+} in Beryl ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$). Phys. Stat.Sol. (a), 16, 181-186.

BLAK, A.R., ISOTANI, S. e WATANABE, S. (1982). Optical Absorption and Electron Spin Resonance in Blue and Green Natural Beryl. Phys. Chem. Minerals, 8, 161-166.

BRAGG, W.L. e WEST, J. (1926). The Structure of Beryl ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$). Proc. Roy. Soc. (London). A111, 691-714.

BROWN, I.D. e SHANNON, R.D. (1973). Empirical Bond-Strength-Bond-Length Curves for Oxides. Acta Cryst. A29, 266.

CALMBACH, W.F.V. (1938). Handbuch brasilianischer Edelsteine und ihrer Vorkommen. Rio de Janeiro: N. Medawar. 220 p.

CASSEDANNE, J.P. e SAUER, D.A. (1984). The Santa Terezinha de Goiás, emerald deposit. Gems e Gemmology, Spring, 20, 4-13.

COSTA, S.A.G. (1986). Correlação da Sequência encaixante das esmeraldas de Santa Terezinha de Goiás com os terrenos do tipo Greenstone Belt de Crixás e Topologia dos depósitos. Anais do XXXIV Congresso Brasileiro de Geologia, Goiânia, GO. Vol. 2.

COUTO, P.A. e ALMEIDA, J.T. (1982). Geologia e Mineralizações na Área do Garimpo de Carnaíba (BA). Anais do 32º Congresso Brasileiro de Geologia, Salvador, BA. Vol. 3, 850-861.

de LACERDA FILHO, J.V. e RIBEIRO FILHO, W. (1985). Geologia das Mineralizações de Esmeralda de Santa Terezinha de Goiás. 2º Simpósio de Geologia do Centro-Oeste. S.B.G., Goiânia, GO, Ata, 185-205. .

de SOUZA, M.S.P. e ZALÁN, P.V. (1977). Ocorrências de Cassiterita e Wolframita ao Sul da Serra Dourada (GO). Mineração e Metalurgia. 385, 4-9.

DRAGO, V.A. e outros (1981). Geologia da Folha S.D. 22, Goiás. In: Projeto RADAM BRASIL, Rio de Janeiro, Brasil MME., Secretaria Geral, V. 25, 27-300.

DVIR, M. e LOW, W. (1960). Paramagnetic Resonance and Optical Spectrum of Iron in Beryl. Phys. Rev. 119 (5), 1587-1591.

FEKLIČEV, V.G. (1963). Chemical composition of minerals of the Beryl Group, character of isomorphism, and position of principal isomorphous elements in the crystal structure. Geokhimiya, 4, 419.

FERRAZ, L.C. (1929). Compêndio dos Minerais do Brasil em Forma de Dicionário. Rio de Janeiro: Imprensa Nacional. 645 pp.

GEUSIC, J.E., PETER, M. e SCHULZ-DU BOIS, E.O. (1959). Paramagnetic Resonance Spectrum of Cr^{+++} in Emerald. Bell System Tech. J., 38, 291-196.

GIBBS, G.V., BRECK, D.W. e MEAGHER, E.P. (1968). Structural Refinement of Hydrous and Anhydrous Synthetic Beryl, $\text{Al}_2(\text{Be}_3\text{Si}_6)\text{O}_{18}$ and Emerald, $\text{Al}_{1,9}\text{Cr}_{0,1}(\text{Be}_3\text{Si}_6)\text{O}_{18}$. Lithos, 1, 175-185.

GOLDMAN, D.S., ROSSMAN, G.R. e PARKIN, K.M. (1978). Channel Constituents in Beryl. Phys. Chem. Minerals, 3, 225-235.

GONSALVES, A.D. (1949). As Pedras Preciosas na Economia Nacional. Gráfica Olímpica Ed., Rio de Janeiro, Brasil.

GRIFFON, J.C., KREMER, M.R. e MASI, A. (1967). Estudo Estrutural e Genético da Jazida de Esmeralda de Carnaíba (Bahia). An. Acad. Brasil. Ci., 39(1), 150-161.

GUBELIN, E.J. (1973). Internal World of Gemstones. Zurich; ABC Edition. 234 pp.

HANNI, H.A. e KEREZ, C.J. (1983). Neus von Smaragd-Vorkommen von Santa Terezinha de Goiás, GO, Brasilien. Z. Dt.Gemmol. Ges. 32(1), 50-58.

HAWTHORNE, F.C. e CERNY, P. (1977). The Alkali-metal Positions in Cs-Li Beryl. Canadian Mineralogist 15, 414-421.

HERZBERG, C. (1945). Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. (D. Van Nostrand, Inc., New York), pp.58, 171, 272, 280.

INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY, Vol. III (1968). Edited by C.H. MACGILLAVRY, G.D. RIECK and K. LONSDALE. The Kynoch Press, Birmingham, England.

INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY, Vol. II (1972). Edited by J.S. KASPER and K. LONSDALE. The Kynoch Press, Birmingham, England.

JCPDS (1983). Joint Committee on Powder Diffraction Standards X-Ray Powder Data File, Card nº 6-710, 13-558, 19-770, 20-534, Philadelphia: JCPDS Publications.

JOHNSON, C.K. (1965). Ortep: A fortran thermal ellipsoid plot program for crystal structure illustrations. Oak Ridge National Laboratory.

- JOHNSON, P.W. (1961). The Chivor Emerald Mine. Journal of Gemmology, 8, 126-152.
- LEINZ, V. e LEONARDOS, O.H. (1936). Notas sobre as esmeraldas da Fazenda das Lages, Itaberaí, GO, Brasil. Serviço de Fomento da Produção Mineral. Avulso 13 (Rio de Janeiro), 14 pp.
- LEINZ, V. e LEONARDOS, O.H. (1959). Notas sobre as esmeraldas da Fazenda das Lages, Itaberaí, GO, Gemologia, 16, 7-14.
- LIDDICOAT Jr, R.T. (1977). Handbook of Gem Identifications. California, Gemological Institute of America.
- LIDDICOAT Jr., R.T. (1983). New emeralds mines at Santa Terezinha de Goiás, Brasil. Proc. of the 19th International Gemmological Conference, Srilanka.
- MOROSIN, N.B. (1972). Structure and Thermal Expansion of Beryl. Acta Cryst. B28, 1899-1903.
- OHKURA, H., HASHIMOTO, H., MORI, Y., CHIBA, Y. e ISOTANI, S. (1987). The Luminescence and ESR of a Synthetic Emerald and the Natural ones Mined from Santa Terezinha in Brazil. Jap. J. Applied Physics, 26(9), 1422-1428.

PAULING, L. (1929). The Principles Determining the Structure of Complex Ionic Crystals. J. Amer. Chem. Soc., 51, 1010.

POGUE, J.E. (1916). The emerald deposits of Muzo, Colômbia. Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers 55, 910-934.

RIBEIRO, A.C. e SÁ, W.L. (1983). Garimpos de Esmeraldas de Santa Terezinha de Goiás, GO. In: Garimpos do Brasil, Brasília. DNPM, Avulso 5, 269-283.

RIBEIRO FILHO, W. (1978). Projeto Geologia da Região de Pilar-Mara Rosa. Relatório Final. Goiânia, DNPM/CPRM.

RIBEIRO FILHO, W. (1981). Reavaliação da Geologia de Pilar-Mara. I Simp. Geol. do Centro-Oeste, Soc. Bras. Geol., Núcleo Centro-Oeste, Ata, p. 281-99.

RIBEIRO FILHO, W. e de LACERDA FILHO, J.V. (1985). Geologia da Região de Santa Terezinha de Goiás. 2º Simpósio de Geologia do Centro-Oeste, S.B.G., Goiânia, GO, Ata, 174-184.

ROLLET, J.S. (1965). Matrix Inversion and Solutions of Equations. In: Computing Methods in Crystallography, edited by J.S. Rollet. Pergamon Press, Oxford, England.

SABÓIA, L.A. (1979). Os "Greenstone Belts" de Crixás e Goiás, GO. Soc. Bras. Geol.. Núcleo Centro-Oeste, Bol. Inf. 9: 43-72.

SAMOILOVICH, M.I., TSINOBER, L.I. e DUNIN-BARKOVSKII, R.L. (1971). Nature of the Coloring in iron-containing Beryl. Sov. Phys. Crystallogr., 16(1), 147-150.

SAUER, D.A. (1982). Emerald from Brazil. International Gemological Symposium Proceedings. Gemological Institute of America, Santa Monica, CA.

SCHWARZ, D. (1986). Classificação Genética das Ocorrências de Esmeralda. Anais do XXXIV Congresso Brasileiro de Geologia, Goiânia, GO. Vol. 4, 1854-1862.

SCHWARZ, D. e MENDES, J.C. (1985). Comunicação pessoal.

SHELDRICK, G.M. (1976). SHELX-76. Program for Crystal Structure Determination. University of Cambridge, England.

SINKANKAS, J. (1981). Emerald and Other Beryls. Chilton Book Company Radnor, Pennsylvania, pp. 190-191.

SOUZA, J.O. e LEÃO NETO, R. (1983). Mapeamento Geológico na
Área do Garimpo de Santa Terezinha de Goiás. MME/DNPM/
CPRM, Goiânia, GO.

VAN EEDEN, O.R. e outros (1939). The mineral deposits of
the Murchison range, east of Leysdorp. Memoirs of the Geo-
logical Survey, Union of South Africa (Pretória), 36.163pp.

VORMA, A., SAHAMA, Th. G. e HAAPALA, I. (1965). Alkali posi-
tion in the beryl structure. C.R. Soc. Geol. Fin. 37, 119-
129.

YVON, K., JEITSCHKO, W. e PARTHE, E. (1983). Intensity Calcu-
lation for Powder Diffraction Patterns. University of
Pennsylvania, Philadelphia, USA.

WAHLSTROM, E.E. (1969). Cristalografia Óptica, 3ª Ed.. Ao Li-
vro Técnico S.A. e EDUSP.

WEBSTER, F.G.A.R. (1975). Gems. 3ª Ed. London: Butterworths.
pp. 83-105.

WICKERSHEM, K.A. e BUCHANAN, R.A. (1959). The Near Infrared
Spectrum of Beryl. Am. Mineralogist, 44, 440-445.

WOOD, D.L. (1965). Absorption, Fluorescence, and Zeeman Effect in Emerald. J. Chem. Phys. 42(10), 3404-3410.

WOOD, D.L., FERGUSON, J., KNOX, K. e DILLON, J.F. Jr.
(1963). Crystal-Field Spectra of $d^{3,7}$ Ions. III. Spectrum of Cr^{3+} in Various Octahedral Crystal Fields. J. Chem. Phys. 39, 890.

WOOD, D.L. e NASSAU, K. (1967). Infrared Spectra of Foreign Molecules in Beryl. J. Chem. Phys. 47(7), 2220-2228.

WOOD, D.L. e NASSAU, K. (1968). The Characterization of Beryl and Emerald by Visible and Infrared Absorption Spectroscopy. Am. Mineralogist, 53, 777-800.