



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO DO QUARTZO VERDE DE ORIGEM HIDROTERMAL TRATADO COM  
RADIAÇÃO GAMA**

**CYRO TEITI ENOKIHARA**

**Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Doutor em Ciências na Área de Tecnologia  
Nuclear - Aplicações**

**Orientador:  
Prof. Dr. Paulo Roberto Rela**

**São Paulo  
2013**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Autarquia associada à Universidade de São Paulo**

**ESTUDO DO QUARTZO VERDE DE ORIGEM HIDROTHERMAL TRATADO COM  
RADIAÇÃO GAMA**

**CYRO TEITI ENOKIHARA**

**Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Doutor em Ciências na Área de Tecnologia  
Nuclear - Aplicações**

**Orientador:  
Prof. Dr. Paulo Roberto Rela**

**Versão Corrigida**  
**Versão Original disponível no IPEN**

**São Paulo**  
**2013**

*À Deus, por tudo.*

*Aos meus filhos, Gisella e Guilherme,  
a razão dos meus objetivos.*

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Dr. Paulo Roberto Rela pela confiança, apoio, orientação e amizade dispensadas durante o transcorrer deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Rainer Alloys Schultz-Güttler, do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, pela amizade, compreensão, enorme paciência, pelo incansável e constante auxílio e apoio, e principalmente pelos ensinamentos e orientação, prestados durante todo o desenvolvimento do trabalho, e que foram fundamentais para a elaboração e conclusão da tese. Agradeço, também, pelas excelentes fotos cedidas para ilustrar o trabalho.

Ao Centro de Tecnologia das Radiações – CTR, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, nas pessoas da Dra. Margarida M. Hamada e do Dr. Wilson A. P. Calvo, gerente e gerente adjunto, respectivamente, do CTR, pelo constante apoio, colaboração, incentivo e auxílio recebido.

Ao Dr. Nelson M. Omi do CTR pela amizade e apoio constante e colaboração durante o decorrer do trabalho.

Ao Dr. Fabio Eduardo da Costa do CTR pelo apoio, incentivo e sugestões.

Ao Laboratório Gemológico e ao Laboratório de Preparação de Amostras do Instituto de Geociências da USP, pela realização das análises e confecção das amostras de quartzo.

Ao Dr. Pablo A.V. Salvador e aos técnicos Paulo de S. Santos, José A. Nunes e Manoel E. da Silva, do Irradiador Multipropósito do CTR, pela colaboração e valiosa ajuda na irradiação das amostras.

Ao MSc. Hiroshi Oikawa, ao técnico Manoel N. Mori e à Dra. Celina L. Duarte do Laboratório de Caracterização de Compostos Orgânicos do CTR, pela colaboração, execução das análises e disponibilidade dos equipamentos do laboratório.

À Dra. Luci D. B. Machado do Laboratório de Cura por Radiação UV/EB do CTR, pelo constante apoio, colaboração e por disponibilizar o laboratório e equipamentos.

À MSc. Célia M. Napolitano e ao técnico Salomão A. de Medeiros do Laboratório de Dosimetria em Processos de Irradiação do CTR, pela realização das análises e uso do equipamento de espectroscopia.

Aos engenheiros Elizabeth S. R. Somessari, Carlos G. da Silveira e MsC. Samir L. Somessari do Laboratório de Fontes Intensas de Radiação do CTR, pela colaboração e auxílio na irradiação das amostras no Irradiador *Gammacell*

À Dra. Maria C. C. Pereira do Laboratório de Desenvolvimento e Crescimento de Cristais do CTR e ao técnico Vagner Fernandes pelo auxílio, apoio e por disponibilizar o laboratório e a oficina mecânica.

Ao Dr. Jair Mengatti, à Dra. Neuza T.O. Fukumori e à técnica Ideli M. de Oliveira, da Diretoria de Radiofarmácia do IPEN, pelo apoio e pela realização das análises de espectroscopia de infravermelho.

À Dra. Vera A. Maihara do Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica, ao Centro de Química e Meio Ambiente ambos do IPEN e ao MSc. Gilberto H. Marcondes do Centro de Combustível Nuclear do Instituto, pela execução das análises químicas e de microscopia eletrônica.

Ao amigo Wdison Murta da empresa Murta Gems Com. de Pedras Preciosas (MG) e às empresas Stoll Pedras Preciosas do Brasil (RS) e Legep Mineração Ltda (SP) pela doação das amostras de quartzo.

Aos colegas Claudia R. Nolla e Marcos C. da Silva do CTR pelo apoio, auxílio e incentivos recebidos.

Às secretárias Ana Cláudia M. Feher, Sueli Z. F. Perillo e Ana Paula M. Bertoni, da Comissão de Pós Graduação do IPEN-CNEN/SP, pela paciência e informações.

# ESTUDO DO QUARTZO VERDE DE ORIGEM HIDROTERMAL TRATADO COM RADIAÇÃO GAMA

Cyro Teiti Enokihara

## RESUMO

Uma variedade específica de quartzo de cor verde, seja natural ou induzida pela radiação é muito rara. Trata-se de um mecanismo de formação de cor completamente diferente daqueles conhecidos e amplamente discutidos na literatura, que são responsáveis pela formação do quartzo fumê, do citrino e da ametista, incluindo a prasiolita produzida pelo aquecimento da ametista de Montezuma (MG). Somente duas ocorrências, conhecidas até o momento, tem o quartzo incolor, uma no pequeno distrito em *Thunder Bay Amethyst Mine*, no Canadá e a outra na Bacia do Paraná ( Brasil ) , ao longo de uma faixa de 600 km, com ocorrências dispersas de geodos, que se estende da região de Quaraí (RS) até a localidade de Uberlândia (MG). Estas duas ocorrências foram formadas sob fortes atividades hidrotermais, a de *Thunder Bay* é devido ao tectonismo e a da Bacia do Paraná está relacionada às atividades da água meteórica e hidrotermal do Aquífero Guarani. Estes cristais de quartzo hidrotermal apresentam um histórico de crescimento muito rápido, permitindo a formação dos defeitos de crescimento como as geminações, o crescimento em mosaico, as formações com pequenos ângulos inclinados e as estrias que facilitam a absorção da água na forma de água molecular, silanol (Si-OH), hidroxila (OH) e como micro inclusões. Este tipo de quartzo pode ser considerado como “quartzo hidratado” (*wet quartz*) semelhante ao quartzo sintético. O teor em água, com até 3200 ppm em massa, é superior à concentração das impurezas estruturais como o Fe, Al e Li. Não existe uma correlação entre o conteúdo da água e a quantidade de impurezas, como ocorre em outras variedades de cor do quartzo. No quartzo hidrotermal de geodos são formados complexos de silanol que quando são irradiados geram os centros de cor NBOHC (Centro de cor do oxigênio com elétron desemparelhado que não participa da ligação) que apresenta absorção no intervalo de 590 nm a 620 nm e formando uma janela de transmissão a 550 nm aproximadamente, responsável

pela cor verde. Várias técnicas de análises químicas e de espectroscopia foram empregadas para caracterizar estas amostras de quartzo verde. A determinação do teor de água por meio dos espectros de infravermelho FTIR mostraram menos água (até 2300 ppm em massa), em comparação com os resultados das análises de aquecimento (3200 ppm) decorrente provavelmente, ao complexo silanol remanescente. Para documentar a influência da água na formação da cor verde foram realizadas análises por espectroscopia de infravermelho FTIR em amostras de quartzo de 3 diferentes grupos de ambientes geológicos, o **quartzo pegmatítico** com Al e Li formado à alta temperatura da região de Santana do Araguaia, o **quartzo de veios hidrotermais** com Al, mas sem água originado à média temperatura, da região de Curvelo e a ametista com muito Fe, pouco Al e pouco silanol da região de Brejinho e o **quartzo de geodos hidrotermais** formado a baixa temperatura com alto conteúdo de água molecular e silanol, e com muito Fe e pouco Al. As análises e as comparações permitiram diferenciar e determinar a formação do centro de cor NBOHC (Centro de cor do oxigênio com elétrons desemparelhados que não participam da ligação) para o quartzo hidrotermal de geodos da Bacia do Paraná. Assim, somente cristais de quartzo com alta concentração de água molecular e silanol são apropriados para desenvolver a cor verde por meio da radiação gama. Pode-se mencionar que no mesmo geodo podem coexistir cristais de quartzo com diferentes teores de água. Cabe ressaltar também que o quartzo verde tratado com radiação gama é sensível à radiação ultravioleta e ao aquecimento, levando à perda parcial ou total da cor verde.

# **STUDY OF GREEN QUARTZ OF HYDROTHERMAL ORIGIN TREATED BY GAMMA RADIATION**

**Cyro Teiti Enokihara**

## **ABSTRACT**

A specific variety of quartz showing a green color in nature or induced artificially by radiation is quite rare. This can be explained by the fact that the mechanism of formation of this color is very different from the ones widely discussed in the literature and responsible for the formation of the fumée, citrine and amethyst types of quartz, including the prasiolite (leak green quartz) formed by heating amethyst from Montezuma, Brazil. Only two occurrences are known today, where this type of quartz can be found: Canada, at the Thunder Bay Amethyst Mine, Ontario, a small district, and Brazil, at widely scattered geode occurrences along a 600 km stretch from Quaraí at Brazils southernmost tip to Uberlandia in Minas Gerais. These two occurrences have been formed by strong hydrothermal activities, at Thunder Bay due to tectonics and in Brazil by meteoric and hydrothermal waters of the Guarani aquifer. That way much quartz crystals showed a very fast growth history facilitating the formation of growth defects (twinning, small angle tilting, mosaic growth, striations) and the uptake of water in form of micro inclusions, molecular water, silanol (Si-OH) and OH. This type of quartz can be considered "wet quartz", similar to synthetic quartz. The water content with up to 3200 ppm by weight exceeds the amount of charge balancing cations (Fe, Al, Li). There is no correlation between water content and cations as in other color varieties. Instead, silanol complexes are formed, which by radiation due to gamma rays form the color center NBOHC (non-bonding oxygen hole defect), showing absorption between 590 to 620 nm and leaving a transmission window at about 550nm, responsible for the green color. To characterize samples which will be colored green by gamma rays analyses by ICP, NAA, Electron microscopy, water loss techniques and UV-VIS and NIR-FTIR spectroscopic have been made. The spectroscopic water determination showed less water (up to 2300 ppm by weight) compared with heating techniques (3200 ppm), probably due to



remaining silanol complexes. To trace the influence of water on color formation, samples from 3 different geological settings (*high temperature pegmatitic quartz* with Al and Li, from Santana de Araguaia; *intermediate temperature vein quartz* with Al but without water from Curvelo; amethyst with more Fe, less Al and small silanol content from Brejinho, and *low temperature regimes from geodes*, high silanol and high molecular water, cations similar to the above mentioned) have been analysed by NIR spectroscopy. The former will not show green color, only the latter one. It may be mentioned that even in geodes one has crystals with high and intermediate water content coexisting. The crystals with high silanol and molecular water are the ones to treat by radiation. The radiation induced color is heat and UV sensible with bleaching by longer exposure to these factors.

## SUMÁRIO

	<b>Página</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>21</b>
1.1 Técnicas de irradiação	22
1.2 Teoria das causas da cor	26
1.3 Coloração induzida por radiação gama	28
1.4 Irradiação com radionuclídeos naturais	30
<b>2 OBJETIVOS</b>	<b>34</b>
<b>3 JUSTIFICATIVAS</b>	<b>35</b>
<b>4 ESTRUTURA DO QUARTZO E SUA INTERAÇÃO COM ELEMENTOS TRAÇOS E COM A ÁGUA MOLECULAR</b>	<b>37</b>
4.1 Estrutura do cristal de quartzo	37
4.2 Interação do quartzo com elementos traços e com a água molecular	48
<b>5 CONTEXTO GEOLÓGICO DAS FORMAÇÕES DO QUARTZO</b>	<b>52</b>
5.1 Domínios de formação do quartzo	52
5.1.1 Quartzo de regime pegmatítico	52
5.1.2 Quartzo de regime hidrotermal	55
5.2 Aspectos geológicos das regiões amostradas na Bacia do Paraná	59
5.2.1 Uberlândia (MG)	59
5.2.2 Chopinzinho (PR)	59
5.2.3 Entre Rios (SC)	60
5.2.4 Ametista do Sul e Soledade (RS)	60
5.2.5 Santana do Livramento e Quaraí (RS)	61
5.2.6 Artigas (Uruguai)	61
5.3 Considerações sobre a gênese dos geodos	61
<b>6 MATERIAL E MÉTODOS</b>	<b>64</b>
6.1 Material	64
6.2 Procedimentos de irradiação	67

6.3 Métodos de caracterização	70
6.3.1 Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma de Argônio (ICP-OES)	70
6.3.2 Análise por Ativação Neutrônica (NAA)	73
6.3.3 Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV-VIS)	75
6.3.4 Espectroscopia de Infravermelho (IR)	78
6.3.4.1 Técnica de Transformada de Fourier (FTIR)	79
6.3.4.2 Técnica de Refletância Total Atenuada (ATR)	81
6.3.4.3 Espectrômetros utilizados nas análises de infravermelho	82
6.3.5 Análise de Perda ao Fogo (LOI)	84
6.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	84
6.3.7 Polariscópio e Microscópio Gemológico	86
6.4 Ensaio de saturação e estabilidade da cor	88
6.4.1 Dose mínima de radiação	88
6.4.2 Estabilidade da cor à exposição UV e ao aquecimento	88
<b>7 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>91</b>
7.1 Irradiação	91
7.2 Análises químicas	96
7.3 Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV-VIS) e Infravermelho (IR)	100
7.4 Determinação semiquantitativa da água (molecular e hidroxila)	110
7.5 Análise de Perda ao Fogo (LOI)	114
7.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	118
7.7 Análise dos efeitos de crescimento “Realbau” no Polariscópio e Microscópio Gemológico	121
7.8 Medidas da dose de radiação para a saturação da cor	125
7.9 Estabilidade da cor à radiação UV e ao aquecimento	129
7.9.1 Radiação ultravioleta	129
7.9.2 Aquecimento	136
<b>8 CONCLUSÕES</b>	<b>139</b>
<b>9 TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>144</b>

<b>ANEXOS</b>	<b>145</b>
ANEXO I - Fotos das amostras pequenas de quartzo da região de Quaraí irradiadas com doses de 10 kGy, 30 kGy, 50 kGy, 70 kGy, 90 kGy e 110 kGy para o teste de saturação	<b>145</b>
ANEXO II – Fotos das amostras de quartzo das regiões de Ametista do Sul, Artigas, Quaraí e Uberlândia, antes e após a exposição à radiação UV.	<b>147</b>
ANEXO III – Foto das amostras de quartzo das regiões de Ametista do Sul e Artigas, antes e após o aquecimento às temperaturas de 150 °C, 175 °C, 200 °C , 225 °C e 250 °C.	<b>149</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>153</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

	<b>Página</b>
FIGURA 1 – Variedades de cores de quartzo natural e tratadas termicamente e por radiação gama.	25
FIGURA 2 - Precursores de centros de lacuna e de elétrons (a), e a formação dos centros de lacuna e de elétrons (b).	28
FIGURA 3 - Configuração dos átomos do quartzo puro e do quartzo com impurezas de Al e Li.	30
FIGURA 4 – Estrutura tetraédrica $\text{SiO}_4$ do quartzo.	37
FIGURA 5 - Eixos cristalográficos $\mathbf{a}_1$ , $\mathbf{a}_2$ , $\mathbf{a}_3$ e $\mathbf{c}$ do cristal de quartzo.	39
FIGURA 6 - Célula unitária do quartzo.	39
FIGURA 7 - Estrutura tetraédrica do quartzo organizado helicoidalmente.	40
FIGURA 8 - Projeção do plano perpendicular ao eixo C do quartzo, no qual se notam seis canais pequenos circundando um canal grande, e o sentido da rotação dos tetraedros indicado pelas flechas.	41
FIGURA 9 - Representação do arranjo dos tetraedros mostrando os canais pequenos e o canal grande.	41
FIGURA 10 - Indicação dos canais grandes e pequenos na estrutura do quartzo.	42
FIGURA 11 - Morfologia dos cristais de quartzo levógiro e dextrógiro.	42
FIGURA 12 - Esquema de impurezas substitucionais e defeitos na estrutura do quartzo.	43
FIGURA 13 - Representação da geminação Lei Brasil no quartzo.	45
FIGURA 14 - Representação esquemática da geminação polissintética Lei Brasil, mostrando a alternância das camadas.	46
FIGURA 15 - Esquema ilustra a estrutura do quartzo natural com os possíveis defeitos e interações.	47
FIGURA 16 - Mapa geológico do Brasil com as indicações das formações hidrotermais da Bacia do Paraná e da Serra do Espinhaço, e das Formações pegmatíticas graníticas.	53
FIGURA 17 – Quartzo “green gold” bruto (a) e lapidado (b).	54

FIGURA 18 – Quartzo “honey” incolor (a), após radiação gama (b), irradiado, e tratado (c) e lapidado (d).	54
FIGURA 19 – Fragmento de geodo com quartzo incolor (a), da região de Ametista do Sul e verde após radiação gama (b), no IPEN-CNENS/SP.	56
FIGURA 20 – Quartzo bruto incolor (a) e amostras brutas verde irradiadas (b).	56
FIGURA 21 – Quartzo verde bruto e lapidado.	57
FIGURA 22 – Amostras de ametista e prasiolita da região de Montezuma (MG).	58
FIGURA 23 - Locais de amostragem do quartzo hidrotermal da Bacia do Paraná.	65
FIGURA 24 - Fatias de ametistas menos intensas de Ametista do Sul.	66
FIGURA 25 - Fatias de ametistas mais intensas de Ametista do Sul.	66
FIGURA 26 - Fatias de quartzo incolor e verde claro de Artigas.	66
FIGURA 27 - Fatias de quartzo incolor de Brejinho.	66
FIGURA 28 - Fatias de quartzo incolor de Curvelo.	67
FIGURA 29 - Fatia de “green gold” de Santana do Araguaia.	67
FIGURA 30 - Irradiador multipropósito do Centro de Tecnologia das Radiações, do IPEN-CNEN/SP: (a) sala de controle, sistema de transporte e câmara de irradiação em concreto; e (b) fundo da piscina com as fontes seladas de <sup>60</sup> Co.	68
FIGURA 31 - Dispositivo em aço inoxidável AISI 304, para a irradiação de quartzo no fundo da piscina do irradiador multipropósito.	69
FIGURA 32 – Irradiador <i>gammacell</i> instalado no Centro de Tecnologia das Radiações, do IPEN- CNEN/SP.	70
FIGURA 33 - Esquema de processamento da análise no espectrômetro ICP-OES.	72
FIGURA 34 - Sequência de eventos na ativação com nêutrons térmicos.	74
FIGURA 35 - Sistema fotométrico do espectrofotômetro UV-1601 PC.	77
FIGURA 36 - Espectrofotômetro de duplo feixe Shimadzu modelo UV-1601 PC.	78
FIGURA 37 - Esquema de funcionamento do espectrômetro FTIR.	80
FIGURA 38 - Esquema da técnica da espectroscopia ATR.	82

FIGURA 39 - Espectrofotômetro ABB Bomem Inc. modelo FTLA 2000.	83
FIGURA 40 - Espectrofotômetro FTIR Perkin Elmer Universal ATR modelo Spectrum 100.	83
FIGURA 41 - Interação de feixe de elétrons com a superfície de uma amostra.	85
FIGURA 42 - Microscópio Eletrônico de Varredura MEV Tabletop Hitachi, modelo TM 300.	86
FIGURA 43 - Polariscópio marca Schneider GmbH Idar-Oberstein, do Instituto de Geociências da USP	87
FIGURA 44 - Microscópio horizontal de pesquisa gemológica, do Instituto de Geociências da USP.	88
FIGURA 45 - Câmara de envelhecimento acelerado EQUILAM mostrando as placas de Al na parte inferior com as amostras de quartzo.	89
FIGURA 46 - Amostras de quartzo da região de Quaraí, irradiadas a 300 kGy, mostrando uma variação de cores: verde, levemente roxo e incolor, e tonalidades de cinza.	91
FIGURA 47 - Amostras de quartzo de Ametista do Sul, irradiadas a 450 kGy. Notam-se amostras variadas com tonalidades verdes, roxas e incolores	92
FIGURA 48 – Amostras de quartzo verde da região de Artigas, mostrando diferentes tonalidades de verde ao longo do cristal.	92
FIGURA 49 – Alguns cristais de quartzo da região de Ametista do Sul, exibindo verde mais intenso nas áreas com mais estrias.	93
FIGURA 50 – Pequeno fragmento de geodo incolor (a), e verde (b), após irradiado a 300 kGy, da região de Ametista do Sul.	93
FIGURA 51 – Fragmento de geodo com cristais de quartzo incolor (a) e verde (b), após irradiado a 300 kGy, proveniente de Ametista do Sul.	94
FIGURA 52 – Sequência das amostras de quartzo verde intenso (G1) a verde claro (G6), utilizadas como pedras mestras de tonalidade de cor.	94
FIGURA 53 - Espectros de infravermelho próximo (NIR) qualitativo, de amostras de quartzo de Artigas, de Santana do Araguaia e de material vítreo de sílica.	101
FIGURA 54 - Espectros UV-VIS-NIR qualitativo, do quartzo verde hidrotermal de Artigas.	103
FIGURA 55 - Espectros UV-VIS qualitativo, de 5 amostras de quartzo, com tonalidades de verde intenso a claro, e 1 amostra de quartzo incolor.	104

FIGURA 56 - Geminação Lei Brasil no quartzo verde, com detalhes das estrias finas e paralelas.	105
FIGURA 57 - Geminação Lei Brasil no quartzo verde.	105
FIGURA 58 - Espectros de infravermelho FTIR de placas fatiadas do mesmo cristal de quartzo e placa de sílica fundida GE.	105
FIGURA 59 - Espectros FTIR de transmitância de amostras de quartzo na região de OH e H <sub>2</sub> O molecular.	106
FIGURA 60 - Espectro no intervalo de infravermelho próximo de amostras de quartzo com várias especificações de água.	108
FIGURA 61 - Espectroscopia de infravermelho ATR de amostras de quartzo irradiadas com 300 kGy, aproximadamente.	109
FIGURA 62 - Comparação de espectros no infravermelho de vários tipos de quartzo obtidos via ATR.e um espectro com pico estreito de uma amostra da região de Entre Rios (SC).	110
FIGURA 63- Espectros de FTIR de amostras de quartzo de várias localidades com as absorbâncias normalizados para 1 mm.	111
FIGURA 64 - Imagens da superfície do quartzo de Quaraí por MEV exibindo: (a) as estrias e (b) a distribuição do Al e Fe sobre a mesma.	118
FIGURA 65 – Imagens da superfície do quartzo de Quaraí por MEV exibindo: (a) a geminação Lei Brasil e (b) a distribuição do Al e Fe sobre a mesma.	119
FIGURA 66 - Detalhe da imagem da distribuição do Al e Fe no quartzo verde, na porção da geminação Lei Brasil.	119
FIGURA 67 - Imagem da superfície de quartzo por MEV exibindo a geminação Lei Brasil.	120
FIGURA 68 - Detalhe da imagem da distribuição do Al (a) e Fe (b) no quartzo verde, na porção da geminação Lei Brasil.	120
FIGURA 69 - Detalhe da imagem da distribuição do P, Na, Ge e K (a) e Mn, Mg e Cu (b) no quartzo verde, na porção da geminação Lei Brasil.	121
FIGURA 70 - Imagens obtidas no polariscópio, em diferentes posições (a) e (b), de uma placa de quartzo da região de Ametista do Sul, mostrando geminação Lei Brasil.	123
FIGURA 71 - Imagens em diferentes posições (a) e (b), de uma amostra de placa de quartzo da região de Brejinho, mostrando pouca geminação Lei Brasil.	123
FIGURA 72 - Imagens obtidas no polariscópio em placas de quartzo da região de Curvelo (a) e Santana do Araguaia (b) ( <i>greengold</i> ).	124



FIGURA 73 - Imagens obtidas no polariscópio em placas de quartzo da região de Quaraí (a) e (b) com geminação Lei Brasil, semelhante as feições da FIGURA 70.	124
FIGURA 74 – Comparação da imagem real da geminação Lei Brasil (a), da amostra de Ametista do Sul, com o esquema padrão (b), apresentado no trabalho de McLaren et al. (1982).	125
FIGURA 75 - Gráfico de absorvância ( $\text{cm}^{-1}$ ) em função da dose de radiação (kGy), para amostras pequenas e médias de quartzo verde e quartzo verde acinzentado da região de Quaraí.	127
FIGURA 76 - Curvas de absorvância qualitativa de lascas pequenas de quartzo irradiadas a várias doses.	127
FIGURA 77 - Curvas de absorvância qualitativa de lascas médias de quartzo irradiadas a várias doses.	128
FIGURA 78 - Curvas de absorvância qualitativa de lascas de quartzo verde acinzentadas irradiadas a várias doses.	128
FIGURA 79 - Quartzo verde médio e escuro de Quaraí, antes da exposição UV.	130
FIGURA 80 - Quartzo verde médio e escuro de Quaraí, após exposição UV.	130
FIGURA 81 Curvas de absorvância qualitativa de quartzo verde médio de Quaraí, antes e após o tratamento com radiação UV.	130
FIGURA 82 - Curvas de absorvância qualitativa de quartzo verde escuro de Quaraí, antes e após o tratamento com radiação UV.	131
FIGURA 83 - Curvas de absorvância qualitativa de quartzo verde de Ametista do Sul, antes do tratamento com radiação UV.	132
FIGURA 84 - Curvas de absorvância qualitativa de quartzo verde de Ametista do Sul, após o tratamento com radiação UV.	132
FIGURA 85 - Curvas de absorvância qualitativa de quartzo verde de Artigas, antes do tratamento com radiação UV.	133
FIGURA 86 - Curvas de absorvância qualitativa de quartzo verde de Artigas, após o tratamento com radiação UV.	133
FIGURA 87 - Curvas de absorvância qualitativa de quartzo verde de Quaraí, antes do tratamento com radiação UV.	134
FIGURA 88 - Curvas de absorvância de quartzo verde de Quaraí, após o tratamento com radiação UV.	134
FIGURA 89 - Curvas de absorvância qualitativa de quartzo verde de Uberlândia, antes do tratamento com radiação UV.	135

FIGURA 90 - Curvas de absorvância qualitativa de quartzo verde de Uberlândia, após o tratamento com radiação UV.	135
FIGURA 91- Variação do tempo de descoloração em relação à temperatura de aquecimento, nas amostras de quartzo verde de Ametista do Sul.	137
FIGURA 92 - Variação do tempo de descoloração em relação à temperatura de aquecimento, nas amostras de quartzo verde de Artigas.	138
FIGURA 93 – Amostras de quartzo irradiadas com 10 kGy, para o teste de saturação.	145
FIGURA 94 – Amostras de quartzo irradiadas com 30 kGy, para o teste de saturação.	145
FIGURA 95 – Amostras de quartzo irradiadas com 50 kGy, para o teste de saturação.	145
FIGURA 96 – Amostras de quartzo irradiadas com 70 kGy, para o teste de saturação.	145
FIGURA 97 – Amostras de quartzo irradiadas com 90 kGy, para o teste de saturação.	146
FIGURA 98 – Amostras de quartzo irradiadas com 110 kGy, para o teste de saturação.	146
FIGURA 99 - Quartzo verde claro, médio e intenso de Ametista do Sul, antes da exposição UV.	147
FIGURA 100 - Quartzo verde claro, médio e intenso de Ametista do Sul, após exposição UV.	147
FIGURA 101 - Quartzo verde claro, médio e intenso de Artigas, antes da exposição UV.	147
FIGURA 102 - Quartzo verde claro, médio e intenso de Artigas, após exposição UV.	147
FIGURA 103 - Quartzo verde claro, médio e intenso de Quaraí, antes da exposição UV.	148
FIGURA 104 - Quartzo verde claro, médio e intenso de Quaraí, após exposição UV.	148
FIGURA 105 - Quartzo verde claro, médio e intenso de Uberlândia, antes da exposição UV	148
FIGURA 106 - Quartzo verde claro, médio e Intenso de Uberlândia, após exposição UV.	148

FIGURA 107 - Amostras de quartzo de Ametista do Sul agrupadas de 1 a 6, antes do aquecimento (a) e após o aquecimento (b), a temperatura de 150 °C. 149

FIGURA 108 - Amostras de quartzo de Ametista do Sul agrupadas de 1 a 6, antes do aquecimento (a) e após o aquecimento (b), a temperatura de 175 °C. 149

FIGURA 109 - Amostras de quartzo de Ametista do Sul agrupadas de 1 a 6, antes do aquecimento (a) e após o aquecimento (b), a temperatura de 200 °C. 150

FIGURA 110 - Amostras de quartzo de Ametista do Sul agrupadas de 1 a 6, antes do aquecimento (a) e após o aquecimento (b), a temperatura de 225 °C. 150

FIGURA 111 - Amostras de quartzo de Ametista do Sul agrupadas de 1 a 6, antes do aquecimento (a) e após o aquecimento (b), a temperatura de 250 °C. 150

FIGURA 112 - Amostras de quartzo de Artigas agrupadas de 1 a 6, antes do aquecimento (a) e após o aquecimento (b), a temperatura de 150 °C. 151

FIGURA 113 - Amostras de quartzo de Artigas agrupadas de 1 a 6, antes do aquecimento (a) e após o aquecimento (b), a temperatura de 175 °C. 151

FIGURA 114 - Amostras de quartzo de Artigas agrupadas de 1 a 6, antes do aquecimento (a) e após o aquecimento (b), a temperatura de 200 °C. 151

FIGURA 115 - Amostras de quartzo de Artigas agrupadas de 1 a 6, antes do aquecimento (a) e após o aquecimento (b), a temperatura de 225 °C. 152

FIGURA 116 - Amostras de quartzo de Artigas agrupadas de 1 a 6, antes do aquecimento (a) e após o aquecimento (b), a temperatura de 250 °C. 152

## ÍNDICE DE TABELAS

	<b>Página</b>
TABELA 1 - Partículas e radiação gama utilizadas no tratamento por irradiação.	23
TABELA 2 - Formação da cor e as teorias correspondentes em minerais.	26
TABELA 3 – Taxa de dose (nGy/h) em rochas basálticas, graníticas e sedimentares.	32
TABELA 4 – Taxa de dose média e dose provável em função do tempo, decorrentes da radiação natural recebida pelos minerais de geodos, nos basaltos.	33
TABELA 5 - Propriedades físicas e ópticas do quartzo.	38
TABELA 6 - Valores de limites de detecção (LD) da análise ICP-OES.	71
TABELA 7 - Análise de Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma de Argônio ICP-OES.	98
TABELA 8 - Análise de Espectrometria de Absorção Atomização por Forno de Grafita (GF-AAS).	98
TABELA 9 - Análise por Ativação Neutrônica – NAA.	99
TABELA 10 - Absorbâncias (corrigidos para linha base) de várias amostras de quartzo, espessuras das fatias e conteúdo de água determinado a partir dos picos a $3500\text{ cm}^{-1}$ e $3440\text{ cm}^{-1}$ .	113
TABELA 11 - Concentração (ppm) de $\text{H}_2\text{O}$ em amostras de quartzo determinado por análise de perda ao fogo (LOI).	115
TABELA 12 - Concentração de $\text{H}_2\text{O}$ em amostras de Quarai e Ametista do Sul com sequência de tonalidades de verde intenso (G1) a verde claro (G6).	115
TABELA 13 - Quantidade de $\text{H}_2\text{O}$ em % e em ppm de várias localidades feitas com análises de perda ao fogo (LOI).	116
TABELA 14 - Quantidade de $\text{H}_2\text{O}$ em % e em ppm, de amostras de Quarai com sequência de tonalidades de verde intenso (WA1) a verde claro (WA6).	117
TABELA 15 - Dados do coeficiente de absorvância ( $\alpha$ ) das amostras de quartzo verde, antes e após o tratamento com radiação ultravioleta (UV).	136
TABELA 16 - Tempo para descoloração total das amostras de quartzo verde da região de Ametista do Sul.	137

TABELA 17 - Tempo para descoloração total das amostras de quartzo verde da região de Artigas. 138

TABELA 18 – Comparação dos 3 grupos de quartzo: pegmatítico e, hidrotermal (Serra do Espinhaço e Bacia do Paraná), com relação à presença de impurezas, à determinação da concentração de H<sub>2</sub>O, à presença de H<sub>2</sub>O e Si-OH e à presença da Geminação Lei Brasil (polariscópio e microscópio gemológico). 142

## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem-se registrado um enorme interesse da indústria joalheira mundial pelas gemas e minerais tratados por meio de processos de irradiação realizadas em aceleradores de elétrons ou em irradiadores de radiação gama.

O método por irradiação é uma forma de beneficiamento que acelera o processo de coloração que a radiação natural, emitida por elementos radioativos como urânio, tório e potássio existentes próximos aos minerais, levaria milhares de anos para produzir o mesmo efeito.

Alguns autores como Reinitz and Rossman (1988), mencionado por Asbaugh III (1988), relatam que as turmalinas de origem pegmatítica adquiriram a coloração vermelha devido à exposição da radiação gama do  $^{40}\text{K}$  durante um período de milhões de anos. De acordo com Koivula (1986), citado no mesmo artigo, soluções radioativas presentes em depósitos de minerais gemológicos podem produzir a cor cinza nos quartzos. Há ocorrências consideráveis de quartzo cinza, associado ao urânio no Brasil, principalmente na Bahia, nos municípios de Itambé, Jacobina e Vitória da Conquista (Aguiar Neto, 1974).

A partir de 1904, quando se descobriu que alguns diamantes incolores adquiriram uma coloração verde claro ao serem expostos à radiação de uma fonte de  $^{226}\text{Ra}$  muitos comerciantes de pedras preciosas desenvolveram métodos empíricos para colorir os diamantes como por exemplo, deixar imersas as pedras em sais de brometo ou cloreto de rádio durante meses para obter uma uniformidade na cor.

Posteriormente na década de 80 surgiram técnicas modernas de irradiação usando aceleradores de elétrons, reatores nucleares e irradiadores de radiação gama que estão descritas na SEÇÃO 1.1.

Os processos fundamentais que originam a cor dos cristais foram estudados por inúmeros autores como Cohen (1956 e 1985), Nassau (1978, 1980 e 1983), Neumann et al. (1984), Rossman (1994), Frezier et al. (1998), Hebert et al. (2008), Paradise (1982), Hashimoto et al. (2001) e mais recentemente por Schultz-Guttler et al. (2006a, 2006b) e Henn & Schultz-Güttler (2009, 2012). A descrição da teoria das origens da cor constam no SEÇÃO 1.2.

De acordo com Nassau (1978), Weil (1984,1993) e Bachheimer (2000) as causas específicas da cor para a maioria dos minerais não eram conhecidas sendo necessárias investigações mais detalhadas que requerem análises precisas de determinação de impurezas e a utilização de métodos de espectroscopia mencionadas também no trabalho de Rossman (1994).

### **1.1 Técnicas de irradiação**

As fontes de radiação atualmente existentes para o beneficiamento de pedras e gemas utilizadas em pesquisa ou a nível comercial são os elétrons, os nêutrons e a radiação gama provenientes respectivamente de aceleradores de elétrons, de reatores nucleares e de irradiadores.

A TABELA 1 obtida e modificada do livro de Nassau (1984) apresenta as principais características destas fontes de radiação, as partículas e a radiação gama.

TABELA 1- Partículas e radiação gama utilizadas no tratamento por irradiação

<i>Tipo de radiação</i>	<i>Energia (MeV)</i>	<i>Uniformidade de coloração</i>	<i>Energia elétrica requerida</i>	<i>Radioatividade induzida</i>	<i>Aquecimento localizado</i>
<b><i>PARTÍCULAS</i></b>					
Elétrons	1	baixa	alta	não	muito alta
Elétrons	10	baixa	alta	sim	muito alta
Neutrons rápidos	1	boa	muito alta	sim	não
<b><i>ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO</i></b>					
Raios gama	1	boa	nenhuma	não	não

Fonte: Adaptado Nassau, 1984

O ***acelerador de elétrons*** é utilizado atualmente no tratamento de topázios incolores que podem adquirir várias tonalidades de azul, como o azul claro (*Sky blue*) e o azul acinzentado (*London blue*) e de berilos incolores que podem obter a cor verde e a amarela. Não se tem notícias de uso comercial e rotineiro de acelerador de elétrons, instalado no Brasil, para beneficiamento do quartzo. O tratamento com acelerador de elétrons apresenta algumas desvantagens como a geração de alta temperatura, que além de destruírem os centros de cor podem provocar quebras ou fraturas nas pedras, sendo necessários tratá-las no interior de um sistema de resfriamento com água. No acelerador de elétrons de alta energia, acima de 10 MeV, pode ocorrer a indução da radioatividade no cristal tornando o mineral radioativo.

A irradiação de pedras em ***reatores nucleares de pesquisa***, devido ao alto grau de penetração dos nêutrons, produz uma boa uniformidade de cor nas gemas. No entanto, este processo induz a formação de radionuclídeos decorrente da presença das impurezas no mineral, tais como o Ta, Sc, K, Fe, Sb



e Na que formam respectivamente,  $^{182}\text{Ta}$ ,  $^{46}\text{Sc}$ ,  $^{42}\text{K}$ ,  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{124}\text{Sb}$  e o  $^{24}\text{Na}$ . Ultimamente, não tem sido realizados comercialmente o tratamento de pedras em reatores nucleares de pesquisa.

A utilização de **irradiadores com fontes de  $^{60}\text{Co}$** , tornou-se uma excelente opção para o tratamento de determinados tipos de minerais com objetivo de induzir ou intensificar as cores, uma vez que a radiação emitida pelo elemento  $^{60}\text{Co}$  produz uma perfeita uniformidade na cor, não produz radionuclídeos e não gera um alto aquecimento nas pedras (Nassau, 1980). Atualmente, diversos tipos de pedras ou gemas tem sido tratados em irradiadores de grande porte ou em irradiadores de pesquisa, para a indução ou intensificação da cor. Dentre estes minerais destaca-se o quartzo de qualidade gemológica, que tem apresentado os melhores resultados quanto a qualidade, a estabilidade e a ampla variedades de cores que podem ser obtidas após o tratamento, tais como o “green gold” (verde amarelado), fumê (cinza), morion (preto), conhaque (laranja amarronzado), “honey” (cor mel) e o verde mostradas na FIGURA 1. Há também outros minerais, os quais podem ser tratados como o berilo incolor, que pode obter as cores verde ou amarelo, o topázio incolor que pode adquirir a cor azul claro e a turmalina vermelha clara que pode tornar-se vermelha mais intensa (Favacho et al., 2001).



FIGURA 1 - Variedades de cores de quartzo natural e tratada por aquecimento e por radiação.gama.

O processo de tratamento com o  $^{60}\text{Co}$ , que emite raios gama com 2 picos de energia de 1,17 MeV e 1,33 MeV, ao interagir com um mineral provoca um desequilíbrio eletrônico nos elementos constituintes, com a retirada de elétrons das camadas orbitais, pelo fato da radiação gama só interferir nestes elétrons e não no núcleo do átomo, não são gerados radionuclídeos e, portanto, o mineral não se torna radioativo. Normalmente, as irradiações de pedras são feitas em irradiadores gama do tipo piscina, que são projetados para múltiplas finalidades como a radioesterilização de materiais cirúrgicos e de tecidos biológicos, a desinfecção e desinfestação de livros e obras de arte, a irradiação de alimentos e outros usos. Como não há no mercado um irradiador apropriado para o tratamento de minerais gemológicos desenvolveu-se um projeto inédito, no IPEN-CNEN/SP, de um dispositivo de uso exclusivo para o beneficiamento de pedras. O trabalho apresentado por Omi (2006) consiste de um conjunto de cestos cilíndricos, que se movimentam tanto em rotação como em translação em torno de um porta fontes cilíndrico, permitindo assim uma distribuição uniforme da dose aplicada ao material.

## 1.2 Teoria das causas da cor

Nassau (1978) apresenta as 4 teorias para explicar a formação das cores em diferentes substâncias: Teoria do Orbital Molecular, Teoria de Banda, Teoria dos Efeitos Ópticos e Teoria do Campo Cristalino, e relacionou cada uma destas teorias com a causa da cor e com os minerais correspondentes, apresentado na TABELA 2.

TABELA 2 - Formação da cor e as teorias correspondentes em minerais.

<i>CAUSA DA COR</i>	<i>MINERAIS TÍPICOS</i>	<i>TEORIA</i>
Transferência de carga	Safira, crocoíta, lazurita	Orbital molecular
Materiais orgânicos	Âmbar, coral, grafite	Orbital molecular
Condutores	Cobre, ferro, prata	Banda
Semicondutores	Galena, proustita, pirita, enxofre	Banda
Semicondutores dopados	Diamante azul, diamante amarelo	Banda
Dispersão	“Fogo” em gemas facetadas	Efeitos ópticos
Espalhamento	Pedra da lua, asterismo, olho de tigre	Efeitos ópticos
Interferência	Calcopirita iridescente	Efeitos ópticos
Difração	Opala	Efeitos ópticos
Compostos de metais de transição	Almandina, malaquita, turquesa	Campo cristalino
Impurezas de metais de transição	Citrino, esmeralda, rubi	Campo cristalino
Centros de cor	Ametista, fluorita, quartzo fumê	Campo cristalino

Fonte: Adaptado Nassau, 1978

Dentro da **Teoria do Orbital Molecular** o principal mecanismo da produção de cor é a transferência de carga. Na **Transferência de Carga** o que ocorre são reações naturais de simples troca de elétrons pelos íons na tentativa de restabelecer o balanço eletrônico diante de determinadas causas como a irradiação natural, calor ou até mesmo a incidência da luz natural. A cor violeta da ametista, por exemplo está relacionada com a transferência de carga. De

acordo com Cox (1977) a cor violeta é resultado da absorção devido a transferência de carga existente entre o  $O^{2-}$  e  $Fe^{3+}$ , originando o  $Fe^{4+}$  após serem submetidos à radiação natural ou artificial.

No mecanismo da **Teoria de Banda** os elétrons em alguns minerais podem se movimentar no cristal como um todo produzindo cor através de interações com a luz visível. Estas movimentações ocorrem em minerais metálicos e materiais semicondutores como galena e diamante. A Teoria de Banda considera todo sólido dividido em bandas de condução e de valência, ambas separadas pela “banda de lacuna” (*band gap*) na qual se definem níveis específicos para a alocação de defeitos no cristal, sejam eles pontuais, molecular ou planar. Estes níveis podem alojar elétrons, dando origem a vários efeitos eletromagnéticos, tais como absorções e emissões de fótons, fosforescência e luminescência.

A **Teoria dos Efeitos Ópticos** explica as cores causadas pelos efeitos físicos e ópticos como os fenômenos da dispersão (a refração e a difração) e a interferência. Esta teoria não tem importância para o presente trabalho.

A **Teoria do Campo Cristalino** explica a interação da geometria da rede cristalina com os orbitais dos elétrons dos elementos de transição, causadores da maioria das cores nos minerais. Dos elementos de transição, tais como Cr, Ni, Co, Mn e Ti, o Fe é o mais abundante na crosta da Terra sendo portanto considerado como um dos mais importantes formadores da cor nos cristais. O Fe trivalente produz muitas vezes cores azuis enquanto que o ferro bivalente produz geralmente cores verdes em minerais. Esta teoria é aplicada às cores que são produzidas pelos metais de transição presentes, como elementos constituintes da sua composição ou como impurezas e aquelas geradas pelos centros de cor. A causa mais comum da cor dos quartzos macrocristalinos, objetivo deste trabalho, são os **Centros de Cor** que estão relacionados a íons na rede cristalina e que Nassau (1978) associa com a Teoria do Campo Cristalino.

Nas teorias mencionadas anteriormente toda cor é produzida da emissão direta de luz ou da absorção seletiva de determinados comprimentos de onda da luz branca e transmissão dos restantes.

### 1.3 Coloração induzida por radiação gama

De acordo com Nassau (1984), qualquer mineral quando exposto à radiação gama pode formar os centros de cor e para isso é necessário que possua os 2 tipos de precursores, o centro de lacuna e o centro de elétron e no caso do quartzo é necessário a presença de impurezas como o Al e o Fe.

O precursor de centro de lacuna pode ser um átomo, íon, molécula, impureza ou qualquer defeito que contenha um par de elétrons um dos quais pode ser ejetado pela radiação formando um centro de lacuna e o precursor de centro de elétron, similarmente pode ser um átomo, íon ou molécula que pode capturar o elétron expelido do precursor centro de lacuna originando um centro de elétron. A FIGURA 2 mostra a formação dos centros de lacuna e de elétrons.

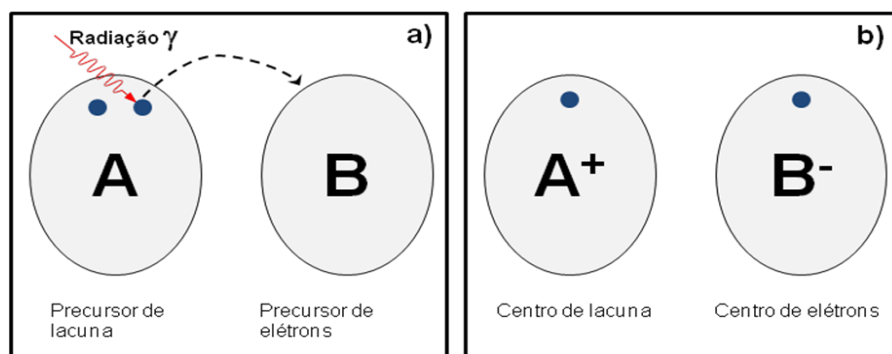


FIGURA 2 - Precursores de centros de lacuna e de elétrons (a), e a formação dos centros de lacuna e de elétrons (b). (Adaptado Nassau, 1983).

Quase todos os minerais tem um precursor de centro de lacuna, no entanto se não há um precursor de centro de elétron ou se o elétron liberado pela

radiação não for capturado ele retornará à sua posição inicial e o mineral permanecerá incolor ou manterá a mesma coloração inicial (Nassau, 1984). É necessária que a captura seja muito forte para que a coloração fique estável sob a ação da luz ou do calor. Segundo Hubbell (1971) citado por Agnello (2000) o processo de interação predominante da radiação gama proveniente do  $^{60}\text{Co}$  é o efeito Compton no qual a radiação atua no elétron orbital, transferindo para o elétron parte de sua energia que é então ejetado. Outra parte da radiação incidente sai com energia menor do que a inicial.

O quartzo é composto basicamente por íons de  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{O}^{2-}$  e a condição necessária para a formação de centros de cor é a presença de impurezas estruturais como o  $\text{Al}^{3+}$  e o  $\text{Fe}^{3+}$  que substituem o íon de silício. Quando o quartzo, que contém as impurezas de Al ou Fe e os 2 precursores, é exposto à radiação, um dos elétrons do precursor de centro de lacuna pode ser ejetado e capturado por um precursor de centro de elétrons como o  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{H}^+$  mantendo assim uma estabilidade eletrônica e conseqüentemente permanecendo estável a cor adquirida. Na FIGURA 3 é mostrada a estrutura do quartzo puro e a estrutura do quartzo com a impureza de Al e Li e como exemplo, a formação do centro de cor do quartzo fumê ou *smoky* (Nassau, 1983).

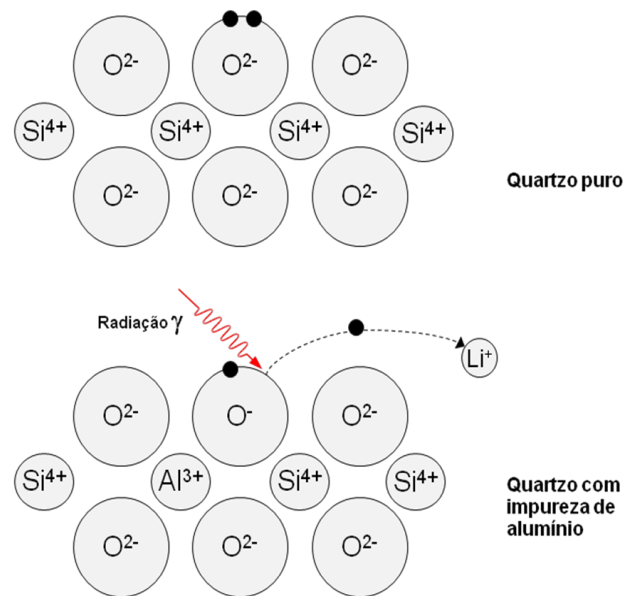


FIGURA 3 - Configuração dos átomos do quartzo puro e do quartzo com impurezas de Al e Li (Adaptado Nassau, 1983).

Segundo Nassau (1984) a finalidade da radiação gama é transferir um elétron produzindo simultaneamente um centro de lacuna e um centro de elétron os quais com a presença de elétrons não emparelhados podem absorver fótons de determinados comprimentos de onda da região do espectro do visível causando assim a formação de cor. Estes centros são chamados de **Centros de cor** que são defeitos presentes na estrutura interna de um cristal e que podem ser substituições ou simples átomos ausentes ou elétrons expelidos dos seus orbitais pela radiação gama emitida pelos elementos radioativos naturais como o Urânio-238, o Tório-232 e o Potássio-40 ou pelo radioisótopo Cobalto-60.

#### 1.4 Irradiação com radionuclídeos naturais

A radiação natural, devido aos elementos radioativos como <sup>238</sup>U (emissor  $\alpha$  e  $\gamma$ ), <sup>232</sup>Th (emissor  $\alpha$  e  $\gamma$ ) e <sup>40</sup>K (emissor  $\beta$  e  $\gamma$ ) presentes na rocha hospedeira de um depósito de minerais, pode induzir ou intensificar a cor de um

cristal se a dose de radiação for suficientemente alta e a temperatura for suficientemente baixa para não descolorir a pedra (Asbaugh III, 1988). De acordo com Tzortziz et al. (2003) somente estes radionuclídeos com meia vida comparável com a idade da Terra ( $4,54 \times 10^9$  anos) e seus produtos de decaimento podem ser encontrados atualmente na crosta terrestre:  $^{238}\text{U}$  ( $T_{1/2} = 4,5 \times 10^9$  anos),  $^{232}\text{Th}$  ( $T_{1/2} = 1,4 \times 10^{10}$  anos) e  $^{40}\text{K}$  ( $T_{1/2} = 10^9$  anos). Os altos níveis de radiação natural estão associados às rochas ígneas, principalmente os granitos e os níveis mais baixos às rochas sedimentares (Tzortziz et al., 2003). No entanto, há exceções como os xistos e as rochas fosfatadas que tem relativamente alta concentração de radionuclídeos (UNUSCEAR, 1993).

Os poucos trabalhos publicados até o momento como os de Nassau (1974, 1984) e de Ashauch III (1988), que tratam dos efeitos da radiação natural sobre as pedras ou gemas fazem considerações gerais e não há cálculos ou dados específicos sobre as doses de radiação natural às quais podem, eventualmente, os minerais como os quartzos ficarem expostos.

Alguns trabalhos encontrados na literatura como o de Bastos et al. (2009), Porcela et al. (2004) e Tzortis et al. (2003) apresentam os dados em taxa de dose (nGy/h) proporcionados por amostras de rochas basálticas, graníticas, arenitos e xistos das regiões do Brasil, da Espanha e do Chipre como mostra a TABELA 3. A maioria destes trabalhos tem por objetivo avaliar o risco da exposição da radiação gama natural ao homem uma vez que algumas destas rochas são utilizadas como matéria prima em residências e na construção civil em geral.



TABELA 3 - Taxa de dose (nGy/h) em rochas basálticas, graníticas e sedimentares.

<b>ROCHAS</b>	<b>TAXA DE DOSE MÉDIA (nGy/h)</b>
Basalto (Formação Serra Geral-Bacia Paraná) <sup>1</sup>	21,3 ± 4,6
Basalto (Espanha) <sup>2</sup>	26,3
Ofiolítica (Chipre) <sup>3</sup>	20
Granito (Cunhaporanga-Brasil) <sup>1</sup>	167 ± 37
Granito (Espanha) <sup>2</sup>	87,7
Granito (Capão Bonito-Brasil) <sup>3</sup>	110
Arenito (Formação Sto Anastácio-Bacia Paraná) <sup>1</sup>	13,9 ± 2,0
Arenito (Espanha) <sup>2</sup>	21,9
Sedimentar (Chipre) <sup>3</sup>	30
Xisto (Formação Irati-Bacia Paraná) <sup>1</sup>	109 ± 16

Fontes: Adaptado Bastos et al. (2009) <sup>1</sup>  
 Adaptado Porcela et al. (2004) <sup>2</sup>  
 Adaptado Tzortis et al. (2003) <sup>3</sup>

Para que se possa ter uma estimativa do valor da dose total da radiação a que ficaram expostos os cristais de quartzo nos geodos incrustados nos basaltos foi adotado para efeito de cálculo os valores de taxas de dose apresentados nos 3 trabalhos. Com base nestes dados foi possível determinar de forma aproximada a dose total para duas situações, considerando-se o tempo de formação dos cristais na natureza, no período entre 80 e 120 milhões de anos, como apresentada na TABELA 4. Este intervalo de tempo foi escolhido pelo fato de que o preenchimento dos geodos, como a calcedônia, a ágata e o quartzo seja ele incolor ou na variedade ametista, serem posteriores ao da formação das rochas basálticas e andesíticas da Formação Geológica Serra Geral, cujas idades variam entre 130 a 134 milhões de anos (Hartmann, 2008). A presença da ametista já mostra que os geodos ficaram expostos a uma certa dose de radiação, explicado pelo fato de que a transformação do ferro trivalente em ferro tetravalente, causador da cor roxa, somente é possível por meio da radiação (Cohen, 1985).

TABELA 4 – Taxa de dose média e dose provável em função do tempo, decorrentes da radiação natural recebida pelos minerais de geodos, nos basaltos.

ROCHAS	TAXA DE DOSE MÉDIA (nGy/h)	DOSE PROVÁVEL EM FUNÇÃO DO TEMPO (kGy)	
		Tempo ( $10^6$ anos)	Dose Total (kGy)
Basalto (Formação Serra Geral-Bacia Paraná)	21,3	80	14,927
		120	22,390
Basalto (Espanha)	26,3	80	18,431
		120	27,646
Ofiolíticas * (Chipre)	20	80	14,016
		120	21,024

\* Rochas ofiolíticas são rochas basálticas que representam o magmatismo inicial que se observa nos fundos oceânicos e manifestam sob a forma de lavas almofadadas.

A TABELA 4 apresenta valores em torno de 15 a 28 kGy como dose absorvida provável, que são aparentemente suficientes para a formação regional de ametista nos geodos, mas insuficiente para a geração de quartzo verde em grande escala. Somente as colorações muito fracas de quartzo verde foram encontradas naturalmente em geodos e em poucos afloramentos (Clerice, 2010).

## 2 OBJETIVOS

Atualmente, quantidades significativas de quartzo incolor, da ordem de toneladas por mês, são beneficiadas nos irradiadores gama existentes no Brasil. No entanto, estes tratamentos não obedecem a nenhum critério ou procedimento técnico e, praticamente, são efetuados por aplicação do método de tentativas e erros sem nenhum conhecimento ou base científica.

Visando contribuir para o melhor entendimento da formação da cor verde do quartzo por radiação gama, este trabalho tem por objetivo realizar um estudo de caracterização química e análises por espectroscopia das amostras de quartzo oriundas de diversas regiões da Bacia do Paraná ligadas ao domínio hidrotermal .

Associados a estes dados, obtidos da análise de caracterização das amostras de quartzo provenientes de diferentes regiões e com aplicação de diversas doses de radiação, foram investigadas as doses mínimas necessárias para a obtenção da cor verde, visando assim otimizar as condições de irradiação e estudar também o comportamento e a estabilidade da cor verde, quando o quartzo tratado é submetido ao aquecimento e a exposição à radiação ultravioleta.

Pretende-se assim, com este trabalho, fornecer uma contribuição original para o conhecimento da indução de cor pelo processo de irradiação do quartzo de origem hidrotermal proveniente da Bacia do Paraná, para a melhoria dos procedimentos de irradiação com a definição e controle da dose, e para o estudo da estabilidade da cor verde.

### 3 JUSTIFICATIVAS

Dentro da vasta gama de minerais susceptíveis de tratamento com radiação gama para indução ou intensificação da cor tais como berilos, topázios e turmalinas destaca-se o mineral quartzo devido à sua ampla variedade de cores que podem ser obtidas por meio da irradiação e do aquecimento. Como variedades vale mencionar o quartzo verde, o “green gold”, o “honey”, a safirita, o morion e o fumê. E, por tratar-se de uma pedra de baixo valor comercial quando está no estado bruto, aumentam o interesse neste mineral para o tratamento com radiação gama.

O quartzo que adquire a cor verde quando irradiado tornou-se, recentemente, muito conhecido e muito utilizado pelas indústrias de jóias. No entanto não há na literatura trabalhos detalhados de caracterização do quartzo verde tratado com radiação gama proveniente da região da Bacia do Paraná embora são encontradas algumas citações em Rossman (1994), Nassau (1974 e 1984), Cassedanne et al. (1977) e Paradise (1982) e estudos que tratam da mineralogia, geologia e mineralizações de variedades de quartzo das regiões produtoras no sul do Brasil, como o trabalhos de Juchem (1999), Duarte (2003 e 2008), Augustin (2007) e Nunes (2008).

Rosmann (1994) relata em seu trabalho que não há estudos ou é pouco conhecido a influencia do radical  $\cdot\text{OH}$  e da molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  na causa da cor do quartzo verde. Nassau et al. (1977) menciona que exemplos de quartzo verde são poucos e o seu ambiente de formação não tem sido amplamente discutido.

De acordo com Iwasaki et al. (1991) as análises realizadas em amostras de lascas de quartzo hialino, principalmente das regiões quartzíticas de Batatal (MG) e Oliveira dos Brejinhos (BA) indicam que a quantidade de moléculas OH é predominantemente maior que a concentração do íon Li. Presumem também que, durante o processo de crescimento do cristal de quartzo

natural em soluções hidrotermais, o compensador de carga inicial na substituição do Si pelo Al, seja as espécies de H como o OH que são aprisionados em pontos específicos na estrutura geminada do cristal chamada de Lei Brasil.

As duas únicas ocorrências de quartzo verde de origem hidrotermal divulgadas até o momento estão situadas na região da Bacia do Paraná, no Brasil e, em *Thunder Bay Mine*, no Canadá que foi descrita recentemente por Hebert & Rossman (2008).

Os primeiros trabalhos experimentais com o quartzo verde foram realizados pela então Embrarad-Empresa Brasileira de Radiações, em meados de 2003, a partir de amostras de quartzo incolor encontradas na região de Uberlândia, MG. A maioria do quartzo incolor que é irradiado, atualmente, no Brasil e que adquire a coloração esverdeada após o tratamento, é extraída das regiões de rochas basálticas do estado do Rio Grande do Sul e do Uruguai.

Recentemente, Schultz-Guttler et al. (2007 e 2009), Henn & Schultz-Guttler (2009) e Clerice (2010) apresentaram alguns estudos sobre o quartzo verde irradiado das regiões do Rio Grande do Sul. As análises químicas e de espectroscopia UV-VIS e NIR mostraram, num estudo inicial, que a H<sub>2</sub>O molecular e o ânion hidroxila OH<sup>-</sup> presentes na estrutura cristalina do quartzo, podem ser os principais responsáveis pela cor verde.

Schultz-Guttler (2007a) e Henn & Schultz-Guttler (2009) fizeram algumas considerações a respeito das definições da prasiolita e do quartzo verde. O nome quartzo verde é aplicado ao quartzo proveniente dos terrenos basálticos da Bacia do Paraná, especialmente da região sul do Brasil, do Uruguai e do oeste de Minas Gerais (Uberlândia) que adquire a coloração verde após o tratamento com radiação gama. O nome prasiolita ou ametista verde é dado historicamente à ametista de cor verde obtido através do processo de aquecimento da ametista roxa extraída no Brasil, exclusivamente da região de Montezuma,

## 4 ESTRUTURA DO QUARTZO E SUA INTERAÇÃO COM OS ELEMENTOS TRAÇOS E COM A ÁGUA MOLECULAR

### 4.1 Estrutura do cristal de quartzo

O quartzo é um mineral da classe dos silicatos com um arranjo tetraédrico  $\text{SiO}_4$  onde o centro é ocupado por um átomo de silício e em cada um dos quatro vértices se encontra um átomo de oxigênio. Os tetraedros  $\text{SiO}_4$  se ligam entre si pelos vértices, assim cada oxigênio é compartilhado com o tetraedro vizinho resultando numa rede cristalina eletricamente neutra, com fórmula química  $\text{SiO}_2$  como mostra a FIGURA 4.

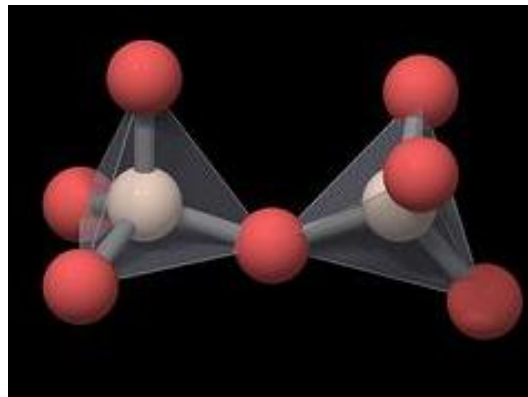


FIGURA 4 - Estrutura tetraédrica  $\text{SiO}_4$  do quartzo (Akhavan, 2012).

Segundo Dana (1969) as principais propriedades físicas e ópticas do quartzo são apresentadas na TABELA 5.

TABELA 5 - Propriedades físicas e ópticas do quartzo.

<b>PROPRIEDADES FÍSICAS E ÓPTICAS</b>	
<b>Composição = 46,7% Si - 53,3% O</b>	<b>Densidade = 2,65</b>
<b>Peso específico = 2,6481 g/cm<sup>3</sup></b>	<b>Dureza (escala de Mohs) = 7</b>
<b>Ponto de fusão = 1705 °C</b>	<b>Ponto de ebulição = 2477 °C</b>
<b>Brilho = vítreo, gorduroso</b>	<b>Transparência= transparente a translúcido</b>
<b>Sistema cristalino: quartzo <math>\alpha</math> = trigonal quartzo <math>\beta</math> = hexagonal</b>	<b>Propriedades piezelétricas e pirezétricas = acentuadas</b>

De acordo com a temperatura, a estrutura cristalina do quartzo pode ser alterada permitindo formar alguns arranjos diferentes dos tetraedros, as chamadas estruturas polimórficas da sílica sendo que os principais polimorfos são: o quartzo  $\alpha$  e o quartzo  $\beta$ .

O quartzo  $\alpha$ , de baixa temperatura, cristaliza-se no sistema trigonal e é estável à temperatura abaixo de 573 °C e o quartzo  $\beta$ , de alta temperatura, é formado no sistema hexagonal à temperatura acima de 573 °C e permanece estável até à temperatura de 870 °C (Frondele, 1962). Na temperatura acima de 870 °C o quartzo  $\beta$  passa para tridimita  $\beta$  (sistema hexagonal) e na temperatura de 1470 °C transforma-se na estrutura cristalina cristobalita  $\beta$  (sistema cúbico).

Neste trabalho as amostras de quartzo estudadas são os polimorfos  $\alpha$  que apresentam as maiores variedades de cores e segundo Frondele (1962) são os mais comuns dos polimorfos de sílica e encontrado em todas as rochas ígneas, sedimentares e metamórficas, e no Brasil, praticamente, todo o quartzo existente pertence ao grupo  $\alpha$ .

O quartzo  $\alpha$  também chamado simplesmente de quartzo possui um eixo vertical cristalográfico C, ou eixo óptico do cristal, e três eixos horizontais de

mesmo comprimento ( $a_1$ ,  $a_2$  e  $a_3$ ) e perpendiculares ao eixo C (FIGURA 5). A célula unitária do quartzo  $\alpha$  é composta por 3 átomos de silício e por 6 átomos de oxigênio como mostra a FIGURA 6, e possui os seguintes comprimentos absolutos dos eixos:  $a_0 = 4,9133 \text{ \AA}$  e  $C_0 = 5,4053 \text{ \AA}$ .

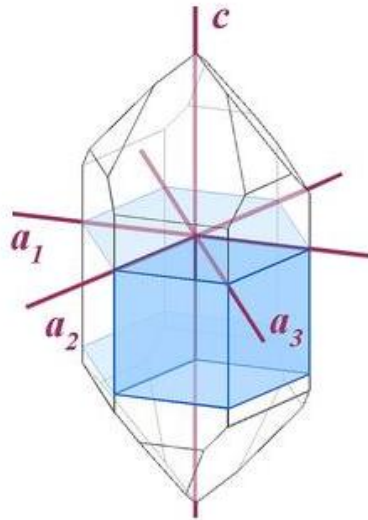


FIGURA 5 - Eixos cristalográficos  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  e  $c$  do cristal de quartzo (Akhavan, 2012).

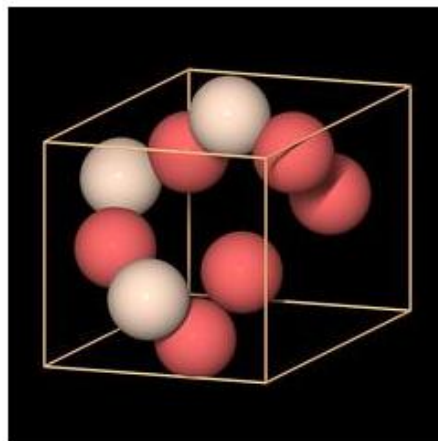


FIGURA 6 - Célula unitária do quartzo (Akhavan, 2012).



De acordo com Dana (1969) os tetraedros de  $\text{SiO}_4$  tem a ligação Si-O parcialmente iônica e parcialmente covalente com a distância Si-O igual a 1,6101 Å e o ângulo de ligação central Si-O-Si é de aproximadamente  $144^\circ$ . Estes tetraedros são organizados helicoidalmente em forma de espiral ou hélice e constituem uma rede tridimensional em torno do eixo C como mostra a FIGURA 7.

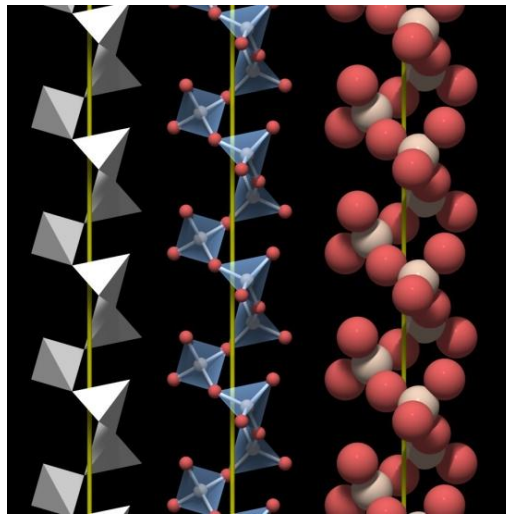


FIGURA 7 - Estrutura tetraédrica do quartzo organizado helicoidalmente (Akhavan, 2012).

O arranjo destes tetraedros geram canais estruturais grandes e pequenos com diâmetros de aproximadamente 0,85 Å e 0,70 Å (Guzzo, 1992) respectivamente, que atravessam o cristal em direção paralela ao eixo C no arranjo hexagonal como mostram as FIGURAS 8, 9 e 10.

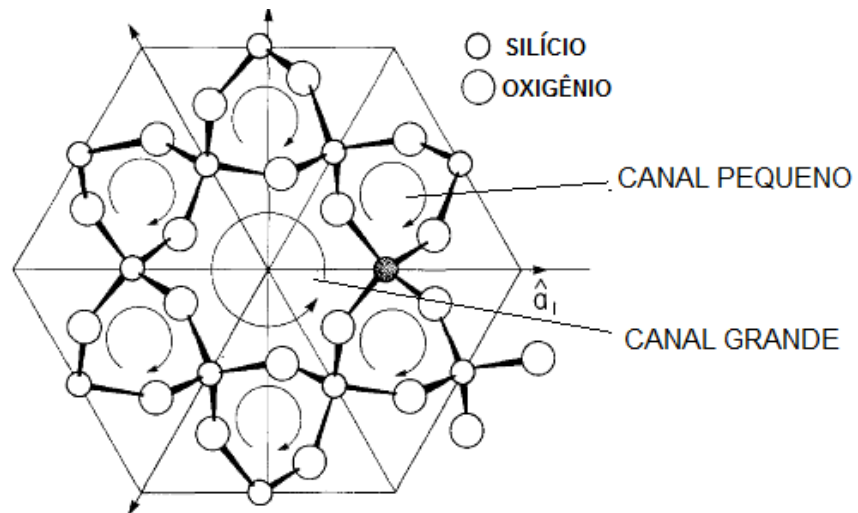


FIGURA 8 - Projeção do plano perpendicular ao eixo C do quartzo no qual se notam seis canais pequenos circundando um canal grande, e o sentido da rotação dos tetraedros indicado pelas flechas (Weil, 1984).

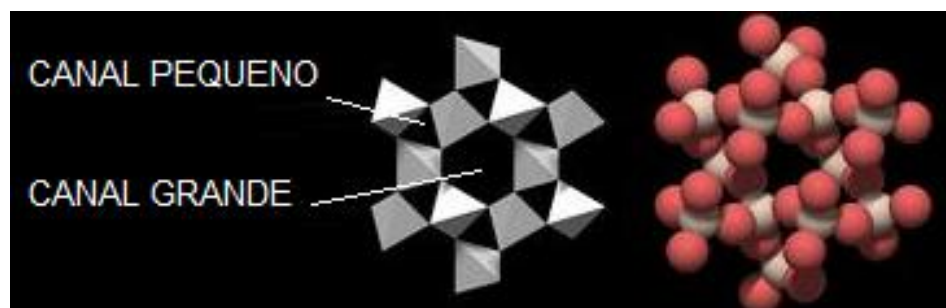


FIGURA 9 - Representação do arranjo dos tetraedros mostrando os canais pequenos e o canal grande (Akhavan, 2012).

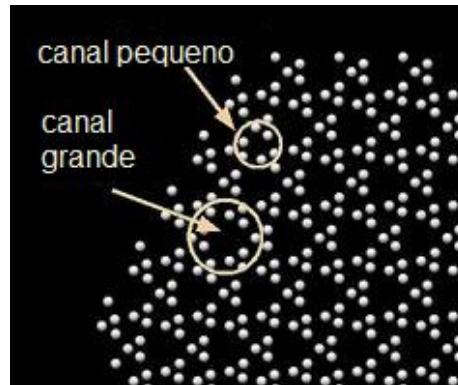


FIGURA 10 - Indicação dos canais pequenos e grandes na estrutura do quartzo (Akhavan, 2012).

De acordo com Wittels (1957) citado em Aguiar Neto (1974) aproximadamente 33% da célula unitária do quartzo são ocupados por estes canais. Segundo Dana (1969) o arranjo dos tetraedros dispostos em forma de hélice, que está orientada tanto no sentido direito como no esquerdo determina a natureza ou a “mão” do quartzo, o levógiro (*left-handed*) e o dextrógiro (*right-handed*). Esta simetria pode aparecer externamente no cristal de quartzo como é mostrado no esquema da FIGURA 11.

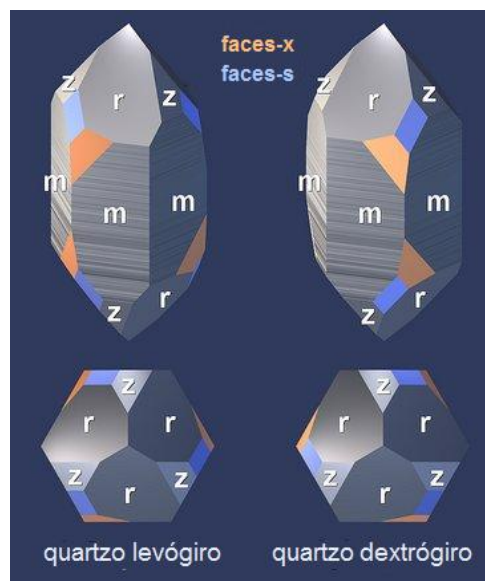


FIGURA 11 - Morfologia dos cristais de quartzo levógiro e dextrógiro (Akhavan, 2012).

De todos os minerais formadores de rocha, o quartzo é um mineral relativamente puro no seu estado natural contudo pode conter inúmeras impurezas estruturais e defeitos de crescimento (Iwasaki et al., 1991; Guzzo, 1992; Salh, 2011).

Segundo Iwasaki et al. (1991) e Guzzo (1992) as impurezas estruturais são os elementos traços que ocorrem ligados ou estão presentes na rede cristalina e podem ser substitucionais e intersticiais.

As impurezas substitucionais são os elementos que substituem os átomos de Si tetravalente e de acordo com Weil (1984,1993) mencionado por Götze et al. (2004) o pequeno tamanho do íon  $\text{Si}^{4+}$  e a estrutura cristalina do quartzo permitem somente a incorporação de poucos elementos como  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $4\text{H}^+$ . As substitucionais podem ser de 2 tipos: isoeletrônicas quando o cátion que substitui o  $\text{Si}^{4+}$  tem a mesma carga, como por exemplo o  $\text{Ti}^{4+}$  e as heteroeletrônicas quando se dá a substituição do  $\text{Si}^{4+}$  por um cátion de carga diferente, como por exemplo o  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ . A FIGURA 12 mostra esquematicamente as impurezas substitucionais e os defeitos na estrutura do quartzo.

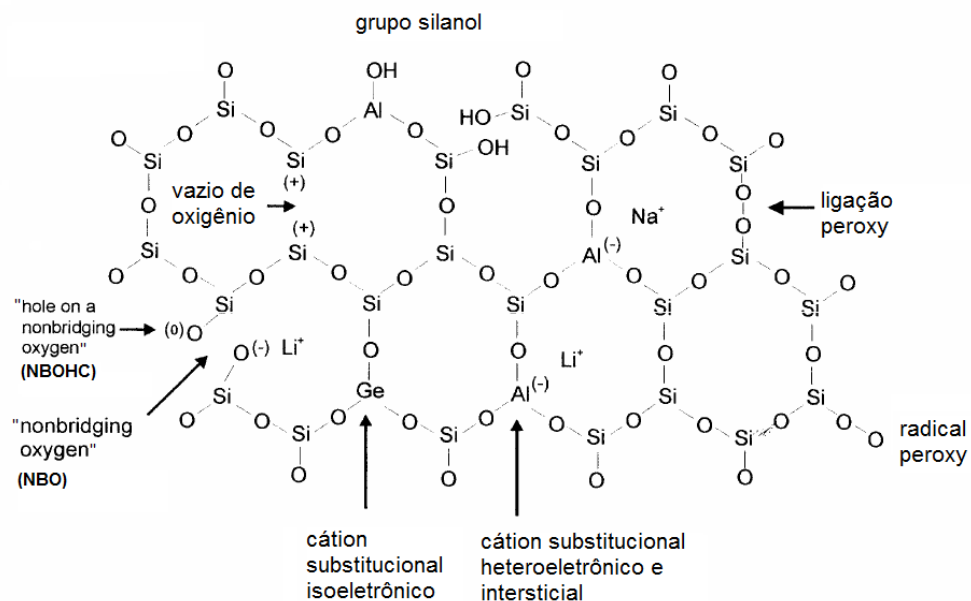


FIGURA 12 - Esquema de impurezas substitucionais e defeitos na estrutura do quartzo (Götze, 2004).

As impurezas intersticiais são os cátions monovalentes compensadores de carga e estão localizadas nos canais estruturais do cristal como mostrado na FIGURA 8. Essas impurezas podem ser: Li , Na , K , Fe<sup>2+</sup> e OH.

Salh (2011) no seu trabalho de compilação de defeitos em sílica amorfa e em quartzo mostra que ambos podem conter inúmeros defeitos intrínsecos no conjunto dos tetraedros de SiO<sub>4</sub> além dos elementos substitucionais (principalmente Fe e Al) e intersticiais (Li, Na, K, e Fe bivalente), hidroxila e água molecular. Estes defeitos são produzidos pela tensão e ruptura das ligações Si-O, formando entre outros um defeito chamado NBO (*Non-bonding ou Non-bridging Oxygen*), em material sem água ou sem hidroxila e o defeito NBOHC em materiais contendo água ou hidroxila que serão vistos no Capítulo 7.

De acordo com Rossman (1994) o fenômeno da causa da cor no quartzo está relacionado com a substituição do silício tetravalente por íons de ferro e alumínio trivalentes provocando um desequilíbrio eletrônico, e a neutralidade eletrônica pode ser restabelecida com a presença de cátions que atuam como compensadores de carga. Segundo Rossman (1994) as cores obtidas após o tratamento estão fortemente ligadas com o ambiente geológico de formação do quartzo.

E é este ambiente de formação que determina também a estrutura real dos cristais de quartzo. A estrutura real se mostra como desvios da forma ideal ou seja com muitos defeitos e é raramente mencionada nos textos sobre quartzo. Porém é ela que afeta muito o comportamento do quartzo nas aplicações tecnológicas e industriais ou nos tratamentos gemológicos. Esta estrutura real se mostra pelos defeitos de crescimento mencionados a seguir.

Os defeitos de crescimento são os de crescimento em mosaico formando linhas de “contorno de pequenos ângulos” (*small angle boundaries*), de formação de hélices em espiral na cristalização (*hillocks*), de estrias e de geminações. As geminações são defeitos de intercrescimentos simétricos de cristais num mesmo eixo C e dentre elas a mais comum no quartzo encontrado no

Brasil é a **geminção Lei Brasil** que são imperfeições geradas durante o crescimento do quartzo  $\alpha$  na presença de íons de Fe (Preusser et al., 2009). Na geminação Lei Brasil os arranjos em forma de hélice são orientados para a direita ou para a esquerda ou seja, cristais de quartzo esquerdo e direito encontram-se formando uma geminação de penetração. Segundo Dana (1968) os geminados de penetração são constituídos de cristais que se interpenetram tendo uma superfície irregular de contato ou um eixo de geminação.

Uma representação esquemática da geminação Lei Brasil é mostrada na FIGURA 13.

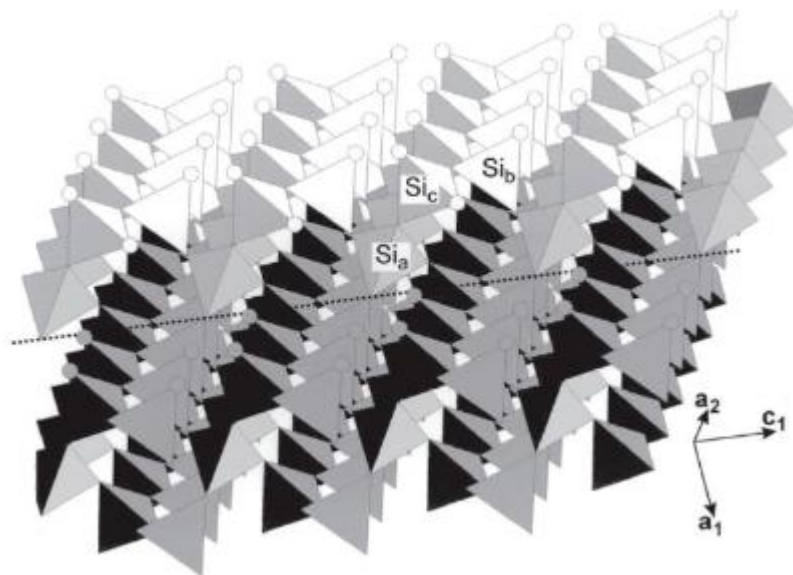


FIGURA 13 - Representação da geminação Lei Brasil no quartzo (Nagy, 2002).

A geminação Lei Brasil é polissintética ou seja é composta por camadas lamelares alternadas de quartzo levógiro e quartzo dextrógiro como mostra a FIGURA 14.

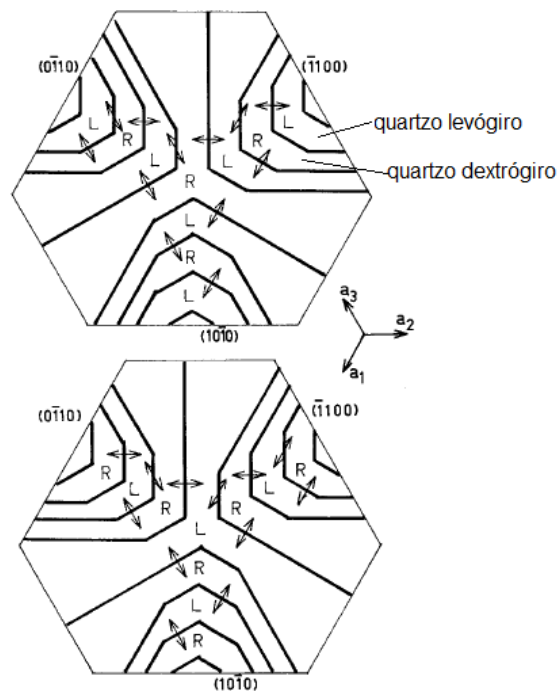


FIGURA 14 - Representação esquemática da geminação polissintética Lei Brasil, mostrando a alternância das camadas (McLaren et al., 1982).

Visualmente a geminação Lei Brasil pode ser observada como um padrão parecendo “impressão digital” sobre as faces romboédricas dos cristais de quartzo. Pode também ser encontrado no Brasil, mas com menos frequência, quartzo com **geminação Lei Dauphiné** que é uma geminação de penetração na qual o cristal geminado utiliza como seu eixo, o eixo C do outro cristal. Estes cristais geminados são constituídos de dois cristais direitos ou de dois cristais esquerdos.

Todos estes defeitos, os quais produzem descontinuidades da rede cristalina como já mencionados, são raramente considerados em trabalhos sobre quartzo e são ligados às condições de crescimento, temperatura, pressão, presença de elementos químicos nos fluidos, supersaturação em íons e cátions, e velocidade de crescimento. Como exemplo, o quartzo que tem um crescimento rápido apresenta estrias, e a quantidade e espessura das estrias é função desta taxa.

Segundo Laudisse & Bornes (1988) a quantidade de  $\text{H}_2\text{O}$  molecular, de OH e de outras impurezas, e os defeitos presentes na morfologia das superfícies dos cristais estão relacionadas diretamente com a taxa de crescimento do quartzo.

Os inúmeros trabalhos sobre a síntese do quartzo com fins tecnológicos e industriais evidenciam a importância destes defeitos na qualidade dos cristais (Laudisse & Bornes, 1988). Como resultado destes estudos fica claro que alta velocidade de crescimento favorece a incorporação de elementos, tanto substitucional como intersticial e também como microinclusões de elementos traços, de fluidos, de hidroxila e da água molecular. Assim, pode se concluir que somente taxas de crescimento muito baixa fornecem cristais de propriedades perto do ideal e de qualidade tecnológica. Na FIGURA 15, Henn & Schultz-Guttler (2012) mostram de forma esquemática alguns possíveis defeitos e interações no quartzo natural.

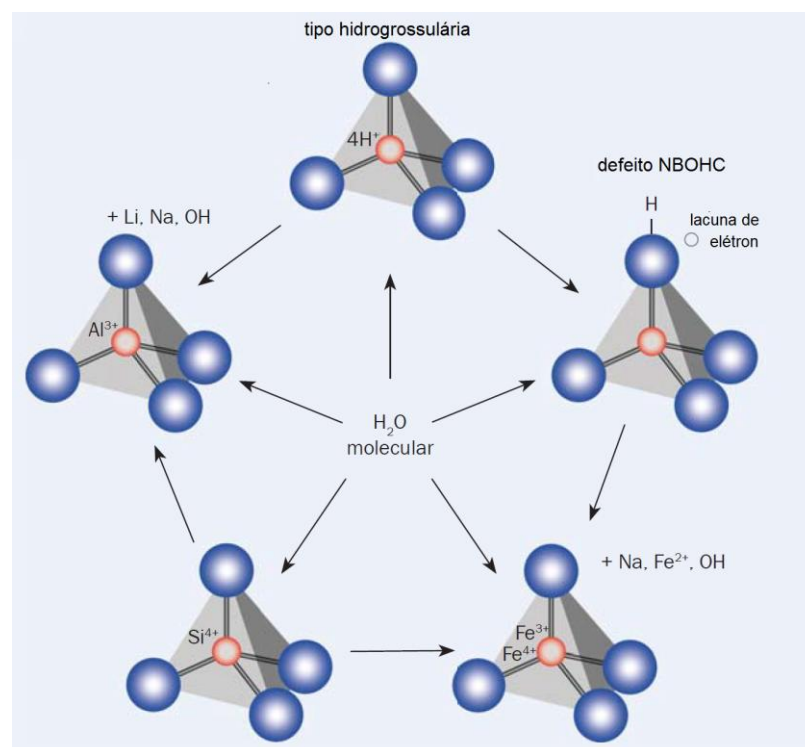


FIGURA 15 – Esquema ilustra a estrutura do quartzo natural com os possíveis defeitos e interações (Henn & Schultz-Güttler, 2012).



Como já descrito acima, no caso de material geológico é de supor que cristais de quartzo bem formados e limpos, considerados de primeira qualidade ou de qualidade gemológica estarão perto do ideal. Porém, cabe salientar que cada cristal de quartzo natural pode e tem a sua história de crescimento e, conseqüentemente suas particularidades com respeito à composição química, zoneamento, ordenamento interno das moléculas e defeitos pontuais, lineares e volumétricas. Estas considerações mostram que podem ocorrer inúmeras combinações de defeitos no quartzo natural e qualquer arranjo reflete a história geológica do cristal.

#### **4.2 Interação do quartzo com os elementos traços de Al, Fe e com a água molecular.**

A estrutura básica do quartzo é um tetraedro  $\text{SiO}_4$  em que a sílica pode ser substituída pelas impurezas de Al, Fe ou 4H e, para manter a estabilidade eletrônica e permanecer estável a cor obtida, estão presentes o Li, Na, Fe bivalente e a hidroxila (OH) ocupando os canais intersticiais da estrutura do quartzo. A água molecular também pode interagir com todos os defeitos e está localizada nos canais estruturais do quartzo ou ao longo dos “contornos de grão” (*grain boundaries*) dentro do crescimento mosaico (Callister et al., 2012), nos planos de geminação e nos defeitos de crescimento microestruturais dos cristais.

Henn & Schultz-Guttler (2012) descrevem os mecanismos responsáveis pela formação de uma variedade de cores e suas modificações em função da presença ou da interação dos elementos Fe e Al, da hidroxila e da água molecular com o quartzo macrocristalino. Neste trabalho, os autores agrupam os minerais de quartzo de acordo com as impurezas de Fe e Al, e da água molecular presentes nos cristais.

O **ferro** pode estar presente no quartzo tanto como íon substitucional do Si ou como íon intersticial. Estes íons de Fe são considerados precursores dos centros de cor da ametista (Lehmann et al., 1973). Segundo Lehmann et al., (1973) a formação do centro de cor é devida a uma transição de elétrons

provocada pela radiação  $\gamma$  que libera um elétron do íon  $\text{Fe}^{3+}$  substitucional e é capturado pelo  $\text{Fe}^{3+}$  intersticial. Assim o  $\text{Fe}^{3+}$  substitucional é oxidado para um centro de  $\text{Fe}^{4+}$  enquanto o  $\text{Fe}^{3+}$  intersticial é reduzido a  $\text{Fe}^{2+}$ . O espectro de absorção da ametista caracteriza-se por uma banda de absorção de no máximo em 545 nm (Rossmann, 1994; Neumann et al., 1984). O aquecimento da ametista à temperatura de aproximadamente 350 a 450 °C provoca um clareamento inicial no mineral e a formação simultânea de partículas de hematita devido ao aumento da concentração de ferro nos centros substitucionais e intersticiais originando uma cor amarelo alaranjado a amarronzado do citrino (Stock et al., 1977).

Uma variedade de ametista encontrada exclusivamente na região de Montezuma (MG) quando aquecida adquire a coloração esverdeada. A esta ametista é dada o nome de prasiolita. A sua ocorrência natural é rara e o aquecimento natural deve-se às atividades vulcânicas. O mecanismo da alteração da cor é uma mudança de valência dos centros ferro da ametista  $\text{Fe}^{4+}$  (S) e  $\text{Fe}^{4+}$  ( $I_4$ ) que são transformados em centros provisórios  $\text{Fe}^{3+}$  (S) e  $\text{Fe}^{3+}$  ( $I_4$ ) de coordenação tetraédrica. Posteriormente a cor verde é produzida pela mudança do  $\text{Fe}^{3+}$  ( $I_4$ ) para o  $\text{Fe}^{2+}$  ( $I_6$ ) de coordenação octaédrica. O espectro de absorção é caracterizado por uma banda larga com um máximo em 720 nm. A prasiolita irradiada e depois aquecida produz a cor violeta azul que Schultz-Guttler (2006c) denominou de safirita ou quartzo blueberry. O espectro de absorção é caracterizado por 2 bandas, um com máximo em 545 nm causada pelo centro  $\text{Fe}^{4+}$  e outra adicional a 720 nm devido ao  $\text{Fe}^{2+}$ . Assim, são absorvidos os comprimentos de onda do vermelho resultando na cor azul.

O **alumínio** pode também substituir o Si na estrutura cristalizado do quartzo e em quantidades maiores que o Fe uma vez que a concentração do Al é maior do que a do Fe. Como é um íon trivalente  $\text{Al}^{3+}$  necessita de íons intersticiais Li, Na, H ou OH como compensadores de carga que estão presentes dentro dos canais estruturais do quartzo. Os detalhes da formação de centros de cor do Al ainda são desconhecidos (Rossmann, 1994) mas as diversas

possibilidades de posicionamento dos íons intersticiais na rede cristalina podem explicar a formação das variadas cores com os tons que variam de marrom a preto chamados de quartzo fumê ou “morion” e os verde-amarelados chamados de “green gold” ou “lemon quartz”. Segundo Nunes et al. (2005) e Favacho Silva (2000) somente quartzo com alto conteúdo de Li produz o “green gold” e o espectro de absorção mostra uma banda em 400 nm e menos definida em 650 nm. Somente em algumas ocorrências no Brasil como em São José da Safira (MG) e Santana do Araguaia (PA) são encontrados cristais de quartzo que produzem o “green gold”.

A água molecular e a hidroxila estão presentes em quantidades significativas, da ordem de milhares de ppm segundo análises, em uma variedade de quartzo que é muito explorada atualmente e que adquire a coloração esverdeada após ser tratada com radiação  $\gamma$ . Chamada de quartzo verde (ou erradamente de ametista verde ou prasiolita no comércio) é encontrada principalmente em geodos de rochas basálticas da Bacia do Paraná. Uma forma simples de distinguir as 2 variedades de quartzo de cor verde é utilizar o filtro de cor Chelsea que mostra quando colocado sobre o quartzo verde, a cor avermelhada e sobre a prasiolita mostra-se esverdeada (Schultz-Guttler, 2007a).

A formação de centros de cor que causa a cor verde nesta variedade de quartzo, que é o principal objetivo deste trabalho, é diferente do mecanismo de mudança de cor da prasiolita, já visto anteriormente. Estudos realizados nestas amostras indicam a presença de altas concentrações da água molecular, de hidroxila (OH) e do silanol (SiOH) de até 5.000 ppm (Iwasaki et al., 1993). No entanto a concentração de outros elementos como o Fe, Al e Li são baixos, da ordem de 200, 300 e 15 ppm, respectivamente (Schultz-Guttler et al., 2009). A alta concentração de água molecular e silanol no quartzo satura toda a tendência de formação de centros de cor com base nas impurezas substitucionais de Fe e Al (Henn & Schultz-Guttler, 2012). Isso pode explicar a ocorrência de ametistas de cor roxa muito clara ou incolor em geodos, mesmo tendo a concentração de Fe comparável às das ametistas de cor muito intensa. A alta concentração de água no quartzo indica um crescimento muito rápido do cristal. Durante a geração

do cristal de quartzo a velocidade de crescimento pode variar afetando a quantidade de defeitos no cristal. Se o crescimento inicial for lento e posteriormente for rápido o quartzo pode-se formar com um núcleo de cor roxo (ametista) e as camadas externas de cor verde (quartzo verde). No exame macroscópico do quartzo verde pode-se observar na superfície do cristal um “brilho gorduroso” que está relacionado com alta concentração de água molecular (Henn & Schultz-Güttler, 2012).

## 5 CONTEXTO GEOLÓGICO DAS FORMAÇÕES DO QUARTZO

### 5.1 Domínios de formação do quartzo

Segundo Johnstron et al. (1946) e Franco (1957) citados em Barbosa et al. (1995) as ocorrências de quartzo no Brasil de acordo com a gênese podem ser classificados em depósitos primários e secundários. Os depósitos primários correspondem às formações de origem hidrotermal e pegmatítica e os depósitos secundários são os depósitos residuais que estão localizados próximos das formações hidrotermais e pegmatíticas, e que dão origem aos aluviões, colúvios e elúvios.

Os cristais de quartzo de qualidade gemológica encontram-se inseridos em dois grandes ambientes de formação geológica: a pegmatítica e a hidrotermal, sendo que quantidades significativas destes materiais podem ser encontrados principalmente nos estados da Bahia e de Minas Gerais, e nas regiões sul e sudeste do Brasil. Estas formações apresentam características de crescimento bem diferentes como explicado a seguir.

#### 5.1.1 Quartzo de regime pegmatítico

O **ambiente pegmatítico granítico** (Figura 16) também denominado de Província Pegmatítica Oriental Brasileira abrange todo o cinturão que se estende de Santa Catarina até o Rio Grande do Norte e partes da região Norte e Centro-Oeste.

O quartzo do ambiente pegmatítico é formado a alta temperatura e pressão (400 °C a 500 °C e aproximadamente 1500 a 3000 kgf/cm<sup>2</sup> de pressão) e tem uma baixa taxa de crescimento dos cristais. Segundo Laudisse & Bornes (1988) este quartzo apresenta pouco ou às vezes nenhum defeito de crescimento.



Figura 16 – Mapa geológico do Brasil com as indicações das formações hidrotermais da Bacia do Paraná e da Serra do Espinhaço, e das formações pegmatíticas graníticas (Adaptado Portal Brasil, 2012).

As variedades de quartzo que são encontradas nos domínios pegmatíticos são o citrino, a ametista, o quartzo róseo e o quartzo incolor principalmente da região de Minas Gerais, que pode adquirir quando submetido à radiação gama e ao tratamento térmico, as cores verde amarelado chamado comercialmente de “green gold” e amarelo amarronzado designado de “honey”. O quartzo “green gold” é encontrado na regiões de São José da Safira (MG) e Santana do Araguaia (PA) e o “honey” na localidade de Coluna, próxima à cidade de Itamarandiba (MG). As FIGURAS 17 e 18 mostram respectivamente as fotos do quartzo “green gold” e do quartzo “honey”.

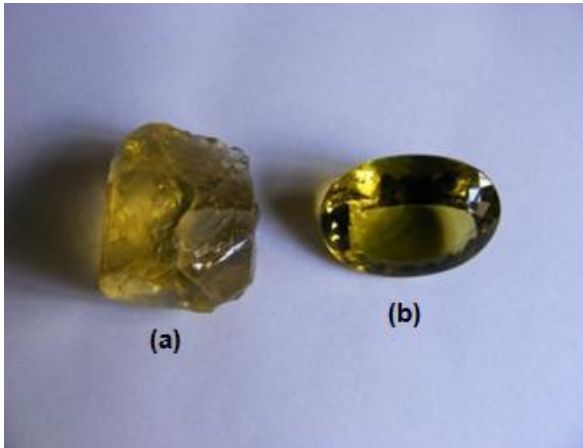


FIGURA 17 - Quartzo “green gold” bruto (a) e lapidado.(b).



FIGURA 18 - Quartzo “honey” incolor(a), após irradiado (b), irradiado e tratado (c) e lapidado (d).

Nassau (1984) classificou o “green gold” e o “honey” como sendo de mesma origem e chamou-os de citrino produzido por radiação. E Schmetzer (1989) denominou o quartzo de cor verde amarelado também de citrino. Vários trabalhos sobre o citrino em geral, incluindo o “green gold” e o “honey”, foram realizados, no entanto a discussão das causas das cores é complexa devido à diversidade de cores que o mineral quartzo pode adquirir pela irradiação (Muller et al., 2003). Samoilovich (1969) apresentou um modelo de centro de cor do citrino verde amarelado onde átomos de  $\text{Si}^{4+}$  são substituídos pelo  $\text{Al}^{3+}$  com cátions de  $\text{H}^+$  e  $\text{Li}^+$  como compensadores de carga gerando centro  $(\text{AlO}_4/\text{H,Li})^0$ . e mostrou que, as amostras de citrino com alto teor de Al, H e Li irradiados com 100 kGy e aquecidos a 200 °C, tornaram-se amarelo, fato observado também por Lehmann et al. (1973). Em outro trabalho, Lehmann (1971) mostrou que a cor amarelo claro poderia ser obtida do quartzo com alta concentração de Al e H, irradiado com dose aproximada de 10 kGy.

Schmetzer (1989) considera que o  $\text{Al}^{3+}$  é um íon compensador de carga e seja responsável pela formação do centro de cor cinza do quartzo e o  $\text{Al}^{3+}$  em conjunto com o íon  $\text{H}^+$  ou o  $\text{Li}^+$  causa a coloração verde-amarela. Iwasaki et al. (1991) mostraram que, nas amostras de lascas de quartzo hialinos de 10 ocorrências estudadas em 3 estados brasileiros (Bahia, Minas Gerais e

Tocantins), a concentração de Al (impureza estrutural) associado ao Li (compensador de carga) é alta em quartzo obtido de rochas graníticas, gnáissicas e pegmatíticas. Consideraram também que os principais compensadores de carga na substituição do Si pelo Al são o Li e OH pela formação dos centros Al-Li e Al-OH. De acordo com Favacho-Silva (2000) o quartzo incolor proveniente exclusivamente dos depósitos pegmatíticos graníticos da região de Minas Gerais com alta concentração de  $Al^{3+}$ ,  $Li^+$  e  $H^+$  adquirem a cor verde amarelado quando submetidos à radiação gama.

Nunes (2008) e Lameira et al. (2006) mencionam nos trabalhos sobre o quartzo de São José da Safira que a associação dos íons Al com o Li é responsável pelas cores verde, amarelo e marrom do quartzo cujas colorações variam de acordo com a dose de radiação recebida pelo mineral. Segundo Lameira et al. (2004) com doses abaixo de 100 kGy, obtém-se cores esverdeadas, com doses intermediárias, entre 150 kGy e 200 kGy são adquiridas as cores amarelada, e com doses superiores a 250 kGy obtém-se as cores amarronzadas. Essas tonalidades são adquiridas quando o quartzo irradiado é aquecido a uma determinada temperatura e nesta temperatura ocorre o início do fenômeno da termoluminescência.

### 5.1.2 Quartzo de regime hidrotermal

Os depósitos hidrotermais (FIGURA 16) compreendem as variedades de quartzo que são encontradas em:

➤ **Geodos disseminados nas rochas basálticas da Bacia do Paraná** como a ametista, a ágata e o quartzo hialino (incolor) que adquire a cor verde quando irradiado (300 kGy), como mostra a FIGURA 19, e que podem ser encontradas nas localidades de Ametista do Sul (RS), Quaraí (RS), Santana do Livramento (RS), Soledade (RS), Entre Rios (SC), Chopinzinho (PR), Uberlândia (MG) e Artigas (Uruguai). Os derrames basálticos da Bacia do Paraná atingem as regiões sudeste e sul do Brasil e partes do Uruguai, Argentina e Paraguai, com



área estimada em 790.000 km<sup>2</sup> (Juchem et al., 2008) e estão situados na Formação Serra Geral que pode atingir uma área superior a 1.200.000 km<sup>2</sup>. As FIGURAS 20 e 21 ilustram cristais de quartzo bruto incolor, verdes irradiados e lapidados.

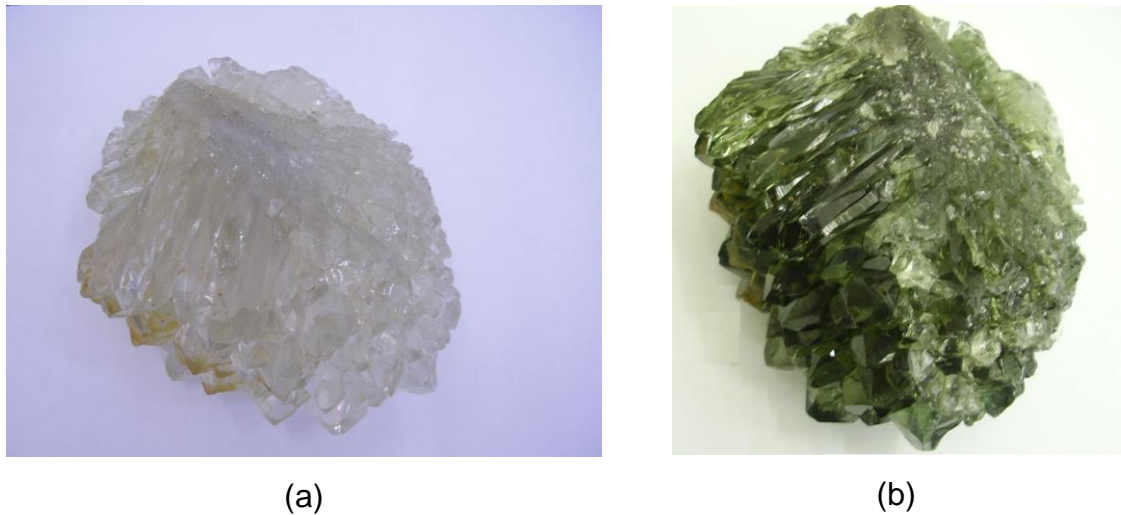


FIGURA 19 - Fragmento de geodo com quartzo incolor (a) da região de Ametista do Sul e verde após radiação gama (b), no IPEN-CNEN/SP.

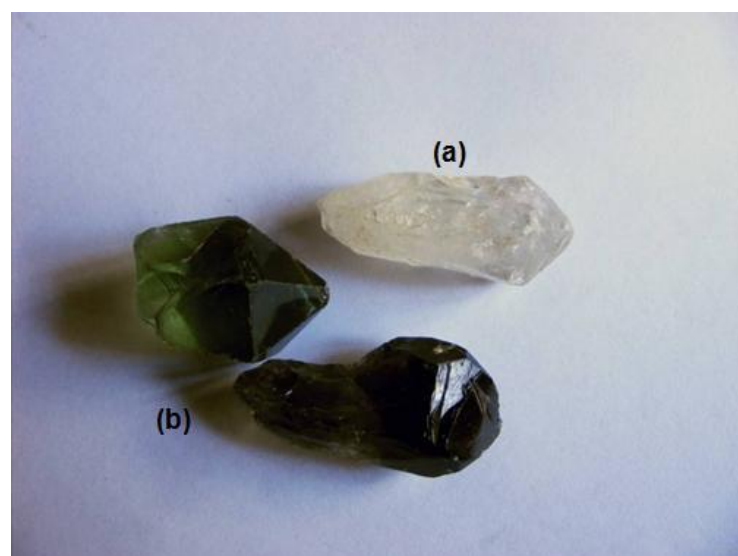


FIGURA 20 - Quartzo bruto incolor (a) e amostras brutas verdes irradiadas (b).



FIGURA 21 - Quartzo verde bruto e lapidado.

Os cristais de quartzo da Bacia do Paraná são gerados a baixa temperatura e pressão (Juchem, 1999), tem alta taxa de crescimento dos cristais, mostram muitas imperfeições durante o crescimento como as geminações e estrias e tem alta concentração de H<sub>2</sub>O molecular e de OH.

➤ **Veios da Serra do Espinhaço** que estão associados a rochas quartzíticas do Supergrupo Espinhaço (Favacho-Silva, 2000). A Serra do Espinhaço abrange principalmente os estados de Minas Gerais e da Bahia. Como variedades podem ser mencionados, o quartzo incolor quando irradiado se transforma em quartzo fumê ou morion, o citrino, a ametista, o quartzo incolor proveniente da região de Corinto (MG), Curvelo (MG), Oliveira dos Brejinhos (BA) e Macaúbas (BA) e a ametista encontrada exclusivamente na região de Montezuma (MG) que após o tratamento por aquecimento pode se tornar verde (denominada de prasiolita). como mostra a FIGURA 22. As amostras de quartzo das localidades de Oliveira dos Brejinhos e de Macaúbas foram estudadas por Correa (2010).



FIGURA 22 - Amostras de ametista e prasiolita da região de Montezuma (MG).

O quartzo da Serra do Espinhaço é formado a baixa e média temperatura (200 a 350 °C) e pressões maiores que o quartzo da Bacia do Paraná. Apresenta menos imperfeições ou seja tem pouco defeitos de crescimento.

As ocorrências naturais de quartzo verde, conforme Rossman (1994) são raras. Nassau et al. (1977) também menciona que exemplos de quartzo esverdeado são poucos e o seu ambiente de formação não tem sido amplamente discutido. Paradise (1982) descreve uma ocorrência ao norte de Reno, Nevada, onde ametista vesicular localizada próxima ao contato com um novo derrame quente de basalto transformava-se em quartzo verde. Mc Arthur et al. (1993) discute os depósitos de ametista de origem hidrotermal de Thunder Bay, no qual algumas ametista clarearam durante o aquecimento e formaram o quartzo verde claro. De acordo com Iwasaki et al. (1991) as análises realizadas em amostras de lascas de quartzo hialino, principalmente das regiões de Batatal (MG) e Oliveira dos Brejinhos (BA), constituídas de rochas quartzíticas, indicam que a quantidade de moléculas OH é predominantemente maior que a concentração do íon Li. Presumem também que, durante o processo de crescimento do cristal de quartzo

natural em soluções hidrotermais, o compensador de carga inicial na substituição do Si pelo Al, seja as espécies de H como o OH que é aprisionado em pontos específicos na estrutura geminada do cristal (Geminção Lei Brasil).

## **5.2 Aspectos geológicos das regiões amostradas na Bacia do Paraná**

### **5.2.1 Uberlândia (MG)**

A descoberta da indução da cor verde no quartzo incolor por meio do tratamento por radiação gama foi realizada em 2003 pela então empresa Embrarad a partir de testes em amostras de quartzo incolor procedentes do distrito de Uberlândia. Atualmente as jazidas de quartzo da região de Uberlândia estão esgotadas e a grande quantidade de quartzo incolor que está sendo tratada nos irradiadores de  $^{60}\text{Co}$  provém da região sul do Brasil, principalmente do estado do Rio Grande do Sul. O quartzo do distrito de Uberlândia ocorre nas rochas basálticas da Formação Serra Geral. Também, na região são encontradas rochas das Formações Botucatu, Adamantina e Marília. A Formação Botucatu é constituída de arenitos que se apresentam sob a forma de lentes sobrejacentes aos basaltos da Formação Serra Geral. A Formação Marília é formada por arenitos conglomeráticos ricos em feldspato e minerais pesados (Nishiyama, 1989).

### **5.2.2 Chopinzinho (PR)**

No distrito de Chopinzinho são registradas áreas de exploração de geodos mineralizados que mostram grande semelhança com as ametistas do estado do Rio Grande do Sul. (Licardo et al., 2008). Os geodos da região de Chopinzinho ocorrem em rochas basálticas da Formação Candói, pertencente ao Grupo Serra Geral, de acordo com levantamento realizado pela Mineropar (2006) no estado do Paraná. A Formação Candói é formada por derrames tabulares de

basalto maciço de cor cinza a cinza esverdeado com alto teor de  $\text{TiO}_2$  (Mineropar, 2006).

### **5.2.3 Entre Rios (SC)**

O distrito de Entre Rios e os municípios de Itapiranga e Quilombo são as poucas áreas que possuem lavras em atividade no estado de Santa Catarina. Embora estejam situados próximos às importantes áreas produtoras da região do Alto Uruguai no Rio Grande do Sul não tem sido registradas até o momento ocorrências com quantidade significativas ou comparáveis aos depósitos encontrados no Rio Grande do Sul (Branco et al., 2000). De acordo com Branco et al. (2000) os depósitos de quartzo incolor, ametista e ágata da região de Entre Rios ocorrem na área mineralizada conhecida como Área Itapiranga-Palmitos-Ipuaçu situada em rochas vulcânicas da Formação Serra Geral que ocupam aproximadamente metade da área do estado. São minas subterrâneas e os geodos, que podem atingir até 80 cm de diâmetro, estão incrustados no basalto de cor cinza que não sofre o processo de intemperismo facilmente como os do Rio Grande do Sul.

### **5.2.4 Ametista do Sul e Soledade (RS)**

O distrito de Ametista do Sul localizada na região denominada de Alto Uruguai e o distrito de Soledade situado no centro do estado são os maiores produtores de pedras respectivamente de ametista e de ágata do Rio Grande do Sul. Na região de Ametista do Sul os geodos ocorrem na porção central do derrame que tem uma espessura média de 1,5 m. Geralmente estes geodos possuem massa de 200 kg a 300 kg podendo atingir até 3.000 kg e 3 m de comprimento. Estes geodos formam bolsões de 3 a 4 m de extensão semelhantes a estruturas do tipo caixa de ovos (Branco et al., 2002). No distrito de Soledade são encontrados geodos arredondados a ovóides, de centímetros a metros extraídos da rocha vulcânica intemperizada, em garimpos a céu aberto (Juchem, 2009).

### **5.2.5 Santana do Livramento e Quaraí (RS)**

Os distritos de Santana do Livramento e Quaraí, situadas na região da Fronteira Oeste, atualmente não se destacam como regiões produtoras embora existam alguns garimpos em atividades (Branco et al., 2002). Na região de Santana do Livramento, os geodos são extraídos a pouca profundidade no basalto já muito intemperizado e topograficamente estão localizados a poucos metros abaixo do quartzo-arenito silicificado e acima do nível do basalto maciço com diáclases verticais (Augustin, 2007). A região de Quaraí é caracterizada por rochas vulcânicas básicas e por arenitos quartzosos pertencentes respectivamente à Formação Serra Geral e à Formação Botucatu (IBGE, 1986).

### **5.2.6 Artigas (Uruguai)**

O distrito de Artigas, que faz fronteira com a cidade de Quaraí, é considerada uma das maiores ocorrências de ágata e de ametista e é comparável às jazidas encontradas na região de Ametista do Sul. De acordo com Duarte (2008) os geodos mineralizados são preenchidos principalmente com ágata, quartzo incolor e ametista que ocorrem na sequência da borda para o centro da cavidade. Na região foram reconhecidas a ocorrência de 6 derrames basálticos com espessuras que variam de 9 m a 50 m. Segundo Duarte (2008) em 2 derrames denominados de Catalán e Cordillera situados nas posições 2 e 4 dispostos de baixo para cima se encontram os geodos mineralizados. Estes derrames são compostos de rochas basálticas andesíticas da Formação Arapey que é equivalente à Formação Serra Geral.

## **5.3 Considerações sobre a gênese dos geodos**

Inúmeras teorias foram apresentadas na tentativa de explicar a origem e a mineralização dos geodos da Formação Serra Geral.

A proposta apresentada por Bossi et al. (1974) descreve que os geodos se originaram a partir das cavidades preenchidas com gases retidos durante a solidificação da lava vulcânica e a formação de minerais de sílica no interior das cavidades poderia ter ocorrido com a deposição de minerais pelas soluções hidrotermais enriquecidas em sílica durante o seu movimento nas rochas basálticas ou com as mineralizações causadas pelas soluções residuais resultantes dos processos de cristalização do magma rico em sílica.

Proust et al. (2007) citado em Duarte (2008) no estudo com derrames portadores de geodos da região de Ametista do Sul, descreve que o fluido presente no magma pode migrar e *coalescer* (processo químico de união de duas ou mais parcelas de uma fase) para originar as vesículas e os geodos, que ao se formarem já estão preenchidos com CO<sub>2</sub> e vapor de água. Proust et al. (2007) estimaram o tempo de 12 anos para a solidificação da lava vulcânica e um tempo de 3 a 4 anos para a formação da zona de geodos após a extrusão do magma para uma camada de cerca de 30 m de espessura.

De acordo com Juchem (1999) os depósitos minerais de origem hidrotermal são formados pela precipitação e deposição de uma massa de minerais constituídos a partir de elementos químicos carregados por uma solução aquosa quente que flui através de fraturas, poros ou interstícios. Esta solução hidrotermal pode provocar a retirada de elementos químicos das rochas circundantes e enriquecendo-se durante o longo percurso que pode ser de dezenas de quilômetros antes de atingir as cavidades existentes no basalto formados por bolhas de gás.

Na região de Artigas, Bossi et al. (1974) propuseram que o arenito da Formação Tacuarembó, equivalente à Formação Botucatu, sofreu o processo de fusão e dissolução devido ao calor da lava produzindo a sílica para a mineralização dos geodos com a ametista. Esta sílica pode ser solubilizada pela água que está dissolvida no magma originando soluções ricas em sílica que tendem a subir e formar as cavidades que serão preenchidas quando a temperatura diminuir.

A proposta de Duarte (2008) e Hartmann (2008) sugere que o contínuo vulcanismo que atingiu as regiões de Ametista do Sul e de Artigas e formou camadas de basalto com espessura de 1.000 m da Formação Serra Geral e a presença do aquífero Guarani na Formação Botucatu situada logo abaixo, contribuíram para formar os geodos preenchidos com cristais de quartzo incolor, ametista, gipsita, calcita e selenita. O fluido teria sido originado com o aquecimento da água (100 a 150 °C) do aquífero Botucatu pelo magma basáltico (1150 °C a 1200 °C) e migrado para as camadas superiores de basalto através de extensas fraturas e transformando-se em uma solução aquosa rica em sílica durante o percurso até se infiltrar nas cavidades existentes no basalto.



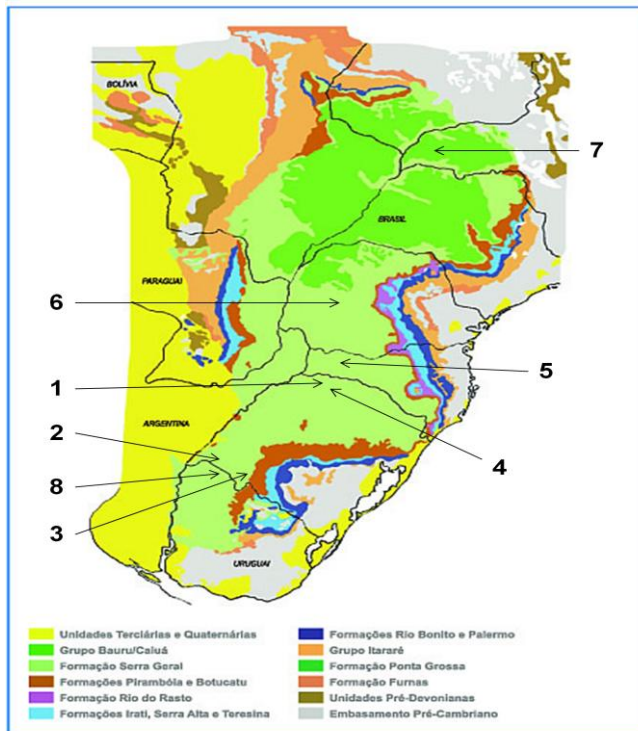
## 6 MATERIAL E MÉTODOS

### 6.1 Material

Neste trabalho foram utilizadas amostras de quartzo incolor de origem hidrotermal de estrutura polimórfica do tipo  $\alpha$  e de variedade macrocristalina, e em forma de lascas, de fatias, em pó e em cristais facetados e transparentes. Durante o andamento deste trabalho quinhentas amostras, aproximadamente, foram separadas e selecionadas para caracterização e análise posterior das suas particularidades.

Estas amostras são provenientes dos depósitos hidrotermais da Bacia do Paraná e foram coletadas nas localidades de Ametista do Sul (RS), Quaraí (RS), Santana do Livramento (RS), Soledade (RS), Entre Rios (SC), Chopinzinho (Pr), Uberlândia (MG) e Artigas (Uruguai). Elas ocorrem em geodos disseminados nas rochas basálticas, com área estimada em 790.000 km<sup>2</sup> (Juchem et al., 2008) e são da Formação Serra Geral que pode atingir uma área superior a 1.200.000 km<sup>2</sup>. As amostras foram doadas pelas empresas Murta Gems Comércio de Pedras Preciosas (MG), STOLL Pedras Preciosas do Brasil (RS) e LEGEP Mineração Ltda (SP). A FIGURA 23 mostra as regiões em que foram coletadas as amostras na Bacia do Paraná.

Foram utilizados também, como materiais de referência e de comparação, amostras de quartzo da região de Corinto (MG), Curvelo (MG), Brejinho (BA) e de Santana do Araguaia (PA) e amostra de sílica fundida ultrapuro identificado como GE 124 com baixo conteúdo de silanol, produzida pela empresa General Electric com o objetivo de auxiliar na identificação das hidroxilas (OH) nas amostras de quartzo.



MAPA 2.3 - MAPA GEOLÓGICO SIMPLIFICADO DA BACIA DO PARANÁ  
 FONTE: Modificado de Paulipetro, 1981

1. Ametista do Sul (RS)
2. Quaraí (RS)
3. Santana do Livramento (RS)
4. Soledade (RS)
5. Entre Rios (SC)
6. Chopinzinho (PR)
7. Uberlândia (MG)
8. Artigas (Uruguai)

FIGURA 23 - Locais de amostragem do quartzo hidrotermal da Bacia do Paraná (Adaptado ABAS, 2012).

Antes das amostras serem analisadas, todo o material de quartzo passou pela etapa inicial de limpeza superficial no laboratório do Centro de Tecnologia das Radiações – CTR do IPEN-CNEN/SP, e nas etapas seguintes, para algumas análises, foram preparadas amostras em pó e em fatias. Para a retirada das impurezas superficiais, as amostras foram limpas superficialmente com imersão em ácido nítrico por cerca de 1 hora e posteriormente lavadas em água deionizada. Para a preparação do pó, efetuada no laboratório do CTR, as amostras inicialmente em forma de pequenas lascas, foram maceradas no almofariz com pistilo ambos em ágata, até a obtenção de uma granulometria de 10 Mesh, aproximadamente. As fatias foram confeccionadas no Laboratório de Preparação de Amostras do Instituto de Geociências da USP e na empresa Opto Eletrônica S/A, a partir de cristais de quartzo límpidos e transparentes fornecidos pelo CTR. O corte das amostras foi efetuado perpendicularmente ao eixo C do cristal com espessuras de 2 a 5 mm, e posteriormente foram polidas em ambas as faces com água e óxido de cério.

As FIGURAS 24 e 25 mostram fatias de ametista da região de Ametista do Sul. A FIGURA 26 exhibe fatias incolores e verdes de quartzo da região de Artigas. As FIGURAS 27 e 28 mostram, respectivamente, fatias incolores das localidades de Brejinho e de Curvelo e a FIGURA 29 ilustra uma fatia de “green gold” da localidade de Santana do Araguaia. Estas fatias foram cortadas de cristais de quartzo e utilizadas na análise de infravermelho FTIR, e no estudo do comportamento da cor em função do conteúdo da água molecular.



FIGURA 24 - Fatias de ametistas menos intensas de Ametista do Sul.



FIGURA 25 - Fatias de ametistas mais intensas de Ametista do Sul.



FIGURA 26 - Fatias de quartzo incolor e verde claro de Artigas.



FIGURA 27 - Fatias de quartzo incolor de Brejinho.

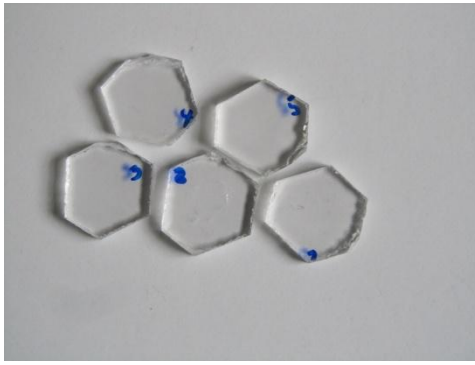


FIGURA 28 - Fatias de quartzo incolor de Curvelo.



FIGURA 29 - Fatia de "green gold" de Santana do Araguaia.

## 6.2 Procedimentos de irradiação

As amostras de quartzo incolor foram separadas em lotes de acordo com a dose a ser aplicada e foram submetidas à irradiação nos irradiadores *gammacell* e multipropósito de Cobalto-60, ambos instalados no Centro de Tecnologia das Radiações do IPEN-CNEN/SP. No *gammacell* foram irradiadas amostras em pouca quantidade e com doses da ordem de dezenas de kGy e no irradiador multipropósito de Cobalto-60, em quantidades maiores de amostras e com doses acima de 100 kGy.

O irradiador multipropósito do tipo compacto (FIGURA 30a) foi desenvolvido com tecnologia totalmente nacional e possui algumas inovações, como a porta de concreto giratória para a entrada e saída dos produtos na câmara de irradiação de forma contínua (Rela et al, 2002). Contém atualmente, 32 lápis de  $^{60}\text{Co}$  (FIGURA 30b) fixados em magazines que estão distribuídos em 2 *racks* e tinham uma atividade total de, aproximadamente, 4810 TBq (130 kCi) em agosto de 2013. As fontes seladas de  $^{60}\text{Co}$  do irradiador, quando não estão sendo utilizadas para uma das diversas finalidades tais como as mencionadas na SEÇÃO 1.1, ficam armazenadas no fundo da piscina a uma profundidade de 7 metros.

No irradiador multipropósito as amostras de quartzo foram irradiadas dentro de dispositivos, que são inseridos até o fundo da piscina com auxílio de cabos de aço e posicionados em frente às fontes seladas de  $^{60}\text{Co}$ . Estes

dispositivos são confeccionados com tela de aço inoxidável AISI 304 de malha fina e presos à uma armação do mesmo material como mostra a FIGURA 31. As irradiações de quartzo ocorrem normalmente durante os finais de semana ou a noite nos dias de semana quando o irradiador não está em operação. No multipropósito determinaram-se as doses totais aplicadas nas amostras, por meio da leitura dos dosímetros de polimetacrilato de metila (PMMA), do tipo Red Perspex 4034, da empresa inglesa *Harwell Dosimeters Limited* e utilizados para medidas de dose até 50 kGy, e dos dosímetros de triacetato de celulose (CTA) com trifênil fosfato da fabricante Fujifilm, empregados para doses até 300 kGy.



(a)



(b)

FIGURA 30 - Irradiador multipropósito do Centro de Tecnologia das Radiações do IPEN-CNEN/SP: (a) sala de controle, sistema de transporte e câmara de irradiação em concreto; e (b) fundo da piscina com as fontes seladas de  $^{60}\text{Co}$ .



FIGURA 31 - Dispositivo em aço inoxidável AISI 304 para a irradiação de quartzo no fundo da piscina do irradiador multipropósito.

No irradiador *gammacell*, modelo 220, série 142 da *Atomic Energy of Canada Limited* possui um compartimento com capacidade de até 3 litros, no qual são colocadas as amostras a serem irradiadas e um porta fontes circular onde estão distribuídos 35 lápis de  $^{60}\text{Co}$ , que totalizavam 55,5 TBq (1,5 kCi), em agosto de 2013 (FIGURA 32). No irradiador *gammacell*, as amostras de quartzo foram irradiadas dentro de beckers, contendo água desmineralizada com o objetivo de simular as mesmas condições de irradiação, sob a água na piscina do irradiador multipropósito de  $^{60}\text{Co}$ . Para se obter a dose desejada nas irradiações no *gammacell* utilizou-se uma tabela que é calculada e corrigida mensalmente pelo fator de decaimento do  $^{60}\text{Co}$ , em que constam os valores diários das taxas de dose.



FIGURA 32 – Irradiador *gammacell* instalado no Centro de Tecnologia das Radiações, do IPEN-CNEN/SP.

### 6.3 Métodos de caracterização

#### 6.3.1 Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma de Argônio (ICP/OES)

As concentrações das impurezas presentes nas amostras utilizadas neste trabalho, principalmente o Al, Fe, Na, K, Ca, Cr, Cu, Mg, Mn e Ni foram obtidas utilizando-se a técnica de espectroscopia de emissão óptica com plasma de argônio (ICP-OES) com tocha resistente a HF. É uma técnica muito sensível que possibilita uma análise multielementar simultânea de um grande número de elementos traços com alta precisão. Os valores dos limites de detecção são variáveis para cada elemento, como apresentadas na TABELA 6.

TABELA 6 - Valores de Limites de Detecção (LD) da análise ICP-OES.

<b>ELEMENTO</b>	<b>LD ( µg / g )</b>
<b>Al</b>	<b>45,0</b>
<b>Ca</b>	<b>2,0</b>
<b>Cr</b>	<b>8,0</b>
<b>Fe</b>	<b>25,0</b>
<b>K</b>	<b>40,0</b>
<b>Mg</b>	<b>1,5</b>
<b>Mn</b>	<b>1,5</b>
<b>Na</b>	<b>10,0</b>

O espectrômetro ICP/OES (FIGURA 33) consiste de um sistema de vaporização e nebulização da amostra em solução, e de uma fonte de excitação de plasma de argônio sustentada indutivamente numa tocha de quartzo por uma bobina de cobre, conectada a uma fonte de radiofrequência. A amostra é nebulizada como um aerosol e introduzida no plasma de argônio. Após a dessolvatação as partículas sofrem um processo de volatilização transformando-se em vapores iônicos e atômicos, os quais são excitados e emitindo posteriormente energia na forma de radiação eletromagnética com comprimentos de onda característicos de cada elemento. A intensidade dessa emissão indica a concentração do elemento na amostra (Mermet, 2005).



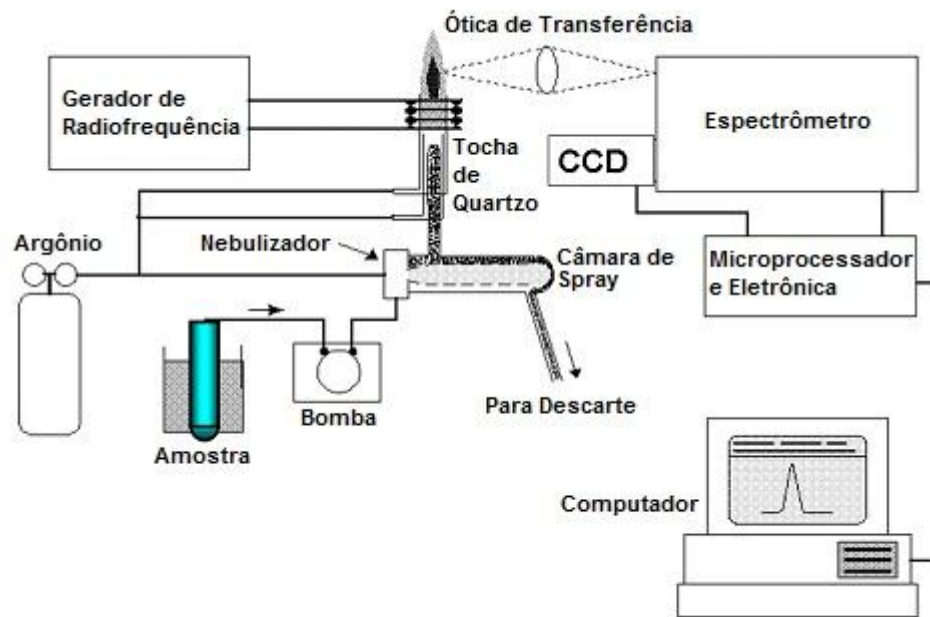


FIGURA 33 - Esquema de processamento da análise no espectrômetro ICP-OES (AANDB, 2012).

A análise foi realizada no Laboratório de Análises Química e Ambiental do Centro de Química e Meio Ambiente – CQMA do IPEN-CNEN/SP, onde foram efetuadas, as etapas de abertura e solubilização do pó de quartzo e as medidas, utilizando-se um espectrômetro de ICP-OES, modelo ARCOS da SPECTRO. No procedimento de abertura e solubilização, as amostras foram dissolvidas em sistema de micro-ondas fechado – PROVECTO, modelo DGT Plus, com ácido fluorídrico e ácido nítrico.

Para a determinação da concentração dos elementos Li e Co foi utilizada a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização por Forno de Grafita (GF-AAS) que proporciona uma alta sensibilidade, em função do processo eficiente de atomização em temperaturas elevadas. O limite de detecção baixíssimo de  $1,0 \mu\text{g/g}$  faz desta técnica um método com alto desempenho para análise de elementos traços. Este método consiste num pré aquecimento da amostra em um tubo de grafite para que os resíduos sejam reduzidos a cinza. Posteriormente ao aquecimento em temperaturas elevadas, em torno de  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $3000 \text{ }^\circ\text{C}$ , os elementos presentes no resíduo são atomizados, isto é, no estado atômico de vapor estes elementos absorvem a radiação de um

determinado comprimento de onda (pela excitação dos átomos do estado fundamental para um nível eletrônico excitado) e emitem a energia ao retornarem ao seu estado fundamental. A quantidade de radiação absorvida está relacionada com a concentração do elemento de interesse. Esta análise foi realizada no espectrofotômetro Analyst 800 Perkin Almer do Laboratório de Análises Química e Ambiental do CQMA, do IPEN-CNEN/SP.

### **6.3.2 Análise por Ativação Neutrônica ( NAA )**

A determinação da concentração das impurezas tais como Fe, K, Na, Mn, Cr e Zn, presentes nas amostras de quartzo usadas no trabalho, foi realizada pela análise por ativação com nêutrons. A análise por ativação neutrônica é considerada uma das técnicas mais eficientes para as análises multielementares de elementos traços e tem como características alta sensibilidade (concentrações abaixo de  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), precisão e exatidão.

Este método consiste basicamente em produzir isótopos radioativos a partir de elementos estáveis (amostras) por meio da irradiação, em reatores nucleares, sob um fluxo de nêutrons térmicos. Durante a irradiação, pode ocorrer a interação de nêutrons térmicos com núcleos alvos das amostras formando assim núcleos compostos radioativos e instáveis, e o excesso de energia é liberado com a emissão de radiação gama pronto. Durante a ativação os núcleos produtos instáveis iniciam o processo de decaimento com a emissão de partículas e da radiação gama cujo mecanismo é o de captura radioativa (IAEA, 1990). A FIGURA 34 ilustra o mecanismo da interação do nêutron com o núcleo alvo da amostra.

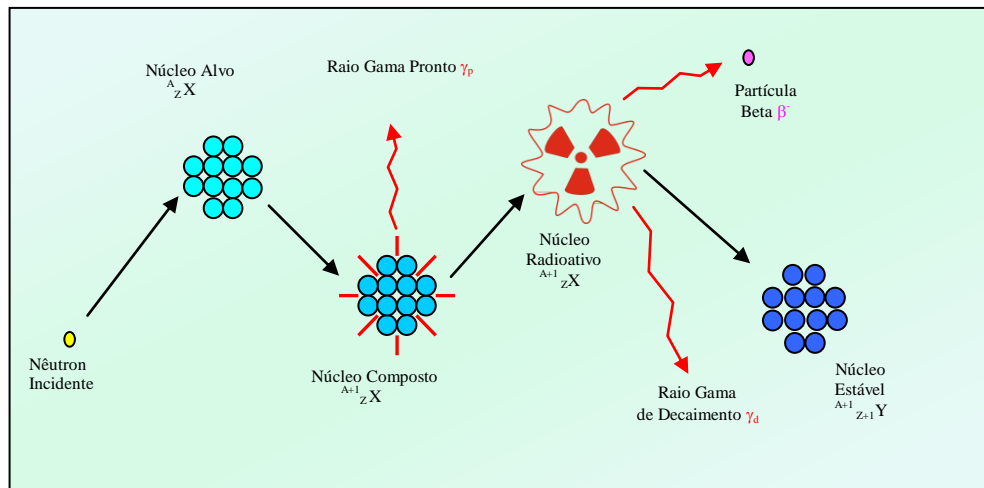


FIGURA 34 - Seqüência de eventos na ativação com nêutrons térmicos.  
(IAEA, 1990)

A radioatividade resultante é medida utilizando-se espectrômetros de raios gama, que são emitidos por cada radioisótopos. Estes radionuclídeos possuem características próprias de emissão (meia vida e energia dos raios gama emitidas), sendo possível determinar quantitativamente a concentração de cada elemento por comparação, utilizando-se padrões com concentrações conhecidas, que são irradiadas juntamente com as amostras.

As concentrações foram obtidas pela comparação da atividade do elemento na amostra com a do elemento no padrão e pela massa conhecida da amostra e do padrão, utilizando-se a equação 1:

$$C_a = \frac{m_p \cdot A_a \cdot C_p \cdot e^{\lambda(t_a - t_p)}}{m_a \cdot A_p} \quad (1)$$

Na qual:

$C_a$  e  $C_p$  = concentração do elemento na amostra ( $a$ ) e no padrão ( $p$ );

$m_a$  e  $m_p$  = massa da amostra e do padrão;

$A_a$  e  $A_p$  = atividade do elemento na amostra e no padrão;

$t_a$  e  $t_p$  = tempo de decaimento da amostra e do padrão; e

$\lambda$  = constante de decaimento do radioisótopo.

Os padrões e as amostras, com quantidades de 100 mg cada aproximadamente, passaram por 2 tipos de irradiações, no Reator IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP:

- Irradiações curtas de 20 segundos sob um fluxo de nêutrons térmicos de  $10^{12} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ , para a determinação de elementos de meia vida curta (horas), tais como o Na, Mn e o K.
- Irradiações longas de 8 horas sob fluxo de nêutrons térmicos de  $3,6 \times 10^{12} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ , para determinar elementos de meia vida longa (horas a dias), tais como o Co, Cr, Cs, Fe, Sb, Sc e Zn.

As amostras de quartzo em pó e os padrões foram medidos em um detector de Ge hiperpuro acoplado a um espectrômetro de raios gama. Estas análises foram efetuadas no Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica – LAN do IPEN-CNEN/SP, e o método utilizado foi a Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental – INAA (Parry 2003), que não requer nenhum tratamento químico prévio. Os valores dos limites de detecção podem variar de 0,04 mg/kg para o elemento Cr, a 2,4 mg/kg para o Fe.

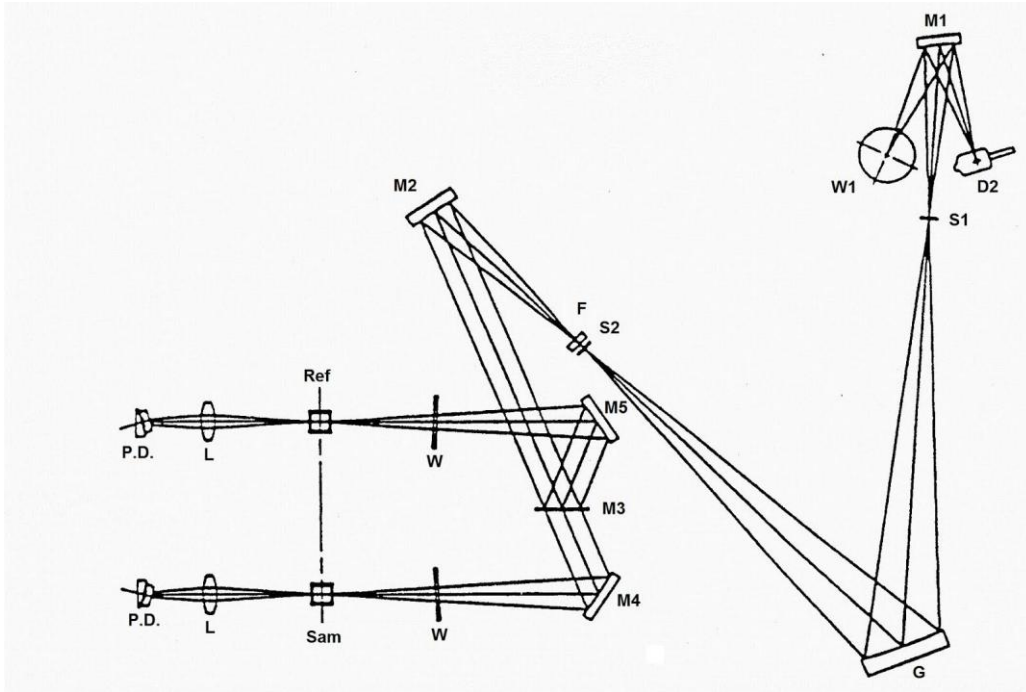
### **6.3.3 Espectroscopia de Ultravioleta-Visível ( UV-VIS )**

A técnica de espectroscopia de UV-VIS possibilita estudar a influência das impurezas presentes na estrutura cristalina sobre as propriedades ópticas do quartzo, tal como a cor. Esta técnica baseia-se na absorção da radiação eletromagnética cuja energia corresponde às transições eletrônicas das moléculas, através da passagem dos elétrons de valência do estado fundamental para os estados excitados.

A região espectral do UV-VIS envolve fótons e abrange a faixa do UV distante (10-200 nm), do UV próximo (200-400 nm) e do visível (400-750 nm) (Ewing, 1969). O espectrômetro utilizado é de duplo feixe e é constituído basicamente de uma fonte de luz que pode ser uma lâmpada de deutério (emissor UV) e uma lâmpada de halogênio ou tungstênio (para o visível); de um monocromador que tem por função separar uma radiação policromática de uma

estreita faixa espectral; de um compartimento para a amostra e para um padrão de referência (branco), e de detetores de radiação UV-VIS que são transdutores de entrada, os quais transformam a energia radiante em sinal elétrico.

O sistema fotométrico do espectrofotômetro utilizado está ilustrado na FIGURA 35. A luz emitida pela fonte de luz é refletida pelo espelho M1 e projetada sobre o monocromador. A fonte de luz é trocada automaticamente dependendo do comprimento de onda utilizado. A luz emitida passa pela fenda S1 e é difratada pela grade de difração G, gerando um espectro de linhas. As linhas passam pela fenda S2 selecionando o comprimento de onda e entram no filtro de corte F. Após a passagem pelo filtro de corte, a luz é então refletida pelo espelho M2 e dividida em duas partes pelo espelho M3 e refletida nos espelhos M4 e M5 respectivamente passando por uma janela de quartzo W e por fim a luz é focada no centro da amostra "Sam" e "Ref". Após passar através da célula da amostra, os dois feixes são concentrados pelas lentes L e incidem no fotodiodo P.D. O sistema é acoplado a um microcomputador que converte o sinal, obtendo os valores de transmitância e absorbância conforme os parâmetros previamente configurados. Todos os elementos ópticos, exceto as fontes de luz, são hermeticamente selados da atmosfera por janelas W para manterem-se livre a presença de poeira. (Shimadzu Corporation, 1994)



D2: Lâmpada de deutério	W: Janela
W1: Lâmpada de halogênio	M1 a M5: Espelhos
F: Filtro	L: Lentes
G: Rede de difração	Sam: Célula para amostra
S1: Fenda de entrada	Ref: Célula para amostra de referência
S2: Fenda de saída	PD: Fotodiodo

FIGURA 35 - Sistema fotométrico do espectrofotômetro UV-1601 PC.

(Shimadzu Corporation, 1994)

As posições das bandas do UV-VIS podem ser expressas em **número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )** ou em **comprimento de onda (nm)** e as intensidades dos feixes de luz absorvidas podem ser expressas em **absorbância (A)** ou **transmitância (T)**. A transmitância, que é dada em porcentagem, é definida como a razão entre a intensidade de energia transmitida pela amostra ( $I_t$ ) pela intensidade de energia incidente ( $I_o$ ), apresentada na equação 2:

$$T = I_t / I_o \quad (2)$$

A absorvância (A) se relaciona com a transmitância (T) por meio da equação 3:

$$A = \log (1/T) = - \log T \quad (3)$$

Foram efetuados ensaios de absorvância nas amostras dos cristais de quartzo, utilizando-se um espectrofotômetro de duplo feixe Shimadzu, modelo UV 1601 PC, do Laboratório de Dosimetria em Processos de Irradiação ( LDPI ) no CTR (FIGURA 36) . A região espectral de abrangência foi de 190 nm a 1100 nm, com velocidade média de escaneamento e intervalo de amostragem de 0,5 segundo.

Os espectros foram obtidos por meio da comparação entre 2 feixes, um que atravessa a amostra e outro que atravessa um cristal de quartzo incolor usado como branco. Nessas análises foram utilizadas amostras em fatias, com espessuras de 2 a 5 mm além das amostras selecionadas de lascas e cristais de quartzo finos e alongados, com faces planas naturais.



FIGURA 36 - Espectrofotômetro de duplo feixe Shimadzu modelo UV-1601 PC.

#### 6.3.4 Espectroscopia de Infravermelho (IR)

A espectroscopia de infravermelho é uma análise importante para a caracterização do quartzo pois permite investigar o arranjo dos grupos atômicos e moleculares, a influência das substituições de íons na estrutura dos minerais e,

principalmente, permite determinar a presença de hidrogênio por meio de espectros correspondentes às bandas da H<sub>2</sub>O molecular e de OH .

A radiação do infravermelho está compreendida entre a região do visível e microondas e é dividida em 3 regiões (Ewing, 1969): o infravermelho próximo ( 0,75-2,5  $\mu\text{m}$  ) , o médio ( 2,5-50  $\mu\text{m}$  ) e o distante ( 50-1000  $\mu\text{m}$ ). Quando as moléculas da amostra são submetidas à radiação infravermelho, elas sofrem determinados modos de vibração que podem ser: a **deformação axial** (estiramento), quando ocorre uma variação da distância entre dois átomos, sem sair do eixo de ligação e a **deformação angular** quando a posição do átomo muda em relação ao seu eixo original (Olsen, 1990).

#### 6.3.4.1 Técnica de Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica por transmitância utilizada na espectroscopia de infravermelho é a **Transformada de Fourier (FTIR)**, que usa um interferômetro composto por um espelho fixo, um espelho móvel e um divisor de feixe o qual separa a radiação de infravermelho emitida pela fonte (FIGURA 37). Uma parte é dirigida ao espelho fixo e outra parte ao espelho móvel de onde é refletida, e passando novamente pelo divisor de feixe, sendo então dividida e somente uma parte chega a interferir na amostra. Esta interferência é registrada num gráfico de intensidade denominado de **interferograma**, que após tratada com a Transformada de Fourier obtém-se um espectro de transmitância em função da frequência ou número de onda (Koenig, 1992).



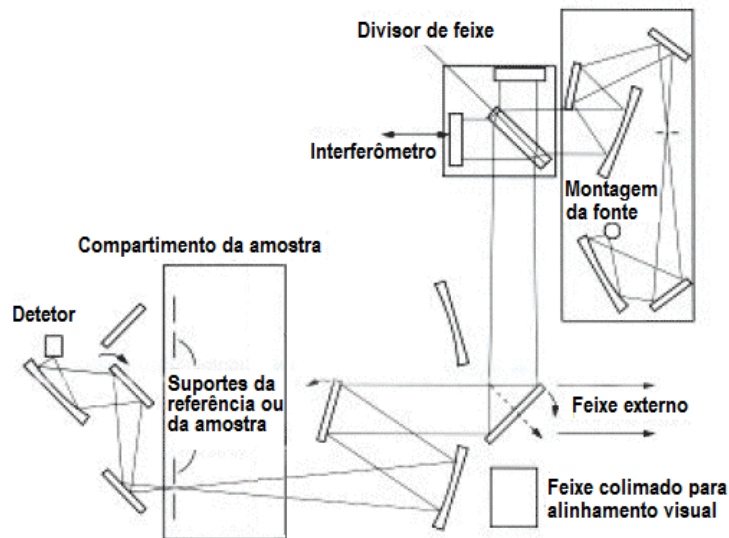


FIGURA 37 - Esquema de funcionamento do espectrômetro FTIR (NHML, 2012).

A técnica da análise no infravermelho FTIR é muito utilizada para estudar o comportamento e a presença da água e hidroxila em sólidos como também as absorções ligadas ao estiramento de ligações interatômicas. No caso da presença de água em materiais, a Lei Beer-Lambert permite relacionar diretamente a concentração das moléculas da H<sub>2</sub>O ou OH com a intensidade dos picos de absorbância obtidas dos espectros de infravermelho FTIR. Assim, para o quartzo tem-se a equação 4 (Stolper, 1982):

$$C = \frac{18,02 \times \alpha}{d \times \rho \times \varepsilon} \quad (4)$$

Na qual:

C = concentração da água expressa em ppm;

18,02 = massa molecular da água (g/mol);

d = espessura da amostra (cm);

$\rho$  = densidade do quartzo (2650g/L);

$\varepsilon$  = coeficiente molar de extinção ou absorvidade molar (L/mol.cm)

$\alpha$  = Absorbância a  $3500\text{ cm}^{-1}$  e  $3800\text{ cm}^{-1}$ . Valores definidos e utilizados em aplicações industriais e tecnológicas do quartzo (Sawyer, 1999) sendo apresentado na equação 5:

$$\alpha = \log (T_{3800} \backslash T_{3500}). \quad (5)$$

A absorbância no número de onda  $3800\text{ cm}^{-1}$  para o quartzo é mínima, praticamente nula, que é desprezível. Assim, foi utilizado o coeficiente molar de extinção linear na altura do pico a  $3500\text{ cm}^{-1}$  como medida para a estimativa do conteúdo de  $\text{H}_2\text{O}$  total. É reconhecido que a absorbância linear é uma aproximação e que o uso da absorbância integral é mais preciso. No entanto, como foi mostrado por Guzzo et al. (2009) a relação entre a absorbância linear e a quantidade de água determinada pela absorbância integral é uma reta. Assim, pode-se adotar o procedimento para a determinação da água por meio da absorbância linear.

#### 6.3.4.2 Técnica de Refletância Total Atenuada (ATR)

Para a análise das várias possibilidades de estiramento das ligações interatômicas em sólidos e no caso em questão no quartzo pode ser utilizada outra técnica para se obter espectros na região do infravermelho. Esta é a espectroscopia por reflexão interna chamada de **Refletância Total Atenuada (ATR)**. A técnica se baseia-se na reflexão que ocorre quando um feixe de radiação infravermelho (FIGURA 38) passa de um meio de maior densidade (cristal de AgSe) para um meio de menor densidade (amostras de quartzo em pó). Quando o ângulo de incidência na interface entre a amostra e o cristal for superior ao ângulo crítico (função dos índices de refração das 2 superfícies) ocorre a reflexão interna total. Neste ponto, antes de ocorrer a reflexão, o feixe atua como se ele penetrasse uma pequena distância (fração a vários comprimentos de onda) dentro da amostra há perda de energia, ou seja, há uma atenuação do feixe em comprimentos de onda correspondentes às bandas de absorção no infravermelho formando assim, as características espectrais de absorção da amostra. O feixe que penetra é denominada de onda evanescente (Kellner et al., 2004).

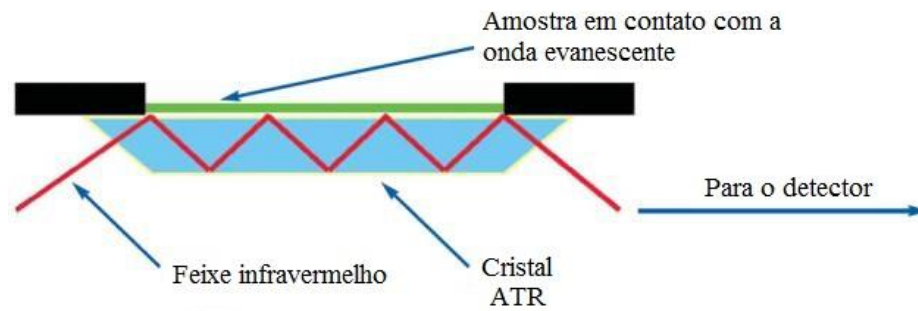


FIGURA 38 - Esquema da técnica da espectroscopia ATR (Temple University, 2012).

#### 6.3.4.3 Espectrômetros utilizados nas análises de infravermelho

As análises FTIR foram efetuadas no espectrofotômetro ABB Bomem Inc., modelo FTLA 2000, instalado na Gerência de Controle de Qualidade, da Diretoria de Radiofarmácia do IPEN-CNEN/SP (FIGURA 39), no espectrofotômetro FTIR Perkin Elmer Universal ATR Sampling Accessory Mod. Spectrum 100, do Laboratório de Caracterização de Compostos Orgânicos do CTR (FIGURA 40) e no espectrofotômetro Cary 500 Scan UV-VIS-NIR Spectrophotometer, do Laboratório de Cristal Iônico, no Instituto de Física da USP.

Os ensaios, no espectrofotômetro ABB Bomem, foram realizados na região do infravermelho próximo (NIR) e médio, em temperatura ambiente, com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e número de varreduras de 21 scans/min. As análises no equipamento FTIR Perkin Elmer Universal ATR foram efetuadas na região do infravermelho médio, também em temperatura ambiente, resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e varreduras de 10 scans/min. Nestes espectrofotômetros foram utilizados para análises, amostras de quartzo em fatias com espessuras de aproximadamente 2 mm.

No equipamento Cary 500 Scan foram feitas análises de espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-VIS) e do infravermelho próximo (NIR), em amostras de cristais de quartzo transparentes com faces planas naturais e em fatias de quartzo com espessuras de cerca de 2 mm.

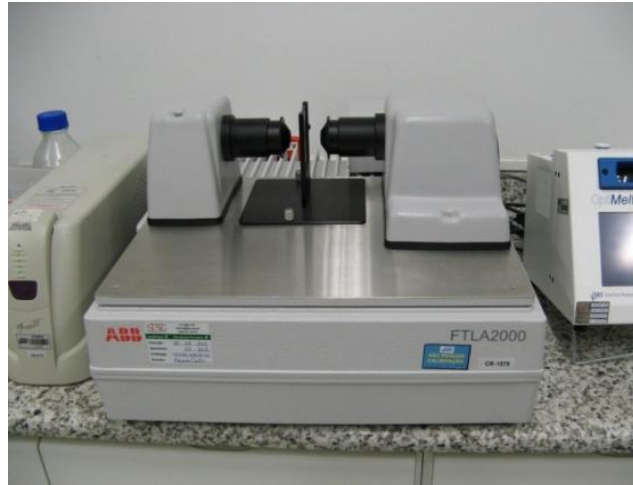


FIGURA 39 - Espectrofotômetro ABB Bomem Inc. modelo FTLA 2000.

Na análise por ATR foi utilizado o espectrofotômetro FTIR Perkin Elmer Universal ATR Sampling Accessory Mod. Spectrum 100 (FIGURA 40), com amostras de quartzo em pó. Estas amostras em pó foram colocadas em pouca quantidade (mg) no orifício, o suficiente para cobrir a superfície do cristal. Com auxílio de um braço dotado de uma ponta fina é aplicada uma pressão da amostra sobre o cristal, de modo a alcançar uma maior área de contato entre a amostra e o cristal e, conseqüentemente, obter uma maior intensidade das bandas e uma boa reprodutibilidade (Mirabella 1985).



FIGURA 40 - Espectrofotômetro FTIR Perkin Elmer Universal ATR modelo Spectrum 100.

### **6.3.5 Análise de Perda ao Fogo (LOI)**

A determinação da concentração de H<sub>2</sub>O total presente no quartzo foi efetuada utilizando-se a técnica de Análise de Perda ao Fogo. Para este ensaio foram utilizadas amostras de pequenas lascas limpas de quartzo das regiões de Artigas, Ametista do Sul, Chopinzinho, Quaraí, Santana do Livramento e Soledade. Antes da pesagem, as amostras passaram por mais uma lavagem superficial com detergente e acetona, e permaneceram durante um período mínimo de 15 horas na estufa à 100 °C, para retirada da água superficial.

Para os ensaios de aquecimento a 1000 °C foi utilizado o forno elétrico da marca NOVUS, com temperatura máxima de 1200 °C, dotado de mostrador digital de temperatura. Para a determinação das massas antes e após o aquecimento foram utilizadas 2 balanças analíticas para comparação: a Mettler-Toledo modelo. AB304-S, com 4 casas decimais e a Shimadzu Libror, modelo. AEL-40SM, com 5 casas decimais.

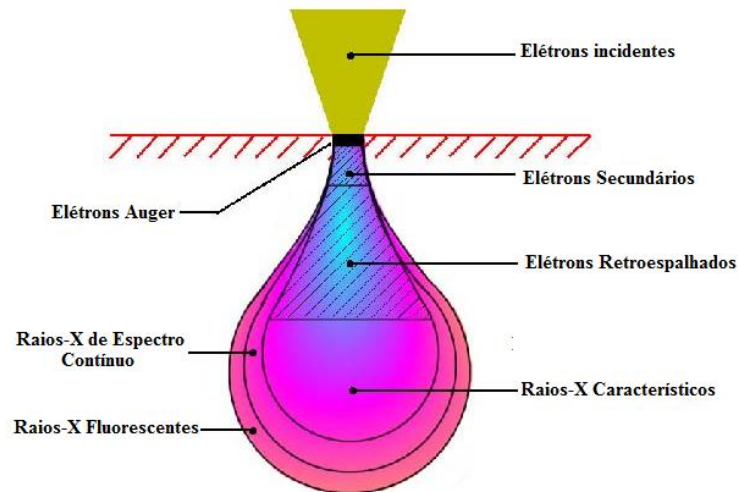
O limite de detecção da análise de perda ao fogo é de 0,01 %. Ressalta-se que a quantidade de água determinada por este método pode incluir água contida em inclusões fluidas de dimensões microscópicas e assim indicar uma quantidade maior do que aquela incorporada na estrutura de quartzo.

### **6.3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Com a finalidade de obter informações sobre a textura e a topografia das amostras, principalmente com relação à geminação Lei Brasil e as estrias, foram realizadas análises utilizando-se a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

O princípio de funcionamento da MEV consiste basicamente no uso de um feixe de elétrons de alta energia, para efetuar uma varredura na superfície da amostra de quartzo produzindo, principalmente, o retroespalhamento de elétrons e emissão de elétrons secundários e raios X característicos.

A região formada na amostra mostrada na FIGURA 41 em função da interação com o feixe de elétrons (profundidade de 1  $\mu\text{m}$  a 6  $\mu\text{m}$  dependendo do tipo de material) é denominada como Volume de Interação. Nessa região são produzidos os sinais que são detectados e utilizados na formação de imagens e na microanálise.



**Diagrama de Interação do Feixe de Elétrons**

FIGURA 41 - Interação de feixe de elétrons com a superfície de uma amostra (MEE INC., 2013).

O microscópio eletrônico de varredura (FIGURA 42) é constituído de uma coluna óptico-eletrônica, de um sistema de detectores, de um sistema de varredura, de uma câmara de vácuo com porta amostra e de um sistema de geração de imagens. No interior da coluna óptico-eletrônica, encontra-se o canhão de elétrons com o filamento de tungstênio, o cilindro de Wherelt e o ânodo, onde é produzido o feixe de elétrons de alta intensidade e as lentes condensadoras que colimam o feixe de elétrons produzido.



FIGURA 42 - Microscópio Eletrônico de Varredura MEV Tabletop Hitachi, modelo. TM 300.

Este equipamento permite realizar uma análise química qualitativa e semiquantitativa dos elementos presentes na amostra, graças ao sistema EDS (*Energy Dispersive Spectrometer*) acoplado ao MEV, capaz de detectar os raios X característicos produzidos pela amostra quando excitada com o feixe de elétrons. Neste trabalho foi utilizado o equipamento Hitachi, modelo TM 3000 – *Tabletop Microscope* (FIGURA 42), que permite ampliações de até 5000 vezes, instalado no Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais – CCTM do IPEN-CNEN/SP. Como este equipamento permite analisar amostras sem polimento e sem recobrimento metálico, foram utilizadas amostras de cristais de quartzo límpidos com superfícies exibindo as geminações e as estrias.

### 6.3.7 Polariscópio e Microscópio Gemológico

Para examinar os defeitos de crescimento “Realbau” das amostras de quartzo, com respeito às geminações e/ou inclusões, foram utilizados o polariscópio e o microscópio horizontal de pesquisa gemológica, ambos da empresa Schneider GmbH Idar-Oberstein, da Alemanha, instalados no Laboratório Gemológico do Instituto de Geociências da USP.

O polariscópio é um instrumento composto de uma fonte luminosa e de duas lentes polarizadores dispostos um sobre o outro e com planos de

polarização perpendiculares entre si, mostrado na FIGURA 43. A luz polarizada permite distinguir bem as regiões dos cristais que foram afetadas pelos defeitos volumétricos e lineares.



FIGURA 43 - Polariscópio marca Schneider Gmbh Idar-Oberstein do Instituto de Geociências da USP.

O microscópio gemológico (FIGURA 44) dispõe de uma fonte de luz conduzida por sistema de lentes, que atravessa uma amostra permitindo sua análise. A imagem resultante é ampliada por um sistema de objetivas e oculares, em até 400 vezes.

Nestes exames foram utilizadas amostras de fatias de quartzo com espessura de 2 mm, aproximadamente.



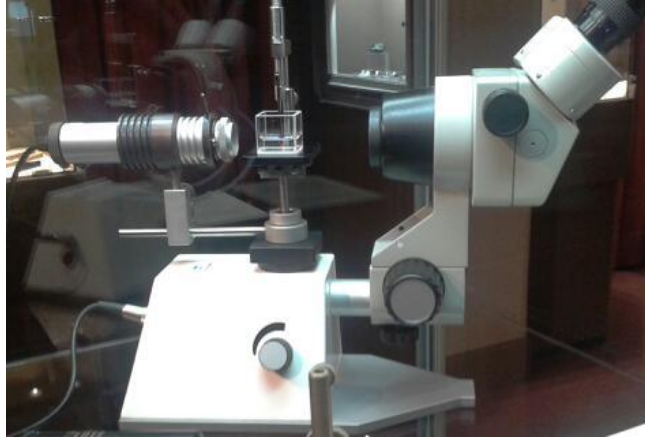


FIGURA 44 - Microscópio horizontal de pesquisa gemológica do Instituto de Geociências da USP.

## **6.4 Ensaio de saturação e estabilidade da cor**

### **6.4.1 Dose mínima de radiação**

Com a finalidade de avaliar e determinar a dose mínima necessária para obter a cor verde realizaram-se ensaios de intervalo de saturação em amostras de quartzo límpidos e transparentes. Foram selecionadas amostras de cristais pequenos e médios, finos e longos de quartzo transparente da região de Quaraí as quais foram irradiadas no Irradiador Multipropósito do IPEN-CNEN/SP, com várias doses. Posteriormente, as amostras foram analisadas no espectrofotômetro UV-VIS Shimadzu, modelo UV 1601 PC do Laboratório LDPI, no CTR para a determinação do coeficiente de absorção.

### **6.4.2 Estabilidade da cor à exposição UV e ao aquecimento**

Para realizar o estudo da estabilidade da cor à exposição da radiação ultravioleta foi utilizado o processo de exposição acelerada com o emprego de uma câmara de envelhecimento acelerado, destinada aos ensaios de materiais poliméricos, dentre outras aplicações.

O equipamento utilizado foi uma câmara da marca EQUILAM, modelo EQUV (FIGURA 45) que está instalada no Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais – CCTM, do IPEN-CNEN/SP. Esta câmara possui 8 lâmpadas fluorescentes de mercúrio de 40 Watts cada (4 lâmpada de cada lado), da marca Philips, que emitem radiação ultravioleta na região UVA de 340 nm (onda longa). O equipamento possui um sistema de ventilação que mantém a temperatura em torno de 50 °C. Especificamente para este trabalho, efetuou-se uma adaptação utilizando uma placa de Al sobre a qual foram colocadas as amostras de quartzo. Devido a essa adaptação só foi possível expor as amostras à radiação UV correspondente a 1 lâmpada fluorescente de 40 Watts.

Neste estudo foram utilizadas as amostras de cristais de quartzo verde com tonalidades claro, médio e escuro, das regiões de Ametista do Sul, Artigas, Quaraí e Uberlândia.



FIGURA 45 - Câmara de envelhecimento acelerado EQUILAM mostrando as placas de Al na parte inferior com as amostras de quartzo.

Para os ensaios da estabilidade da cor quanto ao calor, utilizou-se um forno doméstico elétrico, da marca Black & Decker com temperatura máxima de 350 °C, provido de uma tampa de vidro temperado, que permite acompanhar visualmente a descoloração das amostras de quartzo. Neste forno, foi utilizado um termopar de Cromel-Alumel tipo K acoplado a um termoregulador digital da marca Tholz MDH. O material utilizado neste estudo são amostras de cristais de

quartzo transparentes, provenientes das regiões de Ametista do Sul e de Artigas, irradiadas e separadas em várias tonalidades de verde. Estas amostras foram aquecidas, para descoloração, às temperaturas de 150 °C, 175 °C, 200 °C, 225 °C e 250 °C.

## 7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 7.1 Irradiação

A maioria das amostras de quartzo hidrotermal das localidades de Quaraí, Artigas, Ametista do Sul, Soledade, Santana do Livramento, Chopinzinho e Uberlândia, após ser submetida à radiação submersa, adquiriu uma coloração esverdeada podendo variar de uma tonalidade verde clara a verde intenso e alguns exibindo ainda um verde acinzentado. Tem-se observado nos ensaios que aproximadamente 70% a 80% das amostras irradiadas com doses de 300 kGy e 450 kGy, aproximadamente, exibem tonalidade verde acinzentada. Pode-se observar também que num mesmo lote de quartzo procedente de um mesmo local e irradiado com a mesma dose de radiação, alguns cristais não adquiriram a cor verde como mostram as FIGURAS 46 e 47. Cerca de 10% a 30% das amostras de quartzo permaneceram incolores e, aproximadamente, 10% adquiriram uma cor levemente violeta da ametista, confirmando tanto a presença de ferro nestas amostras, além da presença da geminação Lei Brasil.



FIGURA 46 - Amostras de quartzo da região de Quaraí, irradiadas a 300 kGy, mostrando uma variação de cores: verde, levemente roxo e incolor, e tonalidades de cinza.



FIGURA 47 - Amostras de quartzo de Ametista do Sul, irradiadas a 450 kGy. Notam-se amostras variadas com tonalidades verdes, roxas e incolores.

Observou-se também em algumas amostras, após a irradiação que a cor verde não está uniformemente distribuída ao longo do mesmo cristal, exibindo uma cor verde intensa na ponta e incolor na base do cristal ou inversamente, como mostrado na FIGURA 48.



FIGURA 48 - Amostras de quartzo verde da região de Artigas, mostrando diferentes tonalidades de verde ao longo do cristal.

Observando alguns cristais de quartzo, pode-se notar que as áreas mais esverdeadas do cristal concentram-se geralmente nas partes com mais estrias (FIGURA 49). As FIGURAS 50 e 51 mostram fragmentos de geodos incolores e verdes, após a irradiação com doses de 300 kGy, da região de Ametista do Sul.



FIGURA 49 – Alguns cristais de quartzo da região de Ametista do Sul, exibindo verde mais intenso nas áreas com mais estrias.



(a)

(b)

FIGURA 50 - Pequeno fragmento de geodo incolor (a) e verde (b), após irradiado a 300 kGy, da região de Ametista do Sul.



FIGURA 51 - Fragmento de geodo com cristais de quartzo incolor (a) e verde (b), após irradiado a 300 kGy, proveniente de Ametista do Sul.

A partir de um lote com grande quantidade de material irradiado a 300 kGy selecionou-se um grupo de 6 amostras variando de verde intenso (G1) a verde claro (G6), como mostra a FIGURA 52. Essa seleção foi utilizada como pedras mestras de tonalidade de cor, em todas as indicações e comparações de cor.



FIGURA 52 - Sequência das amostras de quartzo de verde intenso (G1) a verde claro (G6), utilizadas como pedras mestras de tonalidade de cor.

Constatou-se que a irradiação submersa em água para amostras de quartzo hidrotermal apresentaram-se os melhores resultados quanto à coloração, com o verde mais acentuado e com tons de cinza pouco intensos. No entanto, testes realizados com irradiação a seco em amostras de quartzo de mesma procedência, mostraram uma cor cinza bem intensa e predominante, com pouca coloração esverdeada.

De acordo com Schultz-Güttler (2013) uma das causas que poderia explicar essa diferença é o efeito provocado na estrutura do quartzo, principalmente pelo íon  $H^+$  formado pela radiólise da água, na piscina do Irradiador. Multipropósito. Tipicamente, no evento radiolítico pode ocorrer 3 principais estágios: o físico, o físico-químico e o químico (Le Caër, 2011) com a produção dos seguintes radicais livres:

- a)  $e^-_{aq}$  = elétron aquoso;
- b)  $H^+$  = íon hidrogênio;
- c)  $\cdot OH$  = radical hidroxila;
- d)  $H_2O_2$  = peróxido de hidrogênio;
- e)  $H_2O^+$  = água ionizada; e
- f)  $\cdot HO_2$  = radical hidroperoxila.

O íon hidrogênio ( $H^+$ ) e a hidroxila ( $\cdot OH$ ) são altamente reativos, devido à presença de um elétron isolado ou não emparelhado nas respectivas últimas camadas eletrônicas, que podem interagir quimicamente entre si ou com as moléculas do meio (Xavier, 2006).

O íon  $H^+$  formado pela hidrólise da água penetra rapidamente na estrutura interna do quartzo por meio dos canais estruturais, e atua como íon intersticial (compensador de carga para manter a estabilidade da cor) nas ligações com os oxigênios desemparelhados, que foram originados dos silanos por ação da radiação  $\gamma$ . Este mecanismo produz o defeito NBOHC (Centro de cor do oxigênio com elétrons desemparelhados que não participam da ligação), responsável pela cor verde no quartzo hidrotermal de geodos. É considerável a quantidade de íon  $H^+$  produzido pela radiólise, fato que pode ser constatado pelo pH medido da água da piscina que varia de 5 a 5,5 (ácido).



Este íon  $H^+$  produzido, e juntamente com o íon  $H^+$  e a hidroxila  $OH^-$  que estão presentes na estrutura do quartzo, podem também se ligar com os oxigênios desemparelhados, saturando todas as ligações do oxigênio e evitando assim, a formação dos centros de Al, que causam a cor preta ou cinza e do centro  $Fe^{4+}$  da ametista. Estes argumentos podem explicar a razão da irradiação submersa em água ter apresentado os melhores resultados em relação a irradiação a seco, como a utilizada no irradiador tipo panorâmico do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN, de Belo Horizonte (CDTN, 2013).

## 7.2 Análises químicas

Os resultados preliminares das análises químicas realizadas por ICP-OES e NAA indicam que as amostras de quartzo de origem hidrotermal são dominadas, principalmente, pelas impurezas de Fe, Al, Na, K e Ca, e de OH e  $H_2O$  constatadas na Análise de Perda ao Fogo (LOI). Os resultados das amostras de quartzo analisadas são mostradas nas TABELAS 6, 7 e 8. Foi efetuada também a análise, para comparação, de uma amostra de quartzo sintético GE 124 que apresentou os seguintes dados: Al (14 ppm); Fe (0,2 ppm); Na (0,7 ppm); Ti (1,1 ppm) e Li (0,6 ppm). Esta amostra pode ser considerada muito pura. Algumas amostras irradiadas adquirem uma coloração esverdeada e às vezes apresentam uma tonalidade cinzenta, quando as doses aplicadas são superiores a 600 kGy. Não foram encontradas, até o momento, estudos que expliquem o aparecimento desta coloração cinza. Pode-se, em princípio, deduzir que o alto teor relativo de Al seja um dos principais elementos responsável pela tonalidade cinza no quartzo verde hidrotermal.

Não há, até o momento, na literatura trabalhos sistemáticos que tratam da relação da composição química do quartzo hidrotermal com a intensidade da cor produzida nesses cristais.

As TABELAS 7, 8 e 9 referem-se às diversas técnicas de análise e, conseqüentemente, podem haver divergências quanto aos valores do mesmo elemento. Estas diferenças podem ser explicadas por dois fatores. O primeiro

refere se a sensibilidade das diferentes técnicas usadas, ICP-OES e NAA, e o segundo nas diferenças de composição do material analisado.

TABELA 7 - Análise de Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma de Argônio ICP-OES.

Elemento (µg/g)	Localidade							
	Ametista do Sul (RS)	Artigas (Uruguai)	Chopinzinho (PR)	Entre Rios (SC)	Quaraí (RS)	Santana do Livramento (RS)	Soledade (RS)	Uberlândia (MG)
Na	195 ± 6	147 ± 2	93 ± 13	84 ± 4	109 ± 12	208 ± 9	237 ± 21	230 ± 9
Al	287 ± 1	286 ± 19	141 ± 3	158 ± 3	148 ± 2	336 ± 11	327 ± 2	244 ± 23
K	104 ± 2	114 ± 1	69 ± 3	77 ± 3	81 ± 2	131 ± 3	109 ± 2	107 ± 5
Ca	50 ± 7	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0
Fe	89 ± 14	159 ± 8	164 ± 12	211 ± 12	80 ± 1	136 ± 8	138 ± 6	102 ± 3
Cr	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0
Mn	< 1,5	< 1,5	< 1,5	< 1,5	< 1,5	< 1,5	< 1,5	< 1,5
Zn	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0
Ni	< 16,0	< 16,0	< 16,0	< 16,0	< 16,0	< 16,0	< 16,0	< 16,0
Cu	< 25,0	< 25,0	< 25,0	< 25,0	< 25,0	< 25,0	< 25,0	< 25,0
Ba	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0
Mg	< 1,5	< 1,5	< 1,5	< 1,5	< 1,5	< 1,5	< 1,5	< 1,5

TABELA 8 – Análise de Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização por Forno de Grafita (GF-AAS).

Elemento (µg/g)	Localidade							
	Ametista do Sul (RS)	Artigas (Uruguai)	Chopinzinho (PR)	Entre Rios (SC)	Quaraí (RS)	Santana do Livramento (RS)	Soledade (RS)	Uberlândia (MG)
Co	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Li	1,8 ± 0,1	3,3 ± 0,1	1,3 ± 0,1	11,4 ± 0,1	1,4 ± 0,1	2,7 ± 0,2	2,3 ± 0,2	1,4 ± 0,2

TABELA 9 - Análise por Ativação Neutrônica – NAA.

Elemento (mg/kg)	Localidade							
	Ametista do Sul (RS)	Artigas (Uruguai)	Chopininho (PR)	Entre Rios (SC)	Quaraí (RS)	Santana do Livramento (RS)	Soledade (RS)	Uberlândia (MG)
Cr	21,1 ± 2,9	8,7 ± 0,8	5,0 ± 0,2	5,5 ± 0,9	1,17 ± 0,13	6,0 ± 1,5	7,2 ± 0,9	1,90 ± 0,16
Fe	142 ± 38	128 ± 37	101 ± 8	124 ± 18	19,44 ± 0,15	134 ± 9	120 ± 38	47,2 ± 4,2
K	91 ± 9	60 ± 6	33 ± 1	39 ± 2	49 ± 12	140 ± 3	204 ± 50	93 ± 15
Mn	1,1 ± 0,2	3,0 ± 0,2	0,4 ± 0,1	0,7 ± 0,1	4,6 ± 0,3	na	2,8 ± 0,5	na
Na	258 ± 20	156 ± 11	73 ± 1	53 ± 4	80,2 ± 3,1	274 ± 13	269 ± 18	211 ± 11
Zn	1,6 ± 0,1	nd	0,8 ± 0,1	nd	1,98 ± 0,43	nd	nd	2,03 ± 0,50
As	18 ± 6	nd	nd	16 ± 3	22 ± 2	105 ± 4	110 ± 9	23 ± 7
Co	255 ± 2	91 ± 23	69 ± 3	69 ± 2	487 ± 4	80 ± 2	74 ± 1	133 ± 20
Ce	167 ± 5	198 ± 64	261 ± 26	133 ± 7	65 ± 11	348 ± 3	98 ± 17	105 ± 15
La	13 ± 3	nd	nd	9 ± 1	32 ± 9	35 ± 3	11 ± 4	11 ± 1
Sb	63 ± 6	18 ± 6	25 ± 5	33 ± 6	92 ± 7	50 ± 2	51 ± 10	83 ± 17
Sm	13 ± 1	4,7 ± 0,6	1,9 ± 0,3	1,7 ± 0,5	2,7 ± 0,3	19 ± 1	17 ± 1	14 ± 1
Sc	1,2 ± 0,1	0,81 ± 0,42	2,4 ± 0,1	1,5 ± 0,5	0,68 ± 0,03	1,6 ± 0,1	0,58 ± 0,17	1,2 ± 0,4
Th	nd	nd	nd	nd	486 ± 11	nd	nd	nd

Uma comparação dos intervalos de concentrações de elementos menores, mostrados nas TABELAS 7, 8 e 9 com dados de amostras de quartzo de diversas localidades do Brasil apresentados no trabalho de Iwasaki et al. (1993) mostra que o quimismo das amostras de todas estas regiões é bem semelhante, e as variações mostradas são feições típicas, tanto do ambiente geológico de formação, como das condições locais e do tempo de crescimento de cada cristal. Como foi mostrado por Ihinger et al. (2000), as concentrações dos elementos traços e da água variam ao longo do cristal em função de certos setores de crescimento. Relações semelhantes foram mostrados por Lias et al. (1973) e Brice (1985) em amostras de quartzo sintético. Constatou-se que a velocidade de crescimento do cristal afeta muito a incorporação de elementos traços. Quanto maior a taxa de crescimento, maior a quantidade de impurezas (quartzo de origem hidrotermal).

### **7.3 Espectroscopia Ultravioleta Visível (UV-VIS) e Infravermelho (IR)**

Para detectar a presença da água molecular, das hidroxilas (OH) e silanol (Si-OH), e documentar a relação destes compostos com a formação da cor verde do quartzo hidrotermal proveniente de geodos da Bacia do Paraná, foram realizadas várias análises de infravermelho FTIR na região do infravermelho próximo e do médio. E para explorar e determinar as absorções na região do verde do espectro visível, também nas amostras de quartzo verde, foram efetuadas diversas análises de espectroscopia de ultravioleta visível.

Aproximadamente, 60 amostras de quartzo coletadas de diversas localidades foram analisadas no infravermelho, seja pela técnica FTIR ou pela técnica ATR. No caso de espectroscopia UV-VIS foram obtidos cerca de 55 espectros de várias amostras. Pelo fato de muitos espectros serem muito semelhantes, somente os espectros mais representativos serão abordados.

Com o objetivo de diferenciar as amostras de quartzo suscetíveis de tratamento, para produzir esta cor verde especial, foram analisadas e comparadas amostras de locais dos 3 diferentes grupos de ambientes de formação do quartzo:

➤ **Quartzo pegmatítico** – Amostra da localidade de Santana do Araguaia.

➤ **Quartzo hidrotermal:**

- Bacia do Paraná - Amostras das regiões de Ametista do Sul e Artigas
- Serra do Espinhaço - Amostras das localidades de Brejinho, Corinto e Curvelo.

E como material de referência utilizou-se a amostra de sílica fundida denominada de GE 124, ultrapura e com baixo conteúdo de silanol, para auxiliar na identificação das hidroxilas.

O gráfico da FIGURA 53 mostra os espectros na região do infravermelho próximo (NIR) de 3 tipos de amostras. O quartzo verde irradiado de origem hidrotermal proveniente de geodos da região de Artigas e 2 amostras de referência e de comparação: o quartzo pegmatítico irradiado da localidade de Santana do Araguaia e o material vítreo incolor de sílica fundida GE 124, também irradiado. Estas amostras foram irradiadas a 300 kGy, aproximadamente.

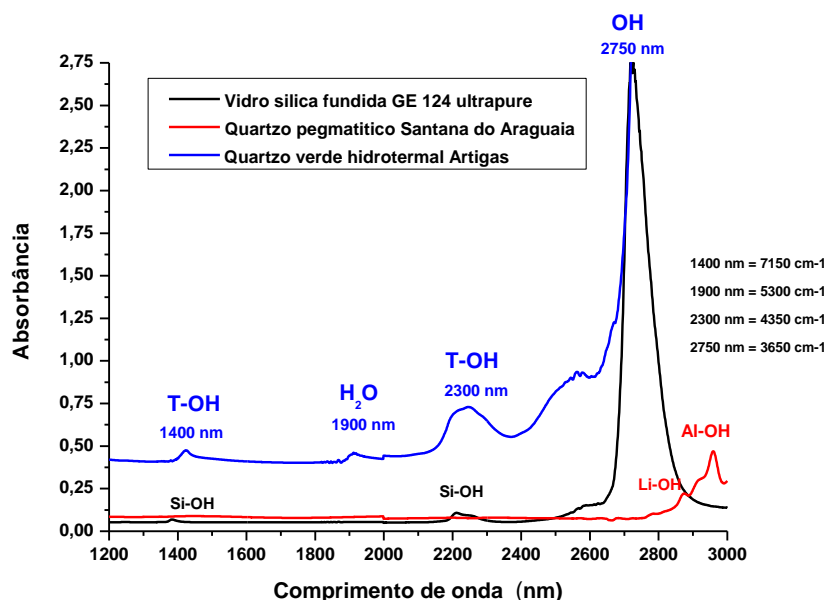


FIGURA 53 - Espectros de infravermelho próximo (NIR) qualitativo, de amostras de quartzo de Artigas, de Santana do Araguaia e de material vítreo de sílica.

Comparando os 3 espectros nota-se que só o quartzo pegmatítico tem os picos referentes aos compostos de Al-OH e Li-OH, próximos a 3000 nm que não aparecem nos espectros das outras amostras. Esses compostos são os responsáveis pela cor cinza do quartzo pegmatítico (Guzzo et al 1997). O espectro do material vítreo incolor GE 124, que permanece incolor após irradiado, mostra somente os picos de T-OH a aproximadamente 1400 nm e 2300 nm. Observa-se também no espectro do quartzo verde hidrotermal a presença do pico de T-OH a cerca de 1400 nm e o pico relativamente alto também de T-OH na região de 2300 nm. Esses picos são principalmente as primeiras vibrações de ordem superior do grupo silanol (Si-OH) (Yamagishi et al, 1997). Nota-se também um pico de H<sub>2</sub>O molecular a 1900 nm, aproximadamente, (Cannas et al 2005). Este conteúdo de H<sub>2</sub>O molecular e de OH no quartzos hidrotermal é único e somente o quartzo sintético (Bachheimer, 2000) e o quartzo microcristalino mostram características similares. Uma vez que somente a radiação produz a cor verde pode-se supor que a radiação  $\gamma$  interage com a H<sub>2</sub>O para separar o H<sup>+</sup> do OH<sup>-</sup> e que o grupo Si-OH presente nos defeitos pontuais ou lineares ao longo dos planos de geminação ou defeitos de crescimento será transformado em SiO (Hashimoto, 2001).

Este grupo Si-O é eletronicamente ativo para formar os centros de cor na banda entre 590 a 620 nm no espectro de absorção do visível, como mostra a FIGURA 54, e uma forte absorção a 220-260 nm na região do ultravioleta. Este centro é chamado de **“Centro de cor do oxigênio com elétron desemparelhado que não participa da ligação” (NBOHC)** e ocorre em vários tipos de sílica, quartzo cristalino ou amorfo. Essas 2 bandas de absorção formam efetivamente a janela de transmissão a 490 a 540 nm, aproximadamente, que produz a cor verde.

Na FIGURA 54 é mostrado o espectro UV-VIS e NIR de um quartzo verde irradiado da região de Artigas, mostrando diferentes intensidades de absorbância ao longo dos diferentes eixos do cristal. Os espectros foram obtidos com o cristal na posição paralela ao eixo a<sub>1</sub>, ao eixo a<sub>2</sub> e ao eixo óptico C, para explorar melhor as possibilidades de pleocroísmo da absorção da molécula de OH. Na região do VIS, o espectro mostra um pico de absorção a 592 nm com um coeficiente de absorbância de 0,2 cm<sup>-1</sup>. Esta é a absorção que produz a cor verde

definido pela janela de transmitância a 500 nm, aproximadamente, na região do verde do espectro visível. A posição é muito diferente de todos os picos conhecidos para a ametista e o citrino (Nunes et al, 2005) e varia levemente de 590 a 620 nm, para diferentes amostras indicando que diferentes precursores estão sendo ativados pela radiação  $\gamma$ . O coeficiente de absorbância depende da dose de radiação, uma dose baixa de radiação provoca baixa absorção e, conseqüentemente, produz um verde menos intenso. Uma vez que nenhum Fe ou Al absorve nesta região, mas somente o NBOHC, é muito provável que a radiação  $\gamma$  interfere na estrutura ou na água molecular (Aines et al., 1986) semelhante ao o que ocorre nas ligações tensionadas das fibras de sílica (Kaise, 1974), que produz a cor verde na banda de absorção a 630 nm.

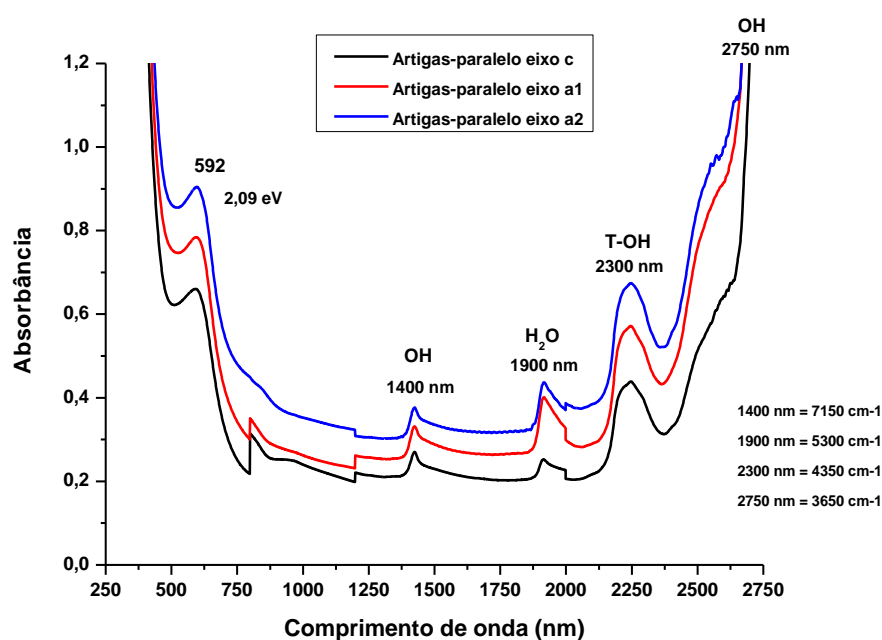


FIGURA 54 - Espectros UV-VIS-NIR qualitativo, do quartzo verde hidrotermal de Artigas.

A FIGURA 55 mostra os espectros obtidos por espectrometria UV-VIS de 5 amostras de quartzo da região de Artigas, com a graduação de tonalidades de verde intenso a verde claro, e 1 amostra de quartzo incolor. Como se pode



observar os espectros das amostras de quartzo verde apresentam picos na banda de 620 a 630 nm, enquanto que o quartzo incolor não mostra nenhum pico.

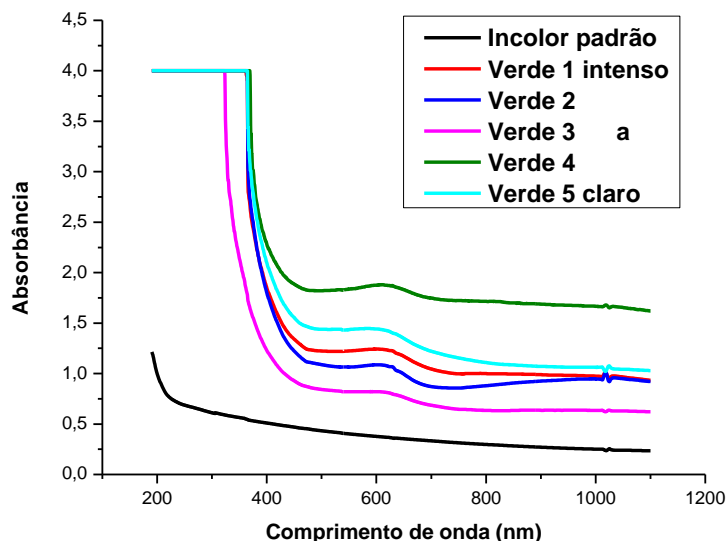


FIGURA 55 - Espectros UV-VIS qualitativo, de 5 amostras de quartzo, com tonalidades de verde intenso a claro, e 1 amostra de quartzo incolor.

Estes defeitos NBOHC são muito diferentes dos centros originados das substituições do Si pelas impurezas de Fe e Al. Os defeitos NBOHC se encontram em deslocamentos nas estruturas do cristal sem nenhuma ligação direta com os tetraedros de  $\text{SiO}_4$  ou podem estar presentes nas regiões de ligações muito tensionadas como nas geminações, nos defeitos de crescimento em degrau, nos defeitos de crescimento em espiral (Hosaka et al., 1986 e Stevens-Kaldeff, 2009). Examinando os cristais de quartzo verde de Artigas podem-se encontrar estrias finas e paralelas às faces romboédricas que são denominadas de *Geminação Lei Brasil* (McLaren et al, 1982), como mostradas nas FIGURAS 56 e 57. Estas estrias finas são indícios de crescimento do cristal muito rápido (Henn & Schultz-Güttler, 2009).



FIGURA 56 – Geminação Lei Brasil no quartzo verde, com detalhes das estrias finas e paralelas.



FIGURA 57 - Geminação Lei Brasil no quartzo verde.

A FIGURA 58 mostra os espectros de FTIR de 7 amostras fatiadas de um único cristal de quartzo hidrotermal proveniente da região de Ametista do Sul, e a placa de sílica fundida GE. Pode-se observar que as placas de quartzo e a GE apresentam os picos correspondentes a hidroxila (OH) a  $7050\text{ cm}^{-1}$  ( $1450\text{ nm}$ ),  $4450\text{ cm}^{-1}$  ( $2250\text{ nm}$ ) e  $3700\text{ cm}^{-1}$  ( $2700\text{ nm}$ ), aproximadamente. No entanto, somente as placas de quartzo hidrotermal exibem o pico da  $\text{H}_2\text{O}$  molecular a  $5250\text{ cm}^{-1}$  ( $1900\text{ nm}$ ).

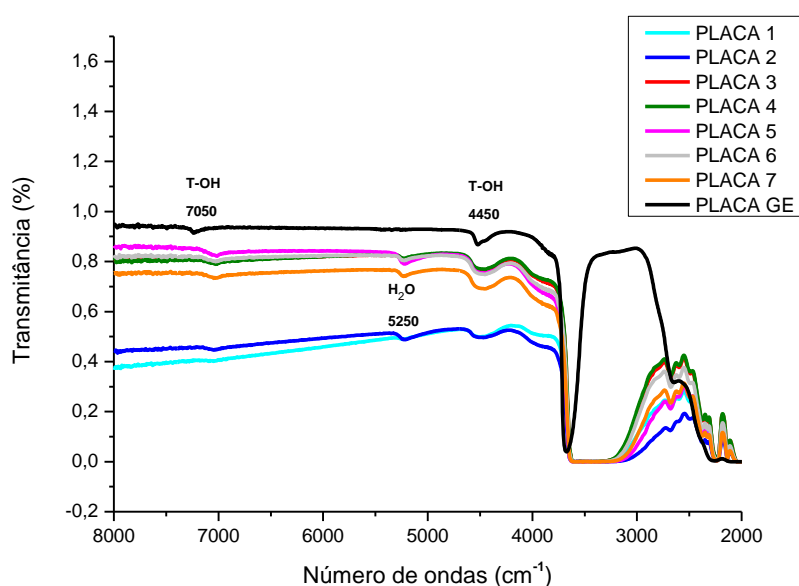


FIGURA 58 - Espectros de infravermelho FTIR das placas fatiadas do mesmo cristal de quartzo e da placa de sílica fundida GE.

A FIGURA 59 mostra os espectros FTIR de transmitância de várias amostras das localidades de Ametista do Sul (AMS), Artigas (AR), Brejinho (BS), Curvelo (CS) e Santana do Araguaia “green gold” (GG). O gráfico mostra bem a distribuição do conteúdo da H<sub>2</sub>O molecular nas diversas amostras. As amostras de Santana do Araguaia e de Curvelo (na parte superior da FIGURA 59) são pobres de H<sub>2</sub>O molecular e mostram picos ligados ao Al, Li e OH. As amostras de Brejinho mostram absorções maiores perto de 3.400 cm<sup>-1</sup> indicando já um conteúdo pouco maior em água molecular. As amostras de Ametista do Sul e de Artigas mostram transmitância beirando o zero e são amostras mais ricas em H<sub>2</sub>O. Com respeito ao silanol (Si-OH), analisando o intervalo do número de ondas perto de 4.500 cm<sup>-1</sup>, nota-se que as amostras de Santana do Araguaia e de Curvelo mostram linhas retas indicando a ausência total de silanol. As amostras de Brejinho mostram uma pequena absorção de silanol (4500 cm<sup>-1</sup>), bem menor do que as amostras de Ametista do Sul e de Artigas. Considerando que a espessura das placas das amostras de Ametista do Sul e de Artigas é de 2 mm, pode-se notar uma grande absorbância de silanol. Esta alta concentração de silanol pode estar relacionada com a grande presença da geminação polissintética Lei Brasil. As amostras de Curvelo e Santana do Araguaia, que não tem a presença de geminações, não mostram nenhum silanol.

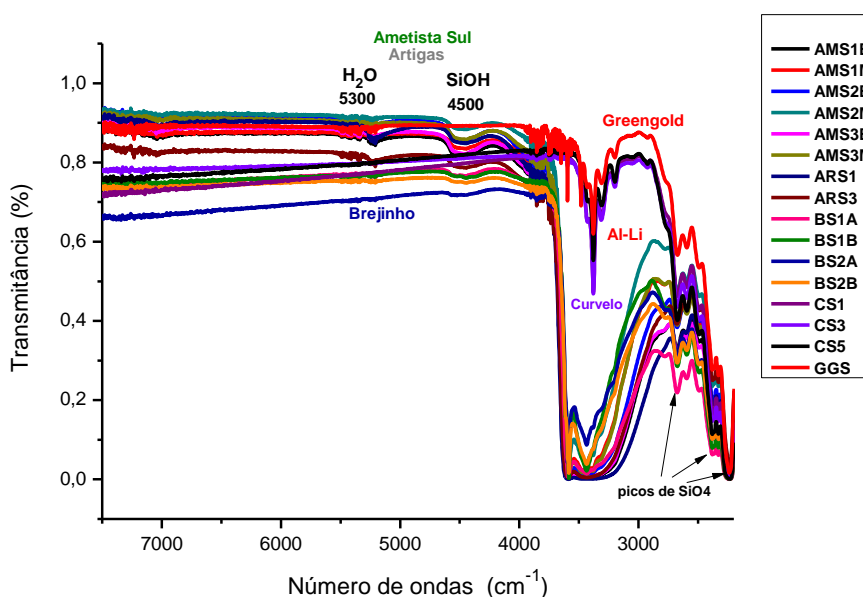


FIGURA 59 - Espectros FTIR de transmitância de amostras de quartzo na região de OH e H<sub>2</sub>O molecular.

Como já foi mencionado o quartzo pode conter: 1) a água molecular nas inclusões fluidas submicroscópicas ou nanométricas e 2) as moléculas que podem estar fixadas nas descontinuidades da rede cristalina (Realbau), ao longo dos limites das geminações, especialmente em combinações das geminações Lei Brasil e Dauphiné, e ao longo de linhas de crescimento em espiral (Kotru e Raina,1982).

Segundo Lias et al. (1973), a velocidade de crescimento exerce uma influência marcante na incorporação tanto da água como de outras impurezas. Além disso, alguns setores do quartzo são mais aptos em absorver impurezas em função da temperatura e da velocidade de crescimento. Esta incorporação da água pode se dar de duas maneiras: como molécula inteira fixada nas lacunas e nos canais da estrutura ou como em forma de hidroxila (OH). A análise de absorções no infravermelho na região do médio, de 400 até 4000  $\text{cm}^{-1}$ , não permite distinguir estas duas formas. Em trabalhos anteriores, principalmente o de Kats (1962) são conhecidas as ligações de OH com elementos traços tais como Al e Fe, mas não as suas especificações. Estas especificações somente podem ser estudadas por meio de análises de absorção no infravermelho próximo, entre 4000  $\text{cm}^{-1}$  até 8000  $\text{cm}^{-1}$ . Neste caso, foram necessárias amostras com espessuras maiores para que se possa ter uma maior absorção uma vez que as intensidades das absorções de ordem maior são mais fracas.

Para documentar esta especificação variável, foram selecionadas amostras de diversas procedências. Uma placa de cristal de Curvelo, proveniente de veio hidrotermal, de temperatura média e com composição química determinada pela presença de Al; uma placa de cristal de Breijinho, com condições de formação semelhante, mas com quimismo determinado pela presença tanto de Al como de Fe, e uma placa de cristal de Artigas, de condições de formação de baixa temperatura retirado de um geodo e incolor no estado natural. Este último é representativo de muitas outras amostras hidrotermais do Rio Grande do Sul e do Uruguai. Na FIGURA 60 são mostrados os espectros de transmitância destes locais no intervalo de 6000 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

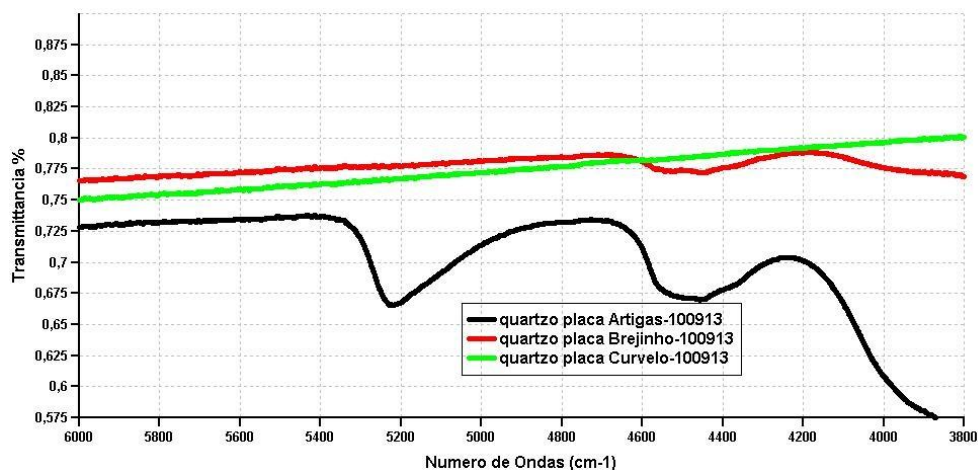


FIGURA 60 - Espectro no intervalo do infravermelho próximo de amostras de quartzo com várias especificações de água.

Analisando os gráficos da FIGURA 60, nota-se que o quartzo de Curvelo mostra neste intervalo uma reta sem absorções. A placa de quartzo de Breijinho mostra absorções entre 4300 e 4600  $\text{cm}^{-1}$ . E, finalmente, a placa de quartzo de Artigas mostra absorções entre 4300-4700  $\text{cm}^{-1}$  e perto de 5200  $\text{cm}^{-1}$ . As absorções na faixa de 4400  $\text{cm}^{-1}$  mostram ondulações indicando que eles contêm várias faixas de absorção. Segundo Aines et al. (1984), as absorções nas proximidades de 4400  $\text{cm}^{-1}$  são relacionadas ao T-OH, no qual T indica tetraedro. Assim, estas absorções podem ser Al-OH como também Si-OH (silanol). A absorção perto de 5200  $\text{cm}^{-1}$ , porém, é relacionada a  $\text{H}_2\text{O}$  molecular. Assim, pode-se concluir que a amostra de Curvelo contém pouca ou nenhuma concentração de água, tanto na forma de água molecular como na forma de silanol. A amostra de Breijinho contém silanol, como também tem geminação Lei Brasil, mas possui pouca ou nenhuma quantidade de água molecular, enquanto a amostra de Artigas mostra a água molecular e o silanol muito bem definidos.

É interessante observar que a sequência de cores possíveis que o quartzo pode desenvolver está diretamente relacionada com a quantidade de água, tanto a água molecular como o silanol, com os íons substitucionais dominantes de Fe ou de Al presentes no cristal e também com a dose de radiação recebida. Quartzo com pouquíssima ou sem nenhuma água e hidroxila ou silanol com química dominada pelo Al, desenvolve cores marrons. Quartzo com água

molecular e cujo quimismo é determinado pelo Al e Fe, desenvolve a cor roxa da ametista. E amostras tanto com silanol como com água molecular permanecem incolor ou desenvolvem a cor verde, em conformidade com os resultados mostrados por Hebert et al. (2008).

A quantidade de espectros obtidos pela espectroscopia via ATR apresentada na FIGURA 61, mostrou-se muito limitada já que não foi possível analisar o número de picos secundários na deconvolução do pico principal. Os picos das vibrações  $\text{SiO}_4$  do tetraedro encontrado no espectro do ATR corresponde bem aos valores citados na literatura (Hebert et al., 2008).

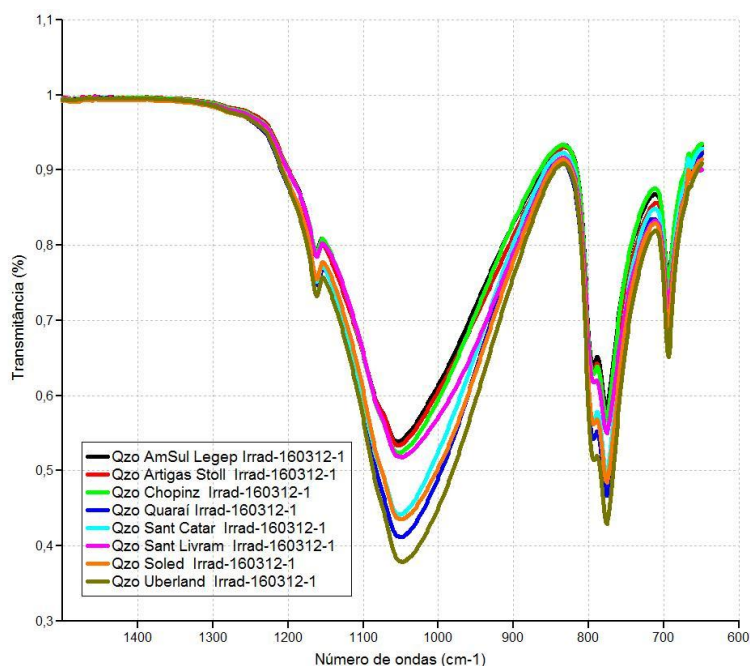


FIGURA 61 - Espectroscopia de infravermelho - ATR de amostras de quartzo irradiadas com 300 kGy, aproximadamente.

As variações na largura dos picos de absorbância detectadas pelo método de ATR são mostrados na FIGURA 62. O gráfico mostra espectros característicos de vários tipos de quartzo. Nota-se um espectro com pico estreito, próximo de  $1070\text{ cm}^{-1}$ , dois picos simétricos entre  $750$  e  $800\text{ cm}^{-1}$  e com um pequeno “ombro” (*shouder*), próximo de  $1200\text{ cm}^{-1}$ . A amostra é de um afloramento da localidade de Entre Rios, em Santa Catarina e pela simetria e

pelas bandas estreitas é considerada um quartzo bem cristalizado. A maioria dos outros espectros mostra-se com bandas largas e ou superposições de vários picos, com estes picos no intervalo de 750 a 800  $\text{cm}^{-1}$  assimétrico e, muitas vezes, com o pico principal subdividido em dois. Essa feição é ligada provavelmente a um certo grau de desordem na rede cristalina e nas distâncias interatômicas dos tetraedros de  $\text{SiO}_4$ . Assim, em lugar de um único pico estreito formam-se dois de larguras diferentes. A superposição de espectros e a limitação da técnica na deconvolução das curvas principais não permitiu mais explorar esta técnica para a obtenção de resultados, assim procuramos mostrar neste trabalho algumas análises já realizadas.

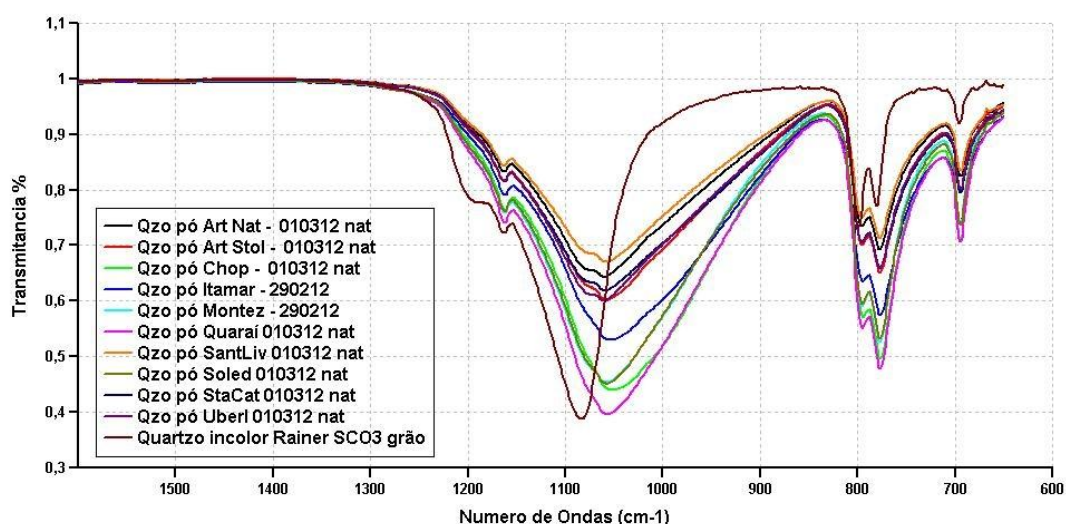


FIGURA 62 - Comparação de espectros no infravermelho de vários tipos de quartzo obtidos via ATR e um espectro com pico estreito de uma amostra da região de Entre Rios (SC).

#### 7.4 Determinação semiquantitativa da água (molecular e hidroxila)

Para avaliar o conteúdo de água e analisar o seu comportamento em relação as amostras de quartzo de diversas procedências e diferentes grupos de formação, foram efetuadas análises de espectroscopia infravermelho FTIR em

amostras de placas de quartzo com espessuras de 1,5 a 5,0 mm, das seguintes localidades:

- Ametista do Sul e Artigas – amostras de quartzo incolor de geodos encaixados em rochas vulcânicas. A origem deste quartzo está ligada a águas hidrotermais de baixa temperatura (Juchem, 1999);
- Curvelo e Santana do Araguaia – amostras de quartzo dominadas pela presença de Al e Li. Formadas em condições geológicas de média a alta temperatura e pressão; e
- Brejinho – amostra de ametista encontrada em quartzitos da Serra do Espinhaço e caracterizada pela presença simultânea de Fe e Al (Correa, 2010).

Na FIGURA 63 são mostrados onze espectros representativos destas localidades, com as letras iniciais indicando a procedência das amostras: Curvelo (CS); Santana de Araguaia (GGS), amostra de “green gold”; Ametista do Sul (AMS); Artigas (ARS) e Brejinho (BS).

Como os espectros FTIR foram obtidos com amostras de diferentes espessuras, todas as curvas foram normalizados para absorbâncias de 1 mm de espessura, dividindo os valores das absorbâncias pela respectiva espessura.

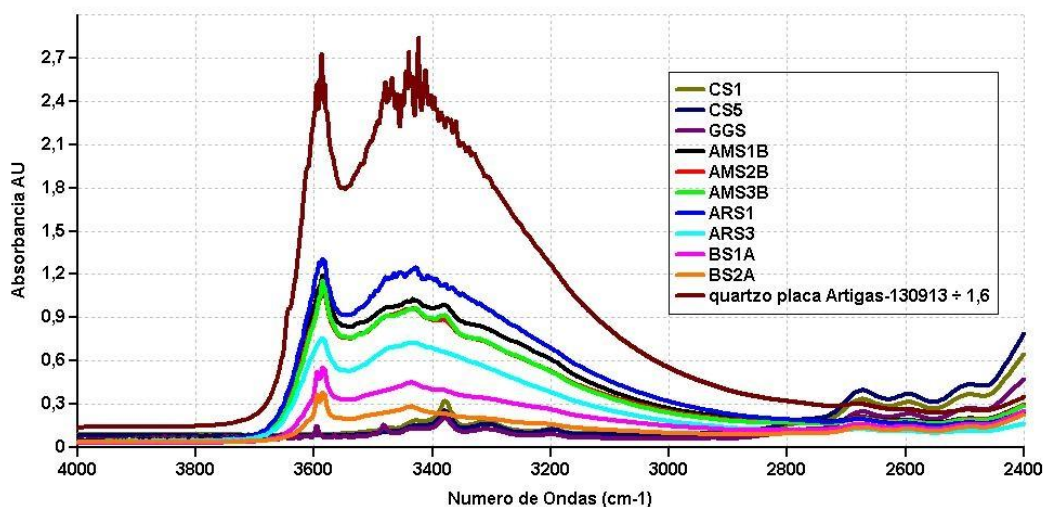


FIGURA 63 - Espectros de FTIR de amostras de quartzo de várias localidades, com as absorbâncias normalizados para 1 mm.



Analisando o gráfico, nota-se nitidamente uma subdivisão em dois grupos. O primeiro se destaca pela presença de um pico proeminente à  $3370\text{ cm}^{-1}$  e com absorções baixas no número de ondas de  $3500\text{ cm}^{-1}$ . Como já mencionado no Capítulo 6, este é o pico utilizado nas aplicações industriais e tecnológicas do quartzo para uso como ressonador, e utilizado também para a determinação do coeficiente de absorbância  $\alpha$ , que está relacionado com o conteúdo da água molecular (Sawyer,1999).

O segundo grupo de espectros é marcado pela presença de um pico marcante perto de  $3585\text{ cm}^{-1}$  e uma banda larga estendendo-se de  $3550$  até  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Nesta banda existem alguns picos sobrepostos de  $3440\text{ cm}^{-1}$  e  $3380\text{ cm}^{-1}$ , todos relacionados ao OH (Kats,1962).

Como também já citado no Capítulo 6, equação 4, para a determinação semiquantitativa da água contida nas amostras será utilizada a Lei de Beer-Lambert, que permite relacionar a concentração da água com o coeficiente de absorbância  $\alpha$  (Stolper, 1982):

$$C = \frac{18,02 \times \text{Absorbância}}{d \times \rho \times \varepsilon} \quad (4)$$

Na qual,

$C$  = concentração da água expressa em ppm;

18,02 = massa molecular da água (g/mol);

$\alpha$  = absorbância linear (altura do pico de absorbância) ou intensidade de absorbância;

$d$  = espessura da amostra (cm);

$\rho$  = densidade do quartzo (2650g/l); e

$\varepsilon$  = coeficiente molar de extinção ou absorvidade molar (L/mol.cm). Este valor  $\varepsilon$  é discutido na literatura, podendo variar de 50 a 77. Neste trabalho será adotado o valor de 67 L/mol.cm (Stolper, 1982).

Todos os valores de absorvâncias foram multiplicadas por 10, para transformar em AU (Unidade de Absorvância) por cm. A TABELA 10 mostra os valores das absorvâncias, das espessuras e da quantidade de água em ppm.

TABELA 10 - Absorvâncias (corrigidos para linha base) de várias amostras de quartzo, espessuras das fatias e conteúdo de água determinado a partir dos picos a  $3500\text{ cm}^{-1}$  e  $3440\text{ cm}^{-1}$ .

Amostra	Absorvância corrigida ( $\text{mm}^{-1}$ )		Linha base	Espessura amostra (mm)	Concentração água (ppm)	
	Pico $3500\text{ cm}^{-1}$	Pico $3440\text{ cm}^{-1}$			Pico $3500\text{ cm}^{-1}$	Pico $3440\text{ cm}^{-1}$
Ars1309	2,035	2,415	0,13	1,60	2065	2451
Ars1	1,04	1,196	0,0352	2,55	1055	1214
Ars3	0,592	0,695	0,0362	3,22	600	705
AMS1B	0,855	0,988	0,0433	2,3	867	1002
AMS2B	0,803	0,925	0,0387	2,04	811	937
AMS3B	0,803	0,924	0,0388	2,50	810	939
BS1A	0,347	0,423	0,0288	4,10	352	429
BS2A	0,195	0,250	0,0374	3,75	198	253
GG5	0,041	0,083	0,0495	2,37	41	84
CS5	0,020	0,071	0,081	3,74	20	72
CS1	0,025	0,098	0,0912	3,0	25	99

Uma comparação dos valores de água determinada a  $3500\text{ cm}^{-1}$  nos procedimentos tecnológicos do quartzo, Sawyer (1999), em relação ao valor a  $3440\text{ cm}^{-1}$  (do pico máximo), mostram diferenças consideráveis. Ressalta-se que os valores calculados referem-se unicamente a um ponto específico da amostra determinado pelo diâmetro do diafragma do espectrômetro FTIR. É provável que as medidas tomadas em outros pontos da amostra podem indicar valores diferentes, como foi mostrado por Brice et al. (1979) e Ihinger et al. (2000). Uma

análise deste problema não foi possível ser efetuada neste trabalho, por falta de equipamento (Microscópio com infravermelho).

Os valores de absorbância mostrados na TABELA 10 e na FIGURA 63 comparam-se muito bem com valores mencionados no trabalho de Hebert et al. (2008), o qual investiga a formação do quartzo verde no depósito de ametista de *Thunder Bay Mine*, no Canadá. Apesar do fato de que os autores não determinaram o conteúdo de água nas amostras, é bem provável que estudos futuros destas amostras indiquem quantidades semelhantes.

### **7.5 Análise de Perda ao Fogo ( LOI )**

Além da análise semiquantitativa da água e da hidroxila discutida na SEÇÃO 7.4, efetuou-se uma análise quantitativa do conteúdo de água presente nas amostras de quartzo incolor e de cor verde, e de verificar uma possível correlação da cor com a concentração de água.

Foram realizadas trinta e três análises e os valores de água encontrados em todas amostras de Quaraí, Artigas, Santana de Livramento, Ametista do Sul, Soledade, Chopinzinho e Uberlândia variaram entre 56 a 2133 ppm em peso como apresentadas na TABELA 11. Este resultado mostra uma grande dispersão de valores entre as amostras. Porém, observou-se uma nítida relação entre a quantidade de água e a cor resultante da irradiação.

TABELA 11 – Concentração (ppm) de H<sub>2</sub>O em amostras de quartzo determinado por análise de perda ao fogo (LOI).

<i>Localidade</i>	<i>Verde intenso</i>	<i>Verde claro</i>	<i>Incolor</i>
<b>Quaraí</b>	970	397	Não detectado
<b>Artigas</b>	963	665	173
<b>Ametista do sul</b>	1697	1284	182
<b>Santana do Livramento</b>	2133	738	326
<b>Soledade</b>	147	103	56
<b>Chopinzinho</b>	505	198	159
<b>Uberlândia</b>	787	234	141

Analisando os valores de água apresentados na TABELA 11, nota-se que a variação destes valores acompanha bem a indicação da intensidade da cor verde. O fato de que as mesmas tonalidades de cor contém quantidades diferentes de água determinadas pela perda ao fogo, pode indicar que uma parte de água pode ainda estar retida nas amostras em forma de Si-OH.

Para também analisar a correlação entre o conteúdo de água e a sequência de tonalidades de cor (FIGURA 52), de G1 verde intenso a G6 verde claro, foram feitas análises de Perda ao Fogo em amostras de Quaraí e Ametista do Sul. Os resultados são apresentados na TABELA 12.

TABELA 12 - Concentração de H<sub>2</sub>O em amostras de Quaraí e Ametista do Sul com sequência de tonalidades de verde intenso (G1) a verde claro (G6).

<i>Localidade</i>	<i>Concentração de H<sub>2</sub>O (ppm)</i>					
	<b>G1 (intenso)</b>	<b>G2</b>	<b>G3</b>	<b>G4</b>	<b>G5</b>	<b>G6 (claro)</b>
<b>Quaraí</b>	1053	1132	832	886	738	455
<b>Ametista do Sul</b>	1853	1174	1279	879	700	333

A TABELA 12 confirma mais uma vez a relação direta entre conteúdo de água e intensidade da cor, apesar de alguns valores do grupo G3 e G4 das amostras de Quaraí e do grupo G2 e G3 de Ametista do Sul mostrarem pequenas divergências. Isto se deve, como já explicado, que parte da água, em forma de silanol pode estar ainda retida na estrutura do quartzo. Para se obter um número maior de dados da quantidade de água contida nas amostras de várias localidades foram realizadas análises de perda ao fogo no Laboratório de Química e ICP-OES, do Instituto de Geociências da USP, mostradas nas TABELAS 13 e 14. O conteúdo é dado em percentagem e concentração (ppm) de água.

TABELA 13 - Quantidade de H<sub>2</sub>O em % e em ppm de várias localidades feitas com análises de perda ao fogo (LOI).

<b>Localidade</b>	<b>% H<sub>2</sub>O</b>	<b>Concentração H<sub>2</sub>O (ppm)</b>
<b>Ametista do Sul (RS)</b>	0,32	3200
<b>Artigas (Stoll) (RS)</b>	0,20	2000
<b>Chopinzinho (PR)</b>	0,20	2000
<b>Montezuma (MG)</b>	0,23	2300
<b>Santa Catarina SC)</b>	0,19	1900
<b>Santana do Livramento (RS)</b>	0,33	3300
<b>Soledade (RS)</b>	0,32	3200
<b>Uberlândia (MG)</b>	0,26	2600

TABELA 14 - Quantidade de H<sub>2</sub>O em % e em ppm, de amostras de Quaraí com sequência de tonalidades de verde intenso (WA1) a verde claro (WA6).

<b>Tonalidade verde</b>	<b>% H<sub>2</sub>O</b>	<b>Concentração H<sub>2</sub>O (ppm)</b>
<b>WA1 intenso</b>	0,29	2900
<b>WA2</b>	0,22	2200
<b>WA3</b>	0,20	2000
<b>WA4</b>	0,20	2000
<b>WA5</b>	0,26	2600
<b>WA6 claro</b>	0,16	1600

Todos os valores apresentados nas TABELAS 13 e 14 são altos, com concentrações acima de 1600 até 3300 ppm de água. Assim, com uma quantidade de água superando muito o conteúdo de elementos traços indicados anteriormente, não é possível efetuar mais as correlações mostradas por Iwasaki et al. (1993), entre o conteúdo de água e a somatório de elementos traços. A alta concentração de água, seja em forma de OH ou de água molecular, compensa qualquer falta de elementos estruturais (substitucionais e intersticiais). Como pode ser constatado, na FIGURA 63 os espectros de infravermelho FTIR mostram picos bem proeminentes.

Essa quantidade de água contida no quartzo afeta também a integridade tridimensional da rede cristalina, quebrando ligações e modificando os ângulos de Si-O nos tetraedros, um efeito visível observado nos espectros de infravermelho feitos com ATR.

As diferenças de concentrações observadas nas TABELAS 11 e 12, e as apresentadas nas TABELAS 13 e 14, cujas análises foram realizadas no IG-USP podem ser explicadas pelo fato de que foram utilizadas diferentes formas físicas nas 2 análises. Nos valores obtidos e apresentados nas TABELAS 11 e 12 foram utilizadas amostras em forma de pequenas lascas e a análise efetuada no IG-USP foram usadas amostras de quartzo em pó.

## 7.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Efetuarão-se análises exploratórias usando a técnica de retroespalhamento de elétrons, para analisar a distribuição de elementos traços, tais como o Al e Fe em seções de lascas de cristais. Analisando a distribuição do Fe e Al nas FIGURAS 64 e 65, nota-se uma distribuição não aleatória dos elementos. Existem áreas sem indicação da presença dos elementos, mas observa-se na imagem da FIGURA 66 uma certa regularidade na distribuição desses elementos.

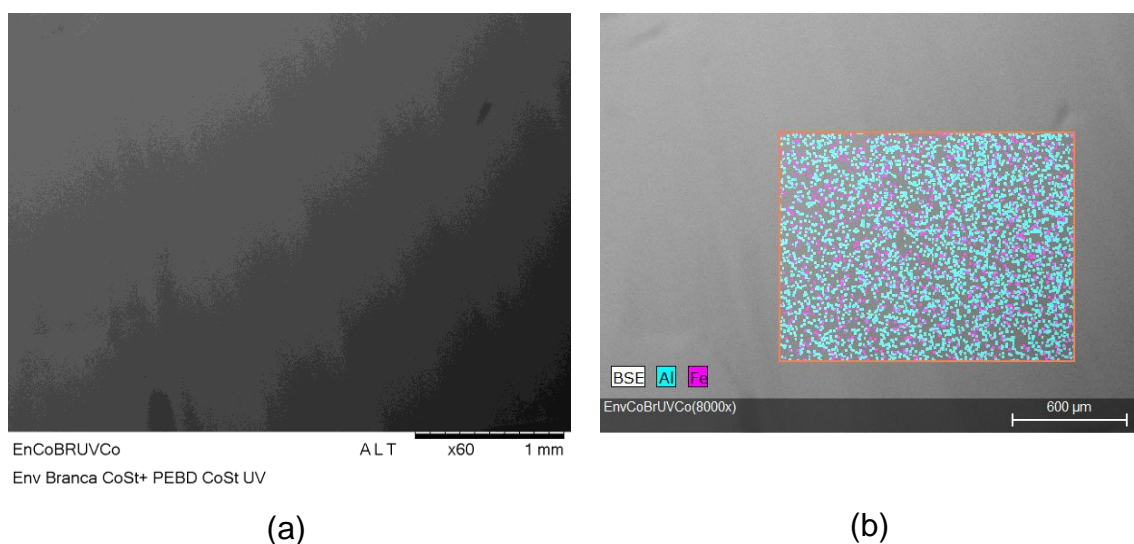


FIGURA 64 – Imagens da superfície do quartzo de Quaraí por MEV exibindo: (a) as estrias e (b) a distribuição do Al e Fe sobre a mesma.

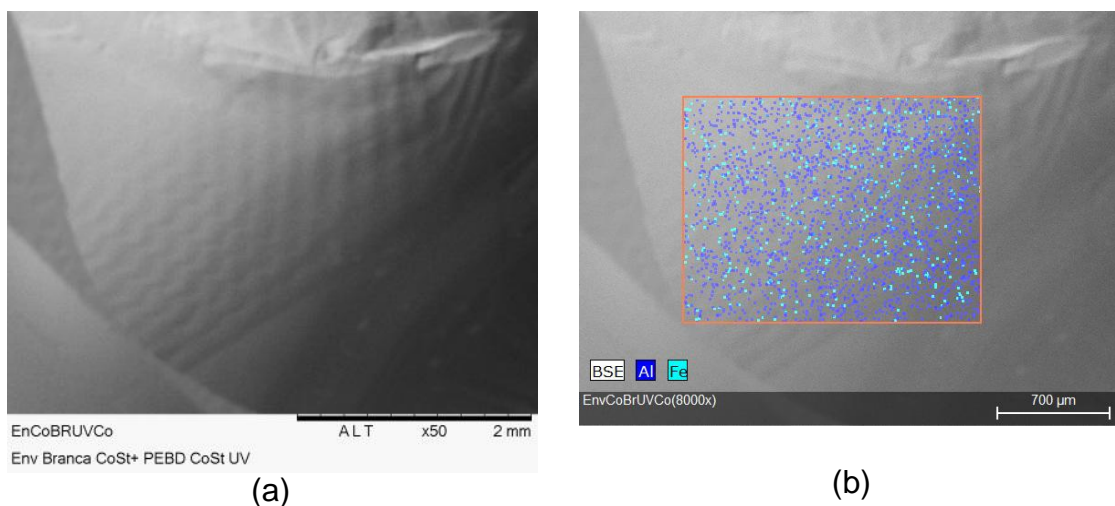


FIGURA 65 - Imagens da superfície do quartzo de Quarai por MEV exibindo: (a) a geminação Lei Brasil e (b) a distribuição do Al e Fe sobre a mesma.

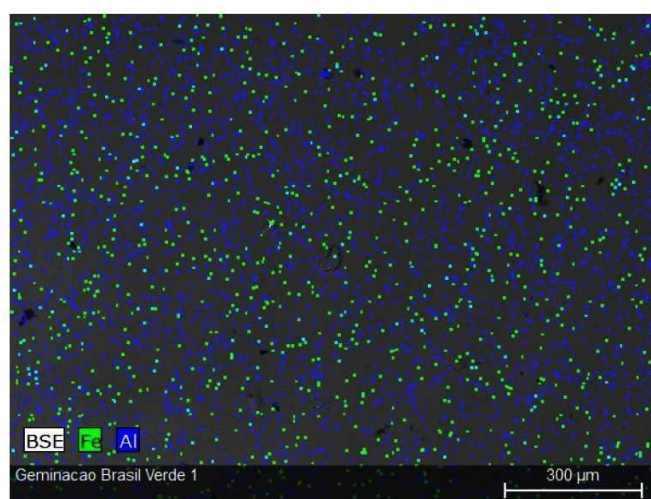


FIGURA 66 - Detalhe da imagem da distribuição do Al e Fe no quartzo verde, na porção da geminação Lei Brasil.

Foram realizadas outras análises por microscopia eletrônica MEV com outra amostra de quartzo de Quarai, que exhibe superficialmente a geminação Lei Brasil mais acentuada como mostra a FIGURA 67. A FIGURA 68 (a) e (b) mostra, respectivamente, as imagens da distribuição do Al e do Fe, que são elementos substitucionais do Si, na região da geminação Lei Brasil. Observa-se que há uma quantidade maior de Al do que o Fe. Tanto o Al como o Fe estão concentrados na



porção direita da geminação. Observando a distribuição dos elétrons retroespalhados mostrados pelos elementos Fe e Al, nota-se uma orientação paralela às estrias indicando que os elementos incorporados no quartzo seguem o relevo das geminações. A FIGURA 69 mostra a distribuição de outros elementos como o P, Na, Ge e K (a) e, Mn, Mg e Cu (b), sobre a porção da geminação. O Na e K são considerados elementos compensadores de carga.

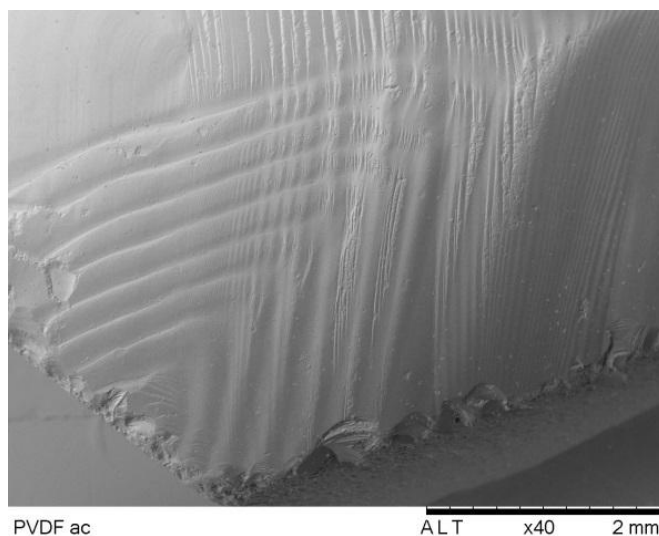


FIGURA 67 - Imagem da superfície de quartzo por MEV exibindo a geminação Lei Brasil .

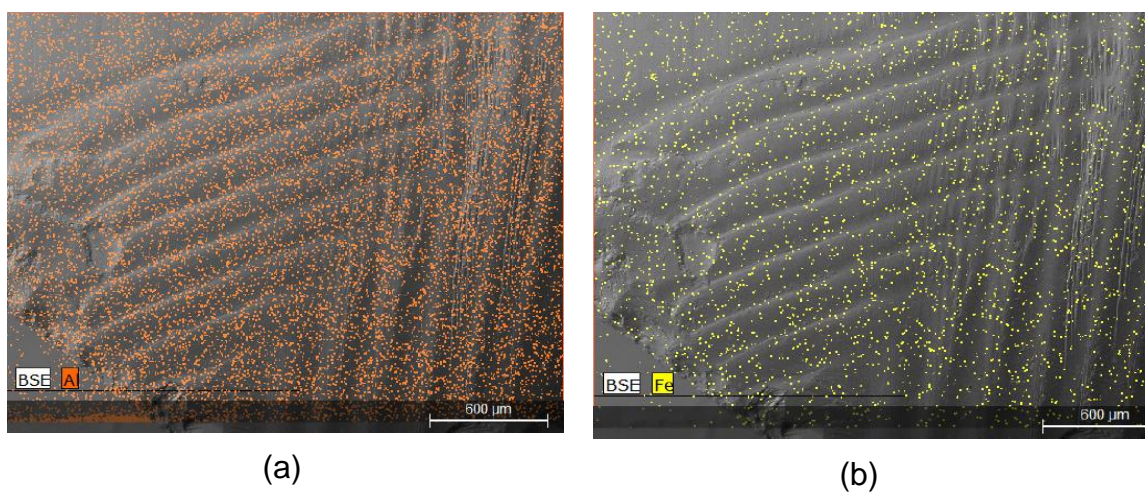


FIGURA 68 - Detalhe da imagem da distribuição do Al (a) e Fe (b) no quartzo verde, na porção da geminação Lei Brasil.

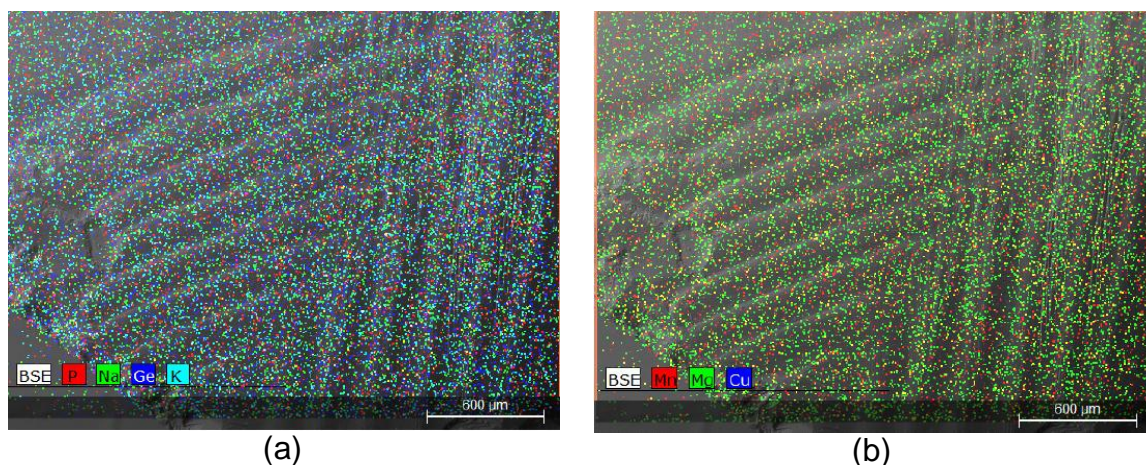


FIGURA 69 - Detalhe da imagem da distribuição do P, Na, Ge e K (a); e Mn, Mg e Cu (b) no quartzo verde, na porção da geminação Lei Brasil.

### 7.7 Análise dos defeitos de crescimento “Realbau” no Polariscópio e Microscópio Gemológico

Foram analisados no Microscópio Gemológico e no Polarizador com luz polarizado, os defeitos de crescimento “Realbau” nas amostras de cristais de quartzo de diversas procedências: as placas de “green gold” (dos pegmatitos), as placas Brejinho (dos veios hidrotermais) e as amostras de Artigas, Quarai e Ametista do Sul (dos geodos hidrotermais). As 24 placas polidas foram as mesmas usadas na espectroscopia do infravermelho FTIR.

Esta análise mostra que amostras procedentes de pegmatitos, não apresentam geminações nem da Lei Brasil. As amostras de regimes hidrotermais da Serra do Espinhaço (de pressão e temperatura intermediárias) apresentam entre 20% a 30% do volume, com traços de geminação Lei Brasil. Todas as amostras de quartzo oriundas de geodos da Bacia do Paraná (regime de baixas condições de pressão e temperatura de crescimento) são completamente geminados.

Na FIGURA 70 (a) e (b) está representada a geminação Lei Brasil quase perfeita, envolvendo o cristal inteiro. É uma amostra de quartzo hidrotermal da região de Ametista do Sul. Neste caso específico, o cristal apresenta uma

geminção chamada polissintética, isto é, o cristal é composto de milhares de planos cristalinos (fatias finas) com espessuras nanométricas a micrométricas, interligados e entrelaçados com inúmeros defeitos planares ou com muitos oxigênios sem ligação com outros tetraedros. Este estado é ideal para a formação de Silanol (Si-OH) e de NBO (*Non-bridging Oxygens ou Non-bonding Oxygens*), formando posteriormente os centros de cor NBOHC, responsáveis pela cor verde. Cristais com estas particularidades mostram também comportamentos diferentes nos retículos ordenados dos cristais ideais. Estes materiais não deveriam ser considerados como cristais, mas um agregado ordenado com algumas áreas de ordenamento cristalino.

A FIGURA 71 (a) e (b) mostra as imagens de uma amostra de quartzo hidrotermal da região de Brejinho (Serra do Espinhaço), onde nota-se uma diminuição da geminação Lei Brasil. O mesmo não ocorre com a amostra de quartzo hidrotermal da FIGURA 72 (a) da região de Curvelo (Serra do Espinhaço), que não mostra nenhuma geminação Lei Brasil. A amostra da FIGURA 72 (b) é um quartzo de origem pegmatítica da região de Santana do Araguaia, que também não apresenta nenhuma geminação e é também chamada de quartzo “green gold”. A FIGURA 73 (a) e (b) exibe as imagens de um quartzo de Quaraí com geminação Lei Brasil. A FIGURA 74 mostra a comparação da imagem real da geminação Lei Brasil obtida da amostra de Ametista do Sul, com o esquema padrão da mesma geminação apresentada no trabalho de McLaren et al. (1982).

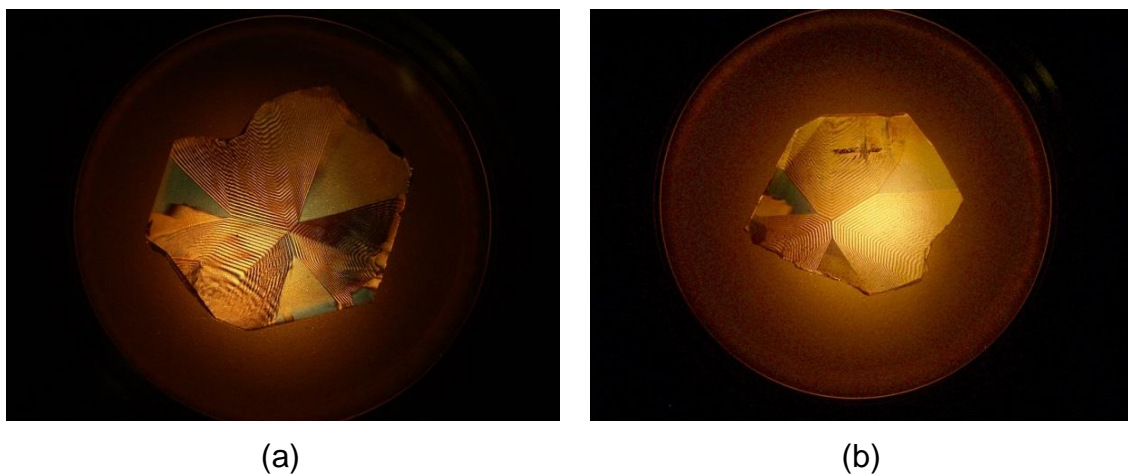


FIGURA 70 - Imagens obtidas no polariscópio, em diferentes posições (a) e (b), de uma placa de quartzo da região de Ametista do Sul, mostrando geminação Lei Brasil.

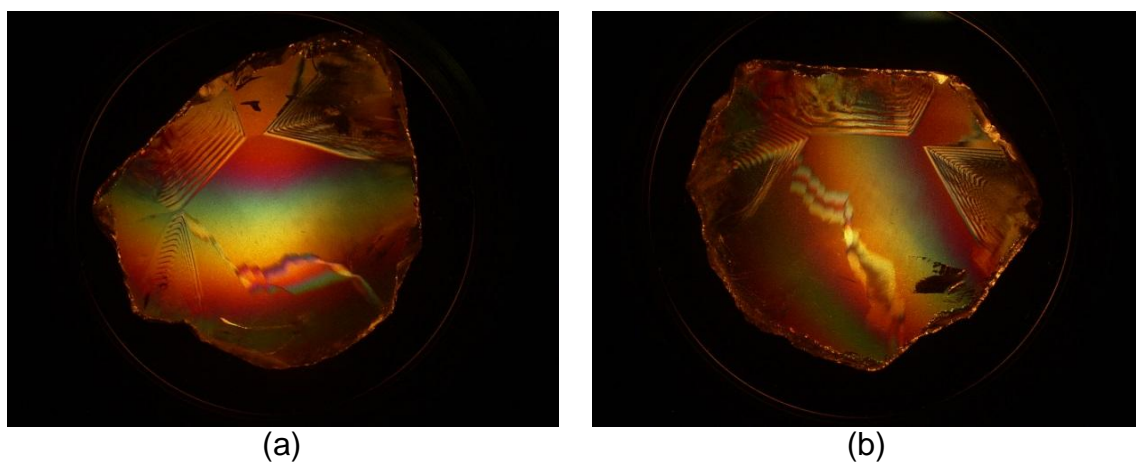


FIGURA 71 – Imagens em diferentes posições (a) e (b), de uma amostra de placa de quartzo da região de Brejinho, mostrando pouca geminação Lei Brasil.

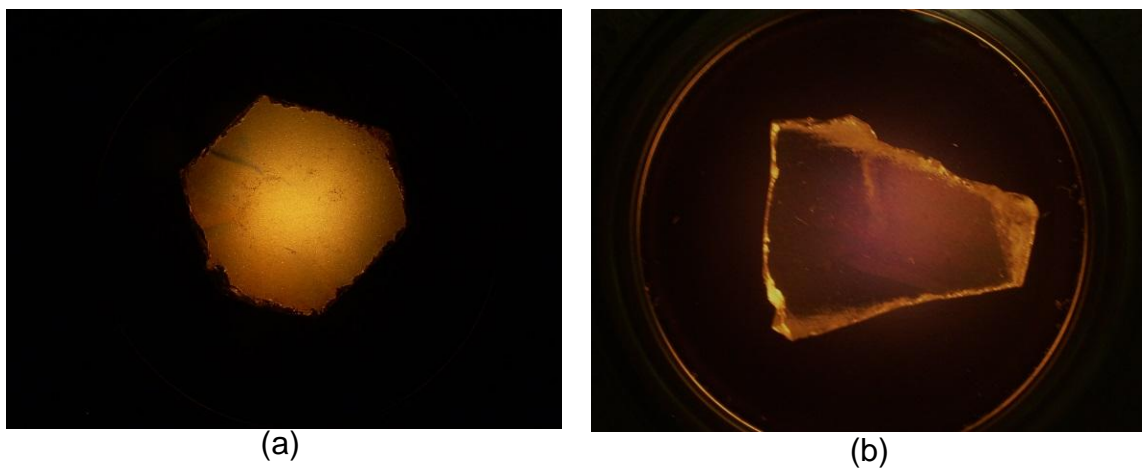


FIGURA 72 – Imagens obtidas no polariscópio em placas de quartzo da região de Curvelo (a) e Santana do Araguaia (b) (*greengold*).

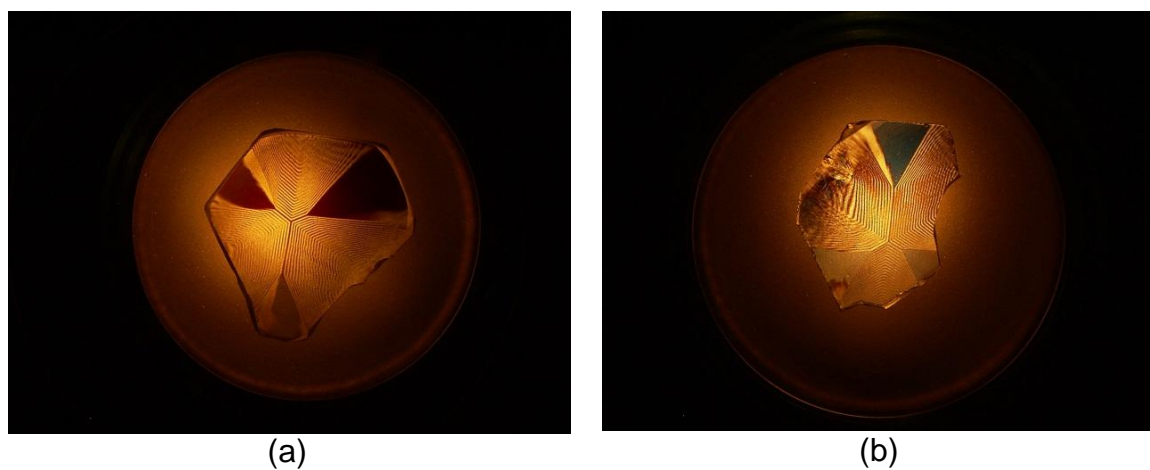


FIGURA 73 – Imagens obtidas no polariscópio em placas de quartzo da região de Quaraí (a) e (b) com geminação Lei Brasil, semelhante as feições da FIGURA 70.

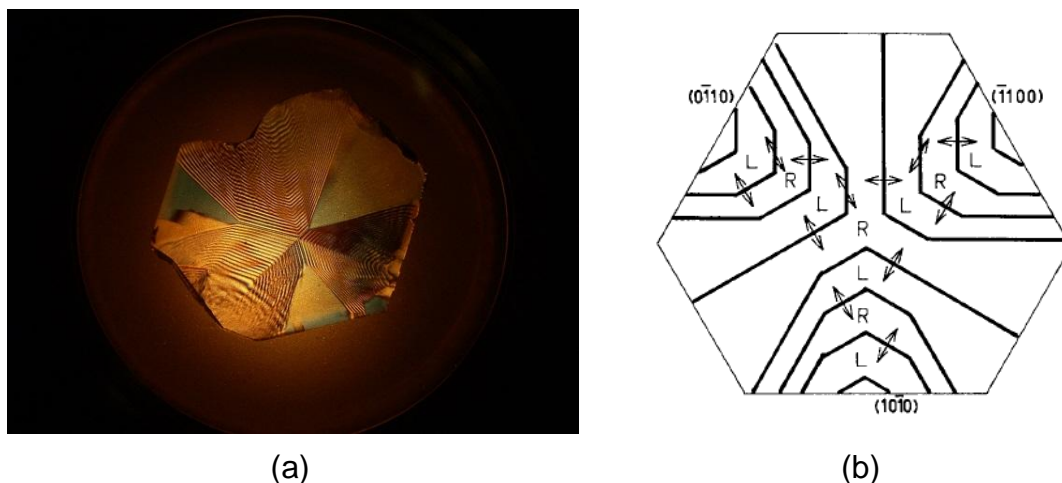


FIGURA 74 – Comparação da imagem real da geminação Lei Brasil (a), da amostra de Ametista do Sul, com o esquema padrão (b), apresentado no trabalho de McLaren et al. (1982).

### 7.8 Medidas da dose de radiação para saturação da cor

Nos tratamentos por irradiação realizados tanto na Empresa CBE-Embrarad e no Irradiador Multipropósito do IPEN-CNEN/SP, aplicam-se doses de radiação acima de 300 kGy, para induzir a cor verde nestes materiais. Estas doses foram propostas pelos comerciantes de pedras preciosas, na suposição de que “quanto maior a dose, melhor o resultado”. Sabendo que a cor é um resultado da interação entre as moléculas OH, H<sub>2</sub>O, os defeitos nos cristais e a dose de radiação, é importante determinar a dose limite, acima da qual já ocorre a saturação da cor.

Assim, foram efetuadas preliminarmente duas etapas de irradiação para a determinação deste limite de dose de radiação. Na primeira série foram selecionadas lascas pequenas de 1 cm de espessura. Na segunda, lascas médias todas oriundas da região de Quaraí.

Estas amostras foram irradiadas com doses de 10 kGy, 30 kGy, 50 kGy, 70 kGy, 90 kGy e 110 kGy, e foram obtidas, nas duas séries de amostras de quartzo, a coloração esverdeada com leve tonalidade cinza. Outro grupo de quartzo foi irradiado com as mesmas doses e produziu quartzo de coloração

verde fortemente acinzentado. O coeficiente de absorvência  $\alpha$  foi calculado usando a equação 6:

$$\alpha = (A - A_{base}) / d \quad (6)$$

Na qual,

$\alpha$  = coeficiente linear ( $\text{cm}^{-1}$ );

$A - A_{base}$  = diferença da absorvência da amostra e da linha base, supostamente linear; e

$d$  = espessura da placa ou da espessura média do cristal de quartzo.

A FIGURA 75 mostra o gráfico de absorvência ( $\text{cm}^{-1}$ ) em função da dose de radiação (kGy). Nota-se no lote de quartzo verde valores mais ou menos constantes para irradiações acima de 90 kGy. Pequenos desvios são previsíveis, já que foram usados cristais no estado natural (não fatias), e também devido às particularidades das amostras ou pequenas imprecisões nas leituras da espessura e das medidas com o espectrofotômetro. O mesmo resultado foi obtido no grupo de quartzo verde fortemente acinzentado, com doses de radiação atingindo 2000 kGy. Mais uma vez, os valores de absorvência linear acima de 90 kGy de dose de radiação não mostraram aumento. Assim é comprovado que nos cristais de quartzo existe uma concentração de água, de hidroxila e de formação de centros de cor limitado, e as irradiações com doses maiores não produzem cores mais intensas. Os espectros originais, obtidos para as amostras de lascas pequenas e médias de quartzo com várias doses e que serviram de base para a confecção do diagrama de saturação da FIGURA 75, são mostrados nas FIGURAS 76, 77 e 78. As fotos das amostras pequenas de quartzo (FIGURAS 93 a 98) da região de Quaraí irradiadas com doses de 10 kGy, 30 kGy, 50 kGy, 70 kGy, 90 kGy e 110 kGy, constam no ANEXO I.

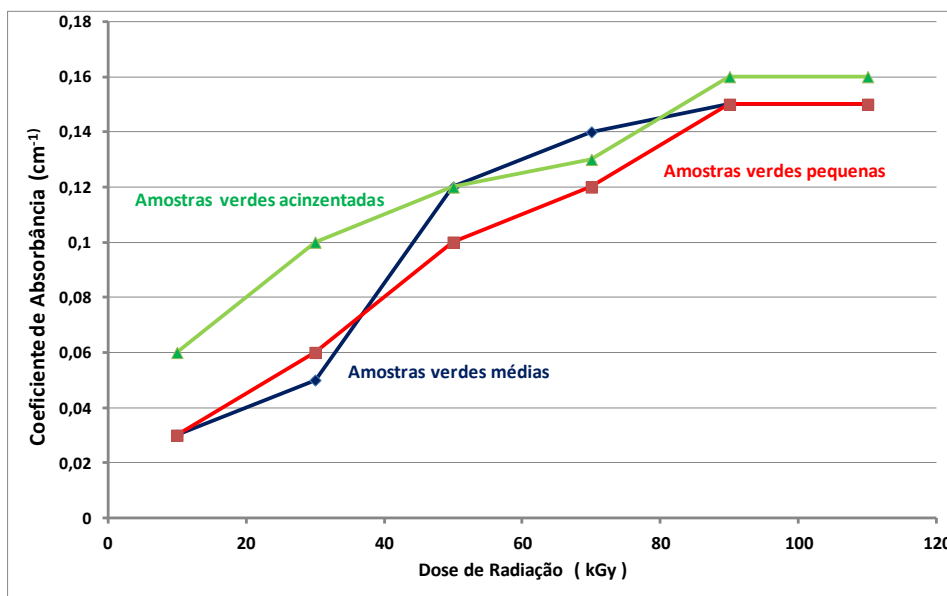


FIGURA 75 - Gráfico de absorvância ( $\text{cm}^{-1}$ ) em função da dose de radiação (kGy), para amostras pequenas e médias de quartzo verde e quartzo verde acinzentado da região de Quaraí.

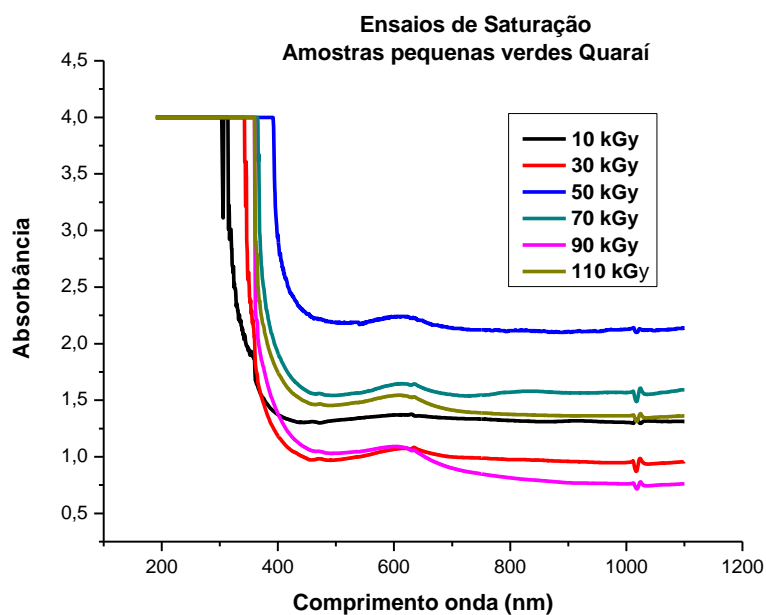


FIGURA 76 - Curvas de absorvância qualitativa de lascas pequenas de quartzo irradiadas a várias doses.



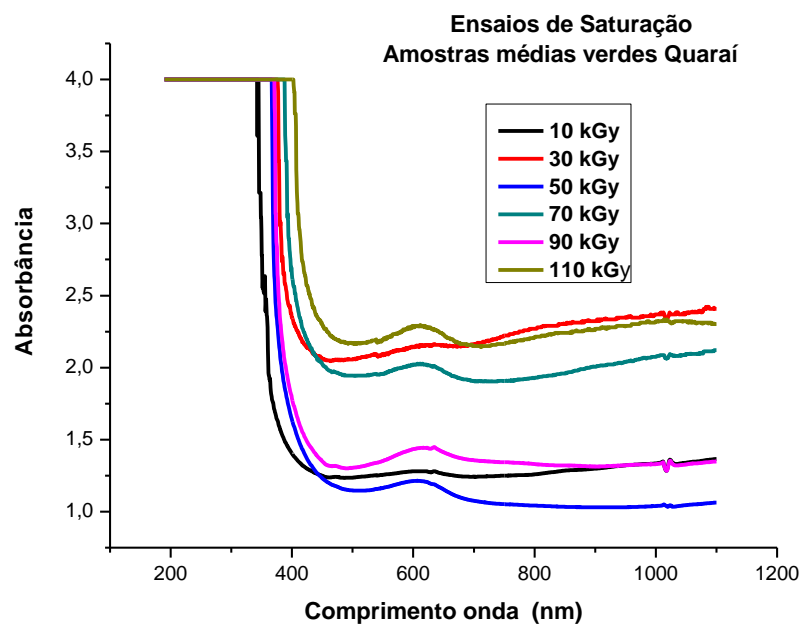


FIGURA 77 - Curvas de absorvância qualitativa de lascas médias de quartzo irradiadas a várias doses.

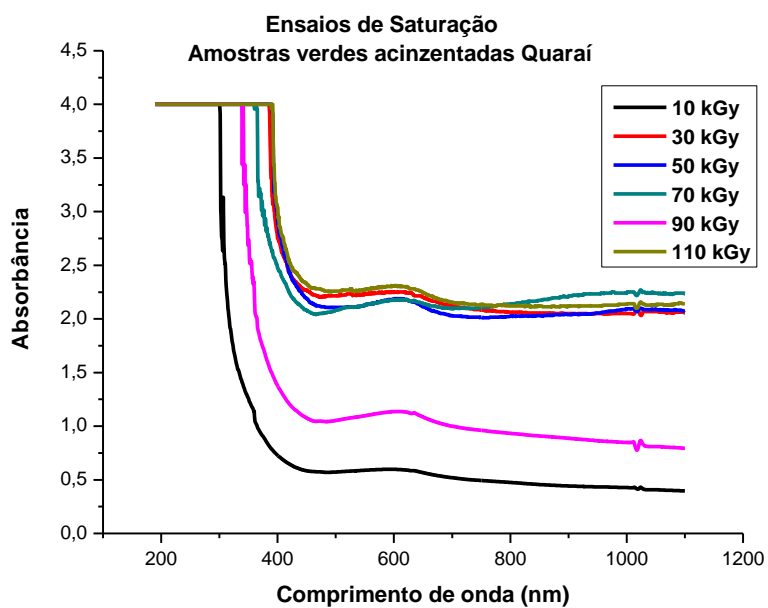


FIGURA 78 - Curvas de absorvância qualitativa de lascas de quartzo verde acinzentadas irradiadas a várias doses.

## **7.9 Estabilidade da cor à radiação UV e ao aquecimento**

### **7.9.1 Radiação ultravioleta**

Na área de tratamento de gemas, uma das questões levantada é com relação à estabilidade da cor. Uma pedra tratada que perde a cor em pouco tempo não é valorizada. Segundo as normas do setor de joalheria, problemas de descoloração tem de ser informado ao cliente. Pelo fato da cor verde destas amostras de quartzo é devido a um efeito eletrônico, é bem provável que a cor pode ter problemas de estabilidade do mesmo modo que ocorre com a ametista, a qual perde a cor violeta quando exposta à luz solar por muitos anos.

De acordo com Gugumus (1990), aproximadamente, 6% da radiação incidente na superfície terrestre situam-se dentro da região do ultravioleta sendo que em torno de 99% é do tipo UVA (320-400 nm) e o restante é UVB (280-320 nm), que é parcialmente absorvida pelo ozônio da atmosfera.

Para analisar a perda da cor com o tempo de exposição à radiação ultravioleta, amostras de quartzo verde irradiadas a 300 kGy, das regiões de Ametista do Sul, Artigas, Quaraí e Uberlândia foram colocados na câmara de testes de envelhecimento acelerado, que dispõe de lâmpadas emissoras de radiação ultravioleta na região do UVA de 340 nm.

No primeiro ensaio com amostras de quartzo verde médio e verde escuro da região de Quaraí, que ficaram expostas à radiação UV por 850 horas, cerca de 35 dias, pode ser observada uma diminuição da intensidade da cor verde, como mostra as fotos das FIGURAS 79 e 80, e os espectros obtidos na análise de espectroscopia UV-VIS mostradas nas FIGURAS 81 e 82.



FIGURA 79 - Quartzo verde médio e escuro de Quarai, antes da exposição UV.



FIGURA 80 - Quartzo verde médio e escuro de Quarai, após exposição UV.

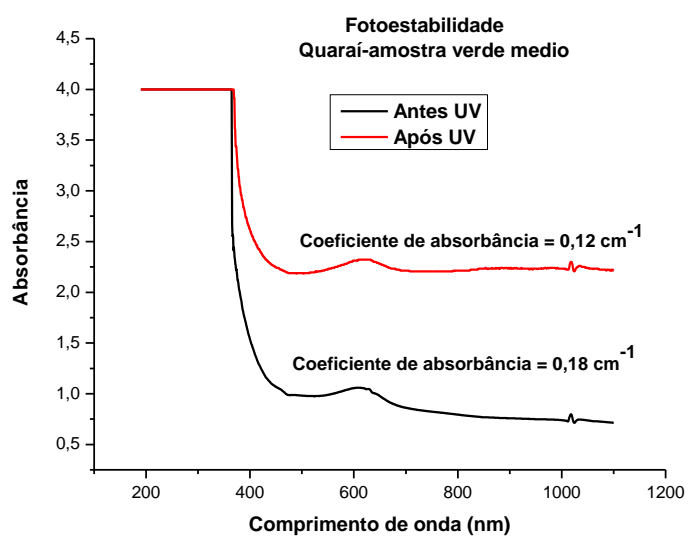


FIGURA 81 - Curvas de absorbância qualitativa de quartzo verde médio de Quarai, antes e após o tratamento com radiação UV.

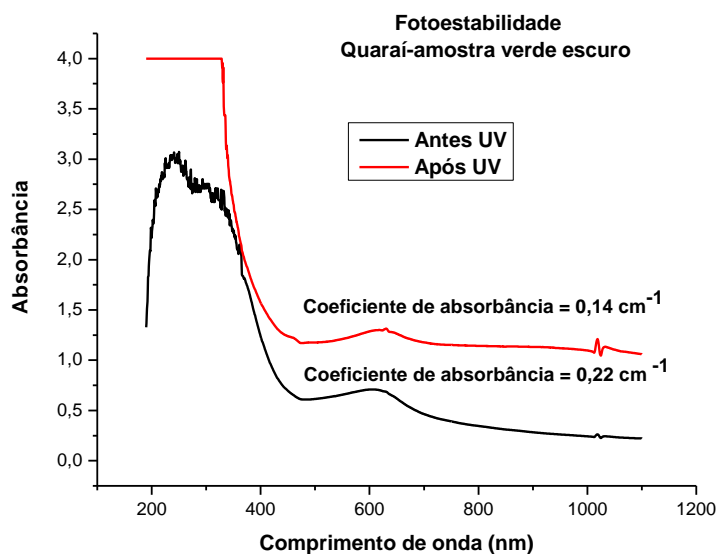


FIGURA 82 - Curvas de absorvância qualitativa de quartzo verde escuro de Quaraí, antes e após o tratamento com radiação UV.

Foram realizados mais alguns experimentos de estabilidade da cor, com outras amostras das regiões de Ametista do Sul, Artigas, Quaraí e Uberlândia por um período de exposição à radiação UV de 1440 h (60 dias), aproximadamente. Foram efetuadas as análises de espectroscopia UV-VIS dessas amostras, as quais são mostradas nas FIGURAS 83 a 90 e as respectivas fotos das amostras, antes e após à exposição UV, estão mostradas nas FIGURAS 99 a 106, que constam no ANEXO II. Foram efetuados para comparação o cálculo dos coeficientes de absorvância  $\alpha$  dessas amostras, que estão apresentados na TABELA 15.

Pode-se notar nos espectros obtidos durante a exposição de 850 horas e de 1440 horas, que os coeficientes de absorvância ( $\text{cm}^{-1}$ ) das amostras antes da exposição à radiação UV são relativamente maiores que os coeficientes das amostras após à exposição, indicando que houve perda da intensidade da cor verde.

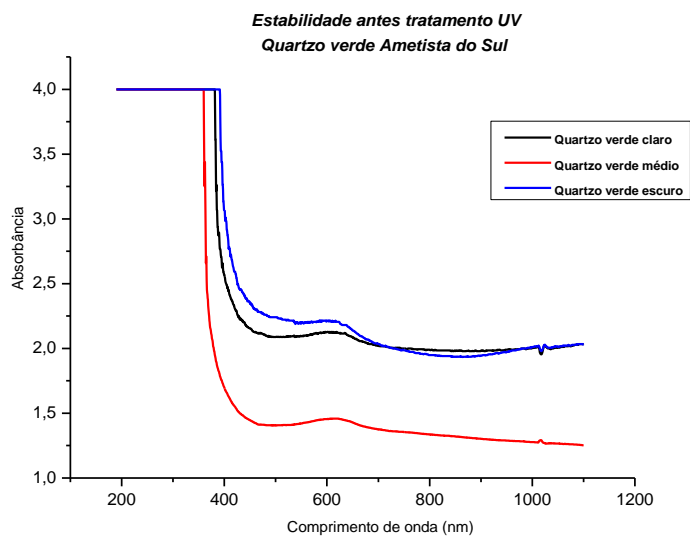


FIGURA 83 - Curvas de absorbância qualitativa de quartzo verde de Ametista do Sul, antes do tratamento com radiação UV.

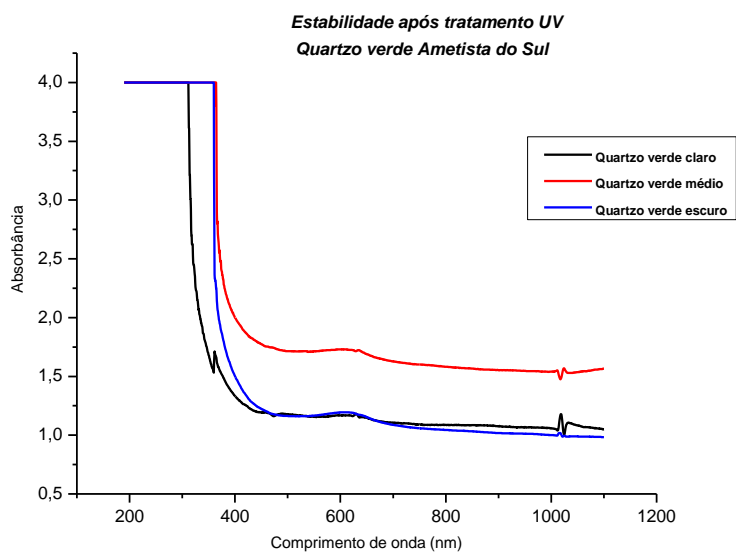


FIGURA 84 - Curvas de absorbância qualitativa de quartzo verde de Ametista do Sul, após o tratamento com radiação UV.

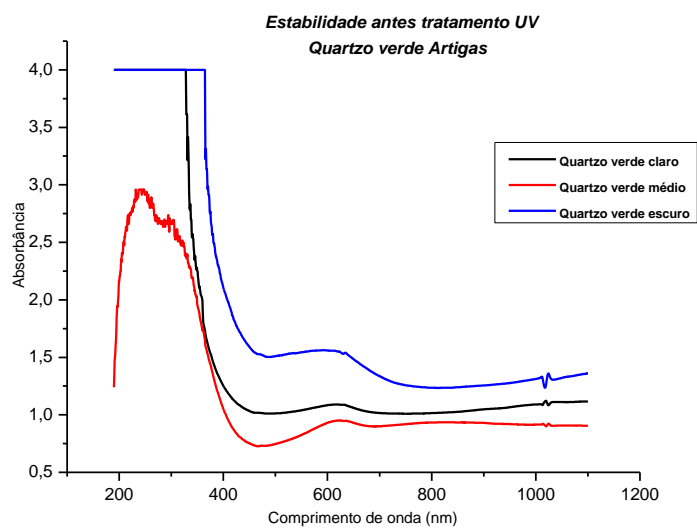


FIGURA 85 - Curvas de absorvância qualitativa de quartzo verde de Artigas, antes do tratamento com radiação UV.

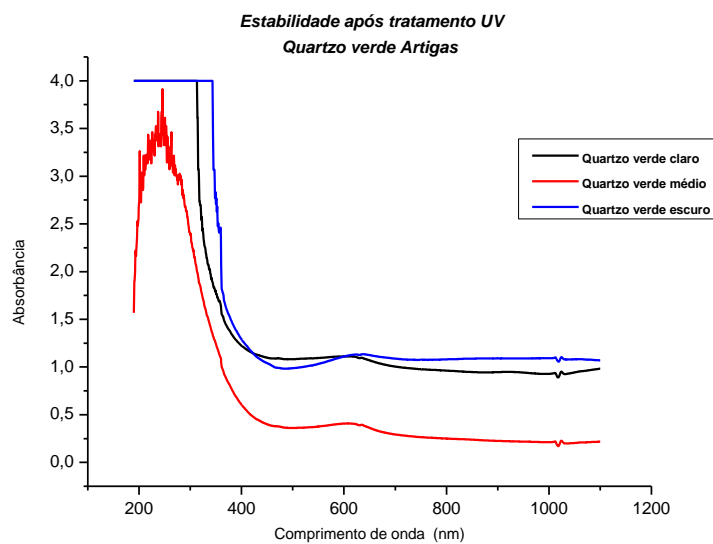


FIGURA 86 - Curvas de absorvância qualitativa de quartzo verde de Artigas, após o tratamento com radiação UV.

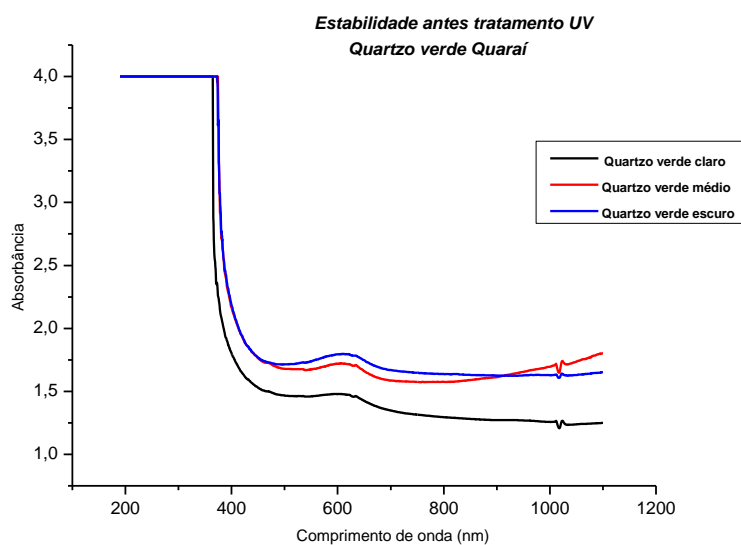


FIGURA 87 - Curvas de absorbância qualitativa de quartzo verde de Quaraí, antes do tratamento com radiação UV.

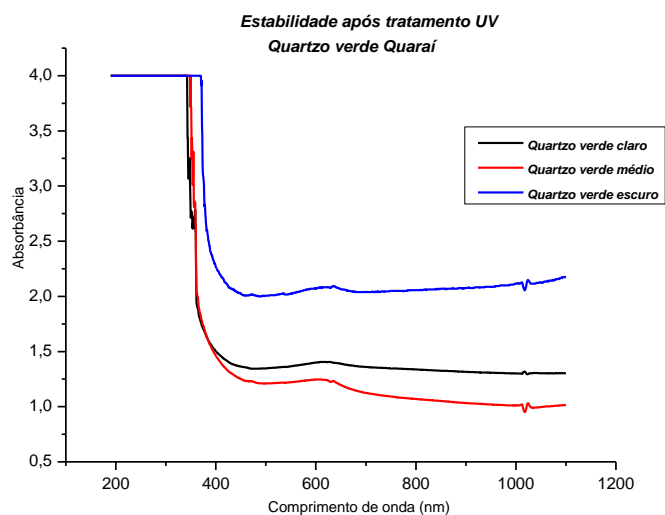


FIGURA 88 - Curvas de absorbância qualitativa de quartzo verde de Quaraí, após o tratamento com radiação UV.

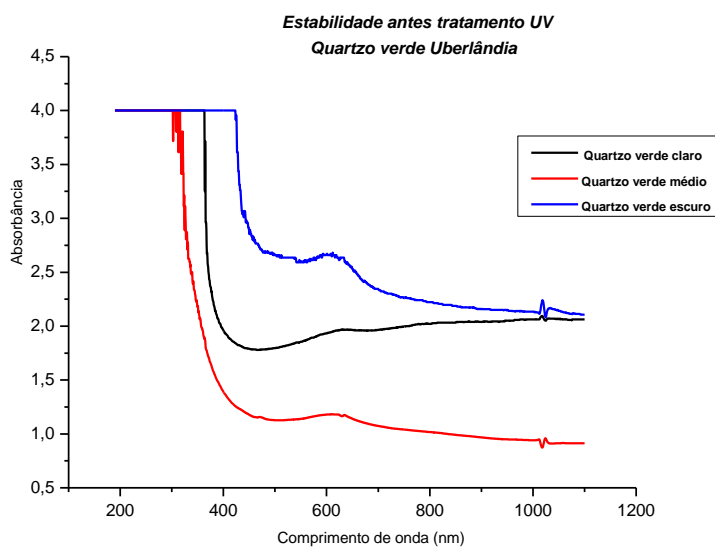


FIGURA 89 - Curvas de absorvância qualitativa de quartzo verde de Uberlândia, antes do tratamento com radiação UV.

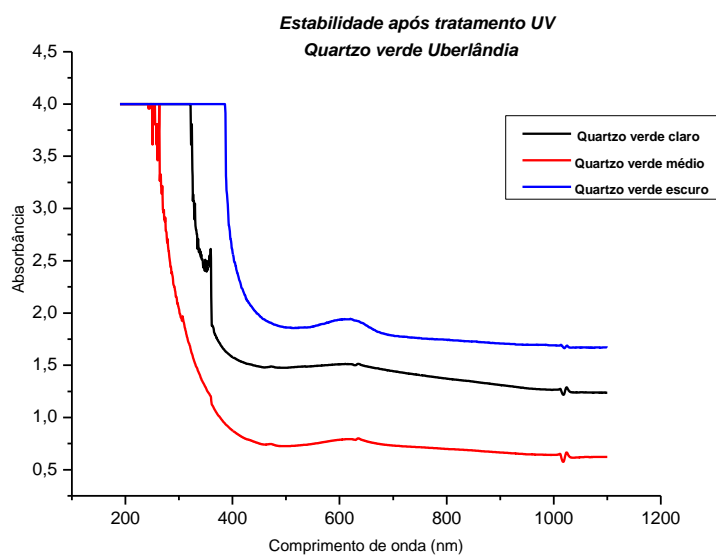


FIGURA 90 - Curvas de absorvância qualitativa de quartzo verde de Uberlândia, após o tratamento com radiação UV.



TABELA 15 - Dados do coeficiente de absorvância ( $\alpha$ ) das amostras de quartzo verde, antes e após o tratamento com radiação ultravioleta (UV).

<b>Ocorrências</b>	<b>Coeficiente de Absorvância (<math>\alpha</math>) (<math>cm^{-1}</math>)</b>					
	<b>Antes UV</b>			<b>Após UV</b>		
	<b>Verde escuro</b>	<b>Verde médio</b>	<b>Verde claro</b>	<b>Verde escuro</b>	<b>Verde médio</b>	<b>Verde claro</b>
Ametista do Sul	0,09	0,09	0,09	0,07	0,07	0,07
Artigas	0,21	0,14	0,11	0,13	0,09	0,09
Quaraí	0,13	0,11	0,10	0,08	0,10	0,08
Uberlândia	0,22	0,11	0,08	0,15	0,08	0,08

### 7.9.2 Aquecimento

Os experimentos de descoloração total decorrente do aquecimento, realizados nas amostras de quartzo verde irradiadas a 300 kGy, das regiões de Ametista do Sul e de Artigas constam, respectivamente, na TABELA 16 e o gráfico correspondente na FIGURA 91, e na TABELA 17 e o gráfico correspondente na FIGURA 92. Os gráficos das FIGURAS 91 e 92 mostram os tempos que as amostras, divididas em grupos de 1 a 6 de acordo com a tonalidade de verde variando de intenso a claro, levaram para perder totalmente a cor nas temperaturas de 150 °C, 175 °C, 200 °C, 225 °C e 250 °C. Os gráficos mostram que quanto maior a intensidade da cor verde, maior será o tempo necessário de aquecimento para a descoloração. As FIGURAS 107 a 111 e as FIGURAS 112 a 116, que constam no ANEXO III mostram as fotos das amostras de quartzo, respectivamente, de Ametista do Sul e de Artigas, antes e após o aquecimento.

TABELA 16 - Tempo para descoloração total das amostras de quartzo verde da região de Ametista do Sul.

Temperatura (°C)	Tempo para descoloração total (min)					
	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4	Grupo 5	Grupo 6
150	49	42	39	40	31	32
175	42	35	32	33	25	23
200	24	22	21	20	15	13
225	19	17	18	16	12	12
250	16	12	13	13	11	10

OBS.: Variação da tonalidade de verde intenso (Grupo 1) a verde claro (Grupo 6).

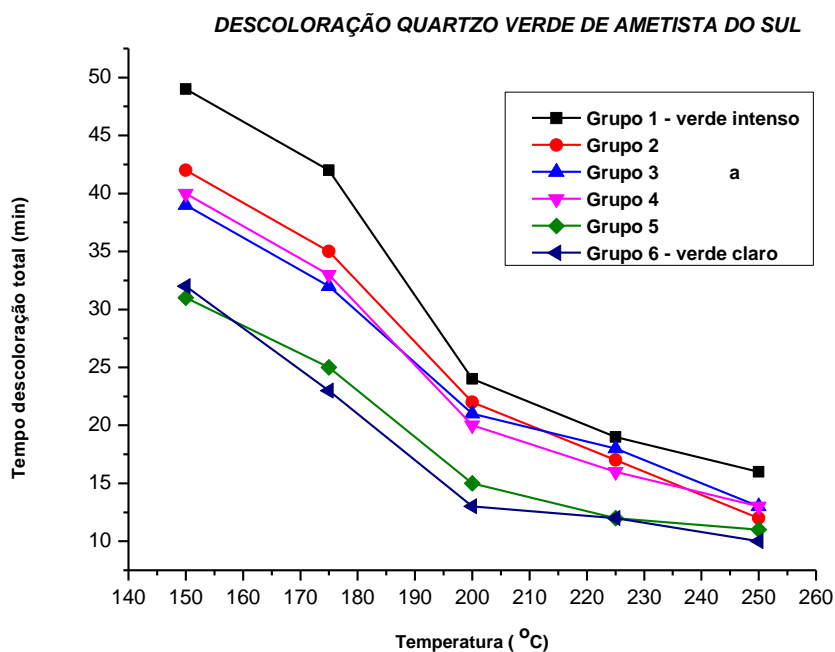


FIGURA 91 - Variação do tempo de descoloração em relação à temperatura de aquecimento, nas amostras de quartzo verde de Ametista do Sul.

TABELA 17 - Tempo para descoloração total das amostras de quartzo verde da região de Artigas.

Temperatura (°C)	Tempo para descoloração total (min)					
	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4	Grupo 5	Grupo 6
150	32	29	26	25	22	20
175	27	25	17	16	16	15
200	14	15	10	9	9	9
225	9	10	8	8	7	6
250	8	8	7	6	6	6

OBS.: Variação da tonalidade de verde intenso ( Grupo 1 ) a verde claro ( Grupo 6 )

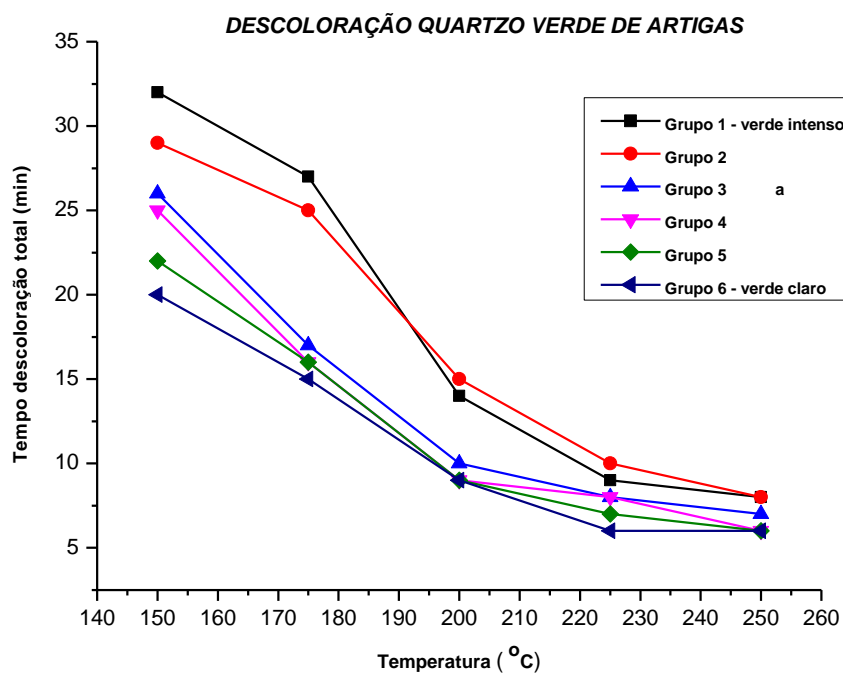


FIGURA 92 - Variação do tempo de descoloração em relação à temperatura de aquecimento, nas amostras de quartzo verde de Artigas.

## 8 CONCLUSÕES

A ocorrência de quartzo verde, seja natural ou produzido por radiação não é comum. Trata-se de um mecanismo de formação de cor a partir de um defeito completamente diferente daqueles conhecidos e amplamente discutido na literatura incluindo o da prasiolita verdadeira.

Somente em duas regiões do mundo, divulgadas até o momento existe o quartzo verde natural e/ou incolor, que irradiado desenvolve este centro da cor verde. Ambas ocorrências, no Canada, numa região restrita, em *Thunder Bay Amethyst Mine*, Ontario, e no Brasil mais especificamente em toda Bacia do Paraná, com 600 km de extensão. São ligadas a ambientes hidrotermais nas quais ocorre, localmente e pontualmente, um crescimento muito rápido de cristais com formação múltipla de defeitos, como estrias, geminações (geminação Lei Brasil) e crescimento em mosaico, facilitando a incorporação de alta concentração de água e hidroxila formando silanol (Si-OH).

Assim, as causas conhecidas da formação de cor no quartzo fumé, amarelo e o roxo da ametista são diferentes ao da formação do centro de cor NBOHC derivado a partir do silanol por radiação, que mostra absorção no intervalo de 590 nm a 620 nm no espectro de absorção do visível e a partir de 300nm a 450nm na região do UV, permitindo a passagem de comprimentos de onda no intervalo da cor verde.

Nas análises de espectroscopia por infravermelho FTIR foram estudados e comparados especificamente 3 diferentes grupos de formação do quartzo, o material pegmatítico sem silanol e sem água molecular da região de Santana do Araguaia, o quartzo de veios hidrotermais da Serra do Espinhaço, material com baixa concentração de silanol e com pouca ou nenhuma quantidade de água molecular da localidade de Brejinho e o quartzo hidrotermal de geodos da Bacia do Paraná, com alta concentração de silanol e de água molecular das regiões de Ametista do Sul e de Artigas. Foi analisado também o quartzo hidrotermal de veios da Serra do Espinhaço, da localidade de Curvelo.

As amostras de Santana do Araguaia apresentam, nos espectros de IR, picos ligados ao Al, Li e OH e mostram linhas retas nos do NIR indicando ausência de silanol (Si-OH) e de H<sub>2</sub>O molecular. Estas amostras desenvolvem a cor “green gold”, o morion e o fumê. Não apresentam nenhuma geminação Lei Brasil como mostrado na análise dos defeitos de crescimento “Realbau”.

As amostras de Brejinho, com composição química determinada pelo Al e Fe, mostram entre 4300 cm<sup>-1</sup> a 4600 cm<sup>-1</sup> uma pequena absorção que está relacionado ao Si-OH. Mas, mostram pouca ou nenhuma quantidade de água molecular. Apresentam pouca geminação Lei Brasil comprovada pela análise “Realbau” no polariscópio e microscópio gemológico.

As amostras de Ametista do Sul e Artigas e de outras localidades analisadas, como Quarai, Santana do Livramento, Chopinzinho, Entre Rios e Uberlândia, apresentam absorções entre 4300 cm<sup>-1</sup> e 4700 cm<sup>-1</sup>, ligados ao Si-OH e também uma forte absorção próxima de 5200 cm<sup>-1</sup>, que está relacionada a água molecular. Este conteúdo de água molecular e hidroxila no quartzo hidrotermal é único e é responsável pela formação dos defeitos chamados de NBOHC que produzem, por radiação natural ou artificial, a cor verde nos cristais de geodos de origem hidrotermal. Esta alta concentração de silanol pode estar relacionada com a presença da geminação Lei Brasil nas amostras de quartzo hidrotermal, principalmente nas amostras da região de Ametista do Sul e Artigas, as quais na análise com o polariscópio e o microscópio mostram a geminação quase perfeita que envolve o cristal inteiro. Cabe ressaltar que no mesmo geodo e no mesmo cristal podem existir regiões com concentrações de água molecular e de silanol bem diferentes, mostradas pela mudança de cor no geodo e/ou no cristal, que varia do roxo da ametista até o verde, passando pelo incolor.

Diferentemente do quartzo de geodos da Bacia do Paraná, o quartzo de veios da Curvelo, com composição química determinada pelo Al, mostrou nos espectros do NIR uma reta sem absorções nas regiões de 4500 cm<sup>-1</sup> e 5200 cm<sup>-1</sup> indicando ausência de Si-OH e H<sub>2</sub>O molecular, semelhante à amostra de

Santana do Araguaia. Na análise com o polariscópio e microscópio a amostra não mostrou nenhuma geminação Lei Brasil. A cor obtida após a irradiação e o aquecimento é o cinza (fumê).

As diferentes concentrações de água nas amostras de Santana do Araguaia (quartzo pegmatítico), de Artigas e Ametista do Sul (amostras de quartzo hidrotermal da Bacia do Paraná) e de Brejinho e Curvelo (amostras de quartzo hidrotermal da Serra do Espinhaço) podem ser constatadas pelos resultados da análise semiquantitativa utilizando a Lei Beer-Lambert nos espectros de infravermelho FTIR. No quartzo hidrotermal da Bacia do Paraná a concentração varia de 705 ppm a 2451 nm, da Serra do Espinhaço varia de 72 ppm a 429 ppm e no quartzo pegmatítico é de aproximadamente 84 ppm.

Pela análise de perda ao fogo (LOI) efetuada em amostras de quartzo hidrotermal da Bacia do Paraná de várias localidades, pode-se observar uma alta concentração de água notadamente na região de Artigas (2000 ppm), Ametista do Sul (3200 ppm), Santana do Livramento (3300 ppm), Soledade (3200 ppm) e Uberlândia (2600 ppm).

Pode-se também notar pela análise do LOI, a correlação entre a concentração de água com a intensidade da cor verde (de intenso a claro), mostrando que quanto maior o teor de água, mais forte é a intensidade da cor após a irradiação.

De acordo com as imagens obtidas das análises com o polariscópio e o microscópio gemológico, pode ser observada a grande presença da geminação Lei Brasil nas amostras de Ametista do Sul e de Quaraí.

As imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiram observar na superfície do cristal de quartzo de Quaraí, as geminações Lei Brasil como também a distribuição dos elementos substitucionais de Fe e Al, seguindo uma orientação paralela às estrias, indicando que esses elementos seguem o relevo das geminações. Podem ser observadas também a distribuição

de outros elementos, principalmente do Na e K, considerados elementos compensadores de carga.

A TABELA 18 mostra o resumo da comparação dos 3 grupos de amostras de quartzo: pegmatítico e hidrotermal (Serra do Espinhaço e Bacia do Paraná), com relação à presença de impurezas, à determinação da concentração de H<sub>2</sub>O pelo método Beer-Lambert, à determinação da presença de H<sub>2</sub>O e Si-OH pela análise de espectroscopia FTIR e à verificação da presença da Geminação Lei Brasil com a utilização do polariscópio e do microscópio gemológico.

TABELA 18 - Comparação dos 3 grupos de amostras de quartzo: pegmatítico e hidrotermal (Serra do Espinhaço e Bacia do Paraná), com relação à presença de impurezas, à determinação da concentração de H<sub>2</sub>O, à presença de H<sub>2</sub>O e Si-OH e à presença da Geminação Lei Brasil (polariscópio e microscópio gemológico).

<b><i>Ambientes Geológicos Formação</i></b>	<b><i>Regiões</i></b>	<b><i>Impurezas</i></b>	<b><i>Concentração H<sub>2</sub>O (ppm) (Método Beer-Lambert)</i></b>	<b><i>Presença H<sub>2</sub>O, Si-OH (Espectro FTIR)</i></b>	<b><i>Imperfeições (Geminação Lei Brasil)</i></b>
Pegmatítico granítico	Santana do Araguaia (PA)	Al, Li e OH	84	Ausência H <sub>2</sub> O e Si-OH	Ausências
Hidrotermal (Veios Serra do Espinhaço)	Curvelo (MG)	Al e Li	72 – 99	Ausência H <sub>2</sub> O e Si-OH	Ausências
	Brejinho (BA)	Al e Fe	253 – 429	Pouco Si-OH Pouca a nenhuma H <sub>2</sub> O	Poucas
Hidrotermal (Geodos Bacia do Paraná)	Ametista do Sul (RS)	Fe e Al	937 – 1002	Muita H <sub>2</sub> O e Si-OH	Muitas
	Artigas (Uruguai)	Fe e Al	705 - 2451	Muita H <sub>2</sub> O e Si-OH	Muitas

Os ensaios realizados nas amostras de quartzo de Quaraí para a determinação da dose limite de radiação para a saturação da cor verde permitiu definir um limite da dose de 90 kGy, aproximadamente, a partir da qual já ocorre a saturação da cor verde. Este fato indica que nos cristais de quartzo existe uma concentração de água molecular, de hidroxila e de formação dos centros de cor limitado e que as irradiações com doses maiores não produzirão cores mais intensas. Este valor é bem menor do que o requerido pelos comerciantes de pedras, os quais necessitam colocar as irradiadas por muito tempo sob a luz do sol, para poder retirar as tonalidades cinzas produzidas na pedra.

Nos experimentos efetuados nas amostras de quartzo das regiões de Ametista do Sul e de Artigas, para analisar a estabilidade da cor quanto ao aquecimento às temperaturas que variam de 150 °C a 250 °C, constatou-se que quanto maior a intensidade da cor verde, maior será o tempo necessário de aquecimento para a perda total da cor.

Os testes realizados nas amostras de quartzo de Ametista do Sul, Artigas, Quaraí e Uberlândia, para estudar a estabilidade da cor verde, quanto à exposição à radiação ultravioleta na região UVA, predominante na radiação solar, um com exposição de 850 horas (cerca de 35 dias) e outro com 1440 horas (60 dias) mostraram que os coeficientes de absorvância das amostras, antes da exposição à radiação UV, são relativamente maiores que os coeficientes após o tratamento uma vez que houve perda da intensidade da cor verde.

Esses fatos são importantes e de interesse para os joalheiros, indicando que jóias com o quartzo verde requerem certos cuidados, com relação à perda de cor, tanto no reparo com aquecimento como na exposição à luz solar.



## 9 TRABALHOS FUTUROS

- Ensaio de reprodutibilidade das amostras de cristal de quartzo verde de origem hidrotermal, para utilização como dosímetros.
  
- Testes de tratamento com radiação gama de cristais de quartzo verde de origem hidrotermal, com altas taxas de dose, superior a 10 kGy/h, para determinação e avaliação de dados e informações quanto à indução e à intensificação da cor.

## ANEXO I

Fotos das amostras pequenas de quartzo da região de Quaraí irradiadas com doses de 10 kGy, 30 kGy, 50 kGy, 70 kGy, 90 kGy e 110 kGy, para o teste de saturação.



FIGURA 93 – Amostras de quartzo irradiadas com 10 kGy, para o teste de saturação.



FIGURA 94 – Amostras de quartzo irradiadas com 30 kGy, para o teste de saturação.



FIGURA 95 – Amostras de quartzo irradiadas com 50 kGy, para o teste de saturação.



FIGURA 96 – Amostras de quartzo irradiadas com 70 kGy, para o teste de saturação.



FIGURA 97 – Amostras de quartzo irradiadas com 90 kGy, para o teste de saturação.



FIGURA 98 – Amostras de quartzo irradiadas com 110 kGy, para o teste de saturação.

**ANEXO II**

**Fotos das amostras de quartzo das regiões de Ametista do Sul, Artigas, Quaraí e Uberlândia, antes e após a exposição à radiação UV.**



Figura 99 - Quartzo verde claro, médio e intenso de Ametista do Sul, antes da exposição UV.



Figura 100 - Quartzo verde claro, médio e intenso de Ametista do Sul, após exposição UV.



Figura 101 - Quartzo verde claro, médio e intenso de Artigas, antes da exposição UV.



Figura 102 - Quartzo verde claro, médio e intenso de Artigas, após exposição UV.



Figura 103 - Quartzo verde claro, médio e intenso de Quarai, antes da exposição UV.



Figura 104 - Quartzo verde claro, médio e intenso de Quarai, após exposição UV.



Figura 105 - Quartzo verde claro, médio e intenso de Uberlândia, antes da exposição UV.



Figura 106 - Quartzo verde claro, médio e intenso de Uberlândia, após exposição UV.

## ANEXO III

Fotos das amostras de quartzo das regiões de Ametista do Sul e Artigas, antes e após o aquecimento às temperaturas de 150 °C, 175 °C, 200 °C, 225 °C e 250 °C.



(a)



(b)

Figura 107 - Amostras de quartzo de Ametista do Sul agrupadas de 1 a 6, antes do aquecimento (a) e após o aquecimento (b), a temperatura de 150 °C.



(a)



(b)

Figura 108 - Amostras de quartzo de Ametista do Sul agrupadas de 1 a 6, antes do aquecimento (a) e após o aquecimento (b), a temperatura de 175 °C.

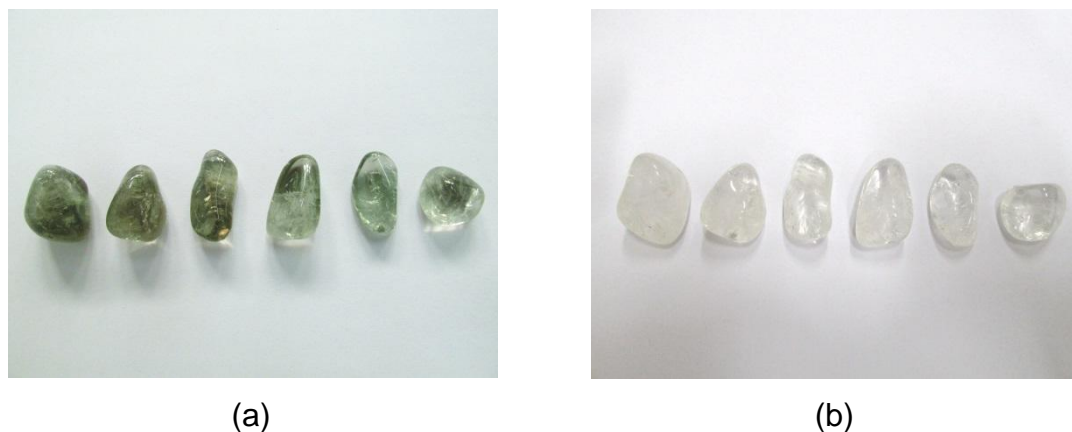


Figura 109 - Amostras de quartzo de Ametista do Sul agrupadas de 1 a 6, antes do aquecimento (a) e após o aquecimento (b), a temperatura de 200 °C.



Figura 110 - Amostras de quartzo de Ametista do Sul agrupadas de 1 a 6, antes do aquecimento (a) e após o aquecimento (b), a temperatura de 225 °C.



Figura 111 - Amostras de quartzo de Ametista do Sul agrupadas de 1 a 6, antes do aquecimento (a) e após o aquecimento (b), a temperatura de 250 °C.



Figura 112 - Amostras de quartzo de Artigas agrupadas de 1 a 6, antes do aquecimento (a) e após o aquecimento (b), a temperatura de 150 °C.



Figura 113 - Amostras de quartzo de Artigas agrupadas de 1 a 6, antes do aquecimento (a) e após o aquecimento (b), a temperatura de 175 °C.



Figura 114 - Amostras de quartzo de Artigas agrupadas de 1 a 6, antes do aquecimento (a) e após o aquecimento (b), a temperatura de 200 °C.





Figura 115 - Amostras de quartzo de Artigas agrupadas de 1 a 6, antes do aquecimento (a) e após o aquecimento (b), a temperatura de 225 °C.



Figura 116 - Amostras de quartzo de Artigas agrupadas de 1 a 6, antes do aquecimento (a) e após o aquecimento (b), a temperatura de 250 °C.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAS – Associação Brasileira de Águas Subterrâneas. Disponível em: [http://www.abas.org/imagens/educacao\\_image016.jpg](http://www.abas.org/imagens/educacao_image016.jpg) Acesso em: 02 ago. 2012.

AANDB – Analytical and Bioscience Instruments Company Ltd. Disponível em: [http://www.aandb.com.tw/Page0001/icp\\_oes\\_01\\_optima\\_7000\\_dv.html](http://www.aandb.com.tw/Page0001/icp_oes_01_optima_7000_dv.html) Acesso em: 08 ago. 2012.

AGNELLO, S. ***Gamma ray induced processes of point defect conversion in sílica***. 2000. Doutorado di Ricerca in Fisica. Dipartimento de Scienze Fisiche ed Astronomiche, Universita di Palermo.

AKHAVAN, A.C. The Quartz Page, Properties, Structure. Disponível em: [http://www.quartzpage.de/gen\\_struct.html](http://www.quartzpage.de/gen_struct.html) Acesso em: 22 jul. 2012.

AGUIAR NETO, M..M.F. ***Estudo de defeitos em quartzo enfumaçado da Bahia por difração de raios X***. 1974. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Bahia.

AINES, R.D.; ROSSMAN, G.R. Relationship between radiation damage and trace water in zircon, quartz and topaz. ***American Mineralogy***, 71, p. 1186-1193, 1986.

AINES, R.D.; KIRBY, S. H.; ROSSMAN, G.R. Hydrogen speciation in synthetic quartz. ***Physics Chemistry of Minerals***, 11, p. 204-211, 1984.

ASHBAUGH III, C.E. Gemstone irradiation and radioactivity, ***Gems & Gemology***, p.195-228, Winter 1988.

AUGUSTIN, A.H., ***Geologia do depósito de ágata e ametista da Mina Novo São João, Santana do Livramento, RS***, 2007, Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul.

BACHHEIMER, J.P. Comparative NIR and IR examination of natural, synthetic and irradiated synthetic quartz. *European Journal of Mineralogy*, 12, p. 975-986, 2000.

BARBOSA, M.I.M.; PORPHIRIO, N.H. Caracterização tecnológica de lascas de quartzo. *Série Tecnologia Mineral* N° 69, Centro de Tecnologia Mineral, 1995

BASTOS, R.O.; APPOLINI, C.R. Radioactivity of rocks from the geological formations belonging to the Tibagi River Hydrographic Basin. In: International Nuclear Atlantic Conference (INAC). IX ENAN, 2009, Rio de Janeiro. Associação Brasileira de Energia Nuclear (ABEN), 2009.

BOSSI, J.; CAGGIANO, W. Contribución a la geología de los yacimientos de amatista del Departamento de Artigas (Uruguai). In: Congresso Brasileiro de Geologia 28, Porto Alegre. Anais Sociedade Brasileiro de Geologia, v. 5, p. 301-318, 1974.

BRANCO, P.M.; GIL, C.A.A. "**Mapa gemológico do Estado de Santa Catarina**", CPRM-Porto Alegre. Informe de Recursos Minerais, Série Pedras Preciosas n° 6, 2000.

BRANCO, P.M.; GIL, C.A.A. **Mapa gemológico do Estado do Rio Grande do Sul**, 2ª ed.rev.atual, CPRM-Porto Alegre. Informe de Recursos Minerais, Série Pedras Preciosas n° 5, 2002.

BRICE, J.C.; COLE, A.M. **Infrared Absorption in  $\alpha$ -Quartz**, *Journal of Physics D: Appl. Phys.*, 12, 459, 1979.

BRICE, J.C. Crystals for quartz resonators. *Review Mod. Physics*, 57.1 p. 105-146, 1985.

CALLISTER, W.D.; RETHWISCH, D.G. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. Tradução de Sergio Murilo Stamile Soares. Rio de Janeiro. Editora LTC, 2012. 817 p. Título original: Material science and engineering: a introduction.

CANNAS, C.; Casu, M.; MUSINU, A.; PICCALUGA, G. 29 Si CPMAS and near-IR study of sol-gel microporous sílica with tunable surface area. ***Journal of Non-Crystalline Solids***, 351, p. 3476-3482, 2005.

CDTN – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear. Disponível em: [http://www.cdtm.br/linhas\\_de\\_autacao/Laboratorios/Irradiacao\\_Gama](http://www.cdtm.br/linhas_de_autacao/Laboratorios/Irradiacao_Gama) Acesso em: 26 jun. 2013.

CLERICE, G. Quartzo verde e Ametista. Formação de cor e Estabilidade Térmica. Trabalho de Formatura. ***Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo***, 2010

COHEN, A.J. Colors centers in the  $\alpha$ -quartz called amethyst. ***American Mineralogist.***, v. 41, p. 874-891, 1956.

COHEN, A.J. Amethyst color in quartz, the result of radiation protection involving iron. ***American Mineralogist.***, v. 70, p. 1180-1185, 1985.

CORREA, M. ***Variedades gemológicas de quartzo na Bahia, Geologia, Mineralogia, Causas de cor e Técnicas de tratamento***. 2010. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo.

COX, R.T. Optical absorption of the  $d^4$  ion  $Fe^4$  in pleochroic amethyst quartz. ***J. Phys.C. Solid State Phys.***, v. 10, p. 4631-4643, 1977.

DANA, J.D. ***Manual de Mineralogia Vol. 2***. Tradução de Rui Ribeiro Franco. Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico S.A, 1969. 642 p. Título original: Dana's Manual of Mineralogy.

DUARTE, L.C. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. ***Pesquisas em Geociências – Instituto de Geociências da UFRGS***, 30(2), p. 3-15, 2003.

DUARTE, L.C. ***Evolução geológica, geoquímica e isotópica das mineralizações de geodos com ametista, Artigas, República Oriental do***

**Uruguai.** 2008. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul.

EWING, G.W. **Instrumental Methods of Chemical Analysis.** McGraw-Hill Book Company, New York, 1969.

FAVACHO-SILVA, M.D. **Variedades gemológicas de quartzo em Minas Gerais: geologia, mineralogia, causas da cor, técnicas de tratamento e aspectos mercadológicos.** 2000. Dissertação (Mestrado) - Inst. de Geociências, Univ. Fed. de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais.

FAVACHO-SILVA, M.D.; CASTAÑEDA, C.; LICCARDO, A. **Gemas de Minas Gerais, B.H.** Sociedade Brasileira de Geologia – Núcleo Minas Gerais, Cap. 10, Principais Tratamentos em Gemas, 2001.

FRANCO, R.R. Sobre os depósitos de quartzo do Brasil, **Associação Brasileira de Gemologia**, 2(7), L5-20, 1957.

FREZIER, S.; FREZIER, A. Shades of Smoky. **Lapidary Journal**, v. 52, nº 9, p. 44-50. 1998.

FRONDEL, C. **The system of mineralogy of J. D. Dana & E. S. Dana.** Yale University, 1837-1892 ed. 7 ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962.

GOTZE, J.; PLOTZE, M.; GRAUPNER, T.; HALLBAUER, D.K.; BRAY, C.J. Trace elements incorporation into quartz: A combined study by ICP-MS, electron spin resonance, cathodoluminescence, capillary ion analysis and gas chromatography. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 68, nº 18, p. 3741-3759, 2004.

GUGUMUS, A.E. **Light stabilizers. Plastics additives handbook** . In: Cachter, R.; Muller, H. (Ed.), Munique: Hanser., p. 129-270, 1990.

GUZZO, P.L. **Caracterização de impurezas estruturais e de centros de defeitos relacionados ao Al e OH no quartzo natural.** 1992. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

GUZZO, P.L.; IWASAKI, F.; IWASAKI, H. Al-related centers in relation to  $\alpha$ -irradiation. ***Physics and Chemistry of Minerals***, v. 24, p. 254-263, 1997.

GUZZO, P.L.; MIRANDA, M.R.; LUZ. Espectroscopia infravermelha à baixa temperatura em quartzos e ametistas com altas concentrações de OH e H<sub>2</sub>O. ***Rem: Revista Escola de Minas***, v. 62, n° 3, 2009.

HARTMANN, L.A. Geodos com ametistas formados por água quente no tempo dos dinossauros. ***Revista Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS.***, 2008.

HASHIMOTO, T.; FUJITA, H.; HASE, H. Effects of atomic hydrogen and annealing temperatures on some radiation-induced phenomena in differently originated quartz. ***Radiation Measurements***, v. 33, p. 431-7, 2001.

HEBERT, L.B.; ROSSMAN, G. Greenish quartz from the Thunder Bay Amethyst Mine Panorama, Thunder Bay, Ontario, Canada. ***Canadian Mineralogist***, v. 46, p. 61-74, 2008.

HENN, U.; SCHULTZ-GÜTTLER, R.A. Color enhanced quartz and its identification green, violet-blue and yellow green quartz from Brasil. ***Canadian Gemmologist***, v. 30, n° 2, p. 46-54, 2009.

HENN, U.; SCHULTZ-GÜTTLER, R.A. Review of some current coloured quartz varieties. ***The Journal of Gemmology***, v. 33, n° 1-4, 2012.

HOSAKA, M., MIYATA, T., TAKI, S. Observations of striations on hydrothermally-grown prism faces of quartz. ***Journal of Crystal Growth***, v. 75, p. 473-80, 1986.

HUBBELL, J.H. *Photon cross section compilation activity in the U.S. in the range 1 keV to 100 GeV.* ***Journal de Physique***, n° 10, Tome 32, p. C4-14, 1971.

IBGE, ***Lagoa Mirim: geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação, uso potencial da terra.*** Folha SH22, Porto Alegre e parte das Folhas SH21 Uruguaiana e SI22, 1986.

IHINGER, P.D.; ZINK, S.I. Determination of relative growth rates of natural quartz crystals. **Nature**, v. 404, p. 865-869, 2000.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, - Practical aspects of operating a neutron activation analysis laboratory, **IAEA - TEC DOC, 564**, Vienna, 1990.

IWASAKI, H.; IWASAKI, F., OLIVEIRA, V.A.R.; HUMMEL, D.C.A.; PASQUALI, M.A.; GUZZO, P.L.; WATANABE, N.; SUZUKI, C.K. Impurity Contents Characterization of Brazilian Quartz Lascas. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 30, nº 7, p. 1489-1495, 1991

IWASAKI, F.; IWASAKI, H. Impurity species in synthetic and Brazilian natural quartz. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 32, p. 893-907, 1993.

JOHNSTON JR., W.D.; BUTTLER, R.D. Quartz crystal in Brazil. **Geological Society of America**, Bulletin 57, p. 601-605, 1946.

JUCHEM, P.L. **Mineralogia, geologia e gênese dos depósitos de ametistas da região do Alto Uruguai, Rio Grande do Sul**. 1999. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo.

JUCHEM, P.L.; ARIOLI, E.E.; WAICHEL, B.L. Field Guide – Serra Geral Magmatism. In: IV Simpósio de Vulcanismo e Ambientes Associados, Foz de Iguaçu, Paraná, Brasil. 8 a 11 de abril de 2008.

JUCHEM, P.L.; BRUM, T.M.M.; FISCHER, A.C.; LICCARDO, A.; CHODUR, N.L. Potencial gemológico da região sul do Brasil. In: I Seminário sobre Design e Gemologia de Pedras, Gemas e Jóias do Rio Grande do Sul, Soledade, RS, 2009.

KAISE, P. Drawing-induced coloration in vitreous silica fibers. **JOSA**, v. 64, p. 475-481, 1974.

KATS, A. Hydrogen in Alpha-Quartz. **Philips Res. Repts.**, 17, p. 148, 1962.

KELLNER, R.; MERMET, J.M.; OTTO, M.; VALCÁRCEL, M.; WIDMER, H.M.; ***Analytical Chemistry: A Modern Approach to Analytical Science, Wiley-VCH***, 2<sup>a</sup> edition, 2004.

KOENIG, J.L. Spectroscopy of polymers, Washington: **ACS**, 1992.

KOIVULA, J. Solution colorations of smoky quartz. ***Journal of Gemmology***, v. 20, Nº 4, p. 208-209, 1986.

KOTRU, P.N.; RAINA, K.K. Revelation of microtwinning in hydrothermally grown synthetic quartz by growth structures. ***Crystal Research and Technology***, v. 17, p. 1077-1095, 1982.

LAMEIRA, F.S.; NUNES, E.H.M. Estimativa da dose do quartzo natural irradiado pela termoluminescência. ***Rev. Esc. Minas, Ouro Preto***, 57(1), p. 19-22, jan.mar. 2004.

LAMEIRA, F.S.; NUNES, E.H.M.; MELO, V.A.R.; LIZ, O.R. Identificação de quartzos incolores para joalheria, ***Rev. Esc. Minas, Ouro Preto***, 59 (1), p. 129-133, jan.mar. 2006.

LAUDISE, R.A.; BORNS, R.L. Perfection of Quartz and Its Connection to Crystal Growth, ***IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control***, v.35, nº 3, p. 277-286, 1988.

LE CAËR, S. Water Radiolysis: Influence of Oxide Surfaces on H<sub>2</sub> Production under Ionizing Radiation, ***Water***, nº 3, p. 235-253, 2011.

LEHMANN, G. Yellow color center in natural and synthetic quartz. ***Phys. Kondens Materie***, v. 13, p. 297-306, 1971.

LEHMANN, G.; BAMBAUER, H. U. Quartz crystals and their colors. ***Angew Chem Int'l Edn***, v. 12, p. 283-291, 1973.

LIAS, N.C.; GRUDENSKY, E.E.; KOLB, E.D.; LAUDISE, R. A. The growth of high Q quartz at high growth rates. ***Journal of crystal growth***, v. 18, p. 1-6, 1973.



LICARDO, A., CHODUR, N.L. **Gemas do Paraná**. Geoturismo Brasil 2008. Disponível em: <http://www.geoturismobrasil.com./artigos/gemas>. Acesso em: 25 jul. 2013.

MCARTHUR, J.R.; JENNINGS, E.A.; KISSIN, S.A.; SHERLOCK, R.J. Stable-isotope, fluid-inclusion and mineralogical studies relating to the genesis of amethyst, Thunder Bay Amethyst Mine, Ontario, **Can J Earth Sci.**, v. 30, p. 1955-1969, 1993.

MCLAREN, A.C.; PITKEHTLY, D.R. The twinning microstructure and growth of amethyst quartz. **Phys.Chem.Min.**, v. 8, p. 121-135, 1982.

MEE INC. – Material Evaluation and Engineering Inc. Disponível em: <http://mee-inc.com/sem.html> Acesso em: 28 mai 2013.

MERMET, J.M. Is it still possible, necessary and beneficial to perform research in ICP-Atomic Emission Spectrometry?, **J. Anal. At. Spectrom.** v. 20, p. 11-16, 2005.

MINEROPAR, **Atlas geomorfológico do Estado do Paraná, escala base 1:250.000 modelos reduzidos 1:500.00**. Minerais do Paraná e Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2006.

MIRABELLA, J.R. Internal reflection spectroscopy. **Appl. Spectrosc. Rev.**, v. 21, 45, 178, 1985.

MULLER, A.; WIEDENBECK, M.; VAN DEN KERKHOFF, A.M.; KRONZ, A.; SIMON, K. Trace elements in quartz—a combined electron microprobe, secondary ion mass spectrometry, laser-ablation ICP-MS and cathodoluminescence study. **Eur. J. Miner.**, v. 15, p.747-763, 2003.

NAGY, K.L.; SCHLEGEL, M.L. Structures of quartz (1010) – and (1011) – water interfaces determined by X-ray reflectivity and atomic force microscopy of natural growth surfaces. **Geochimica et Chosmochimica Acta**, v. 66, nº 17, p. 3037-3054, 2002.

NASSAU, K. The effects of gamma rays on the color of beryl, smoky quartz, amethyst and topaz. **Lapidary Journal**, v. 28, nº 1, p. 20-40, April 1974.

NASSAU, K.; PRESCOTT, B. E. A unique Green quartz, *American Mineralogist*, v. 62, p. 589-590, 1977.

NASSAU, K. The Origin of Color in Minerals. *American Mineralogist*, v. 63, p. 219-229, 1978.

NASSAU, K. Irradiation-Induced Colors in Gemstones. *Gems & Gemology*, v. 16, p. 343, Fall 1980.

NASSAU, K. *Gems Made by Man*. Chilton Book Co., Radnor, PA, 1980.

NASSAU, K. *The Physics and Chemistry of Color. The Fifteen Causes of Color*. John Wiley & Sons, New York, 1983.

NASSAU, K. *Gemstone Enhancement*. Ed. Butterworths, Sta Monica, USA, 1984

NEUMANN, E.; SCHMETZER, K. Mechanism of thermal-conversion of color and color-centers by heat treatment of amethyst, *N Jb Min Mbh.*, v. 6, p. 272-282, 1984.

NHML – New Hampshire Material Laboratory, Inc. Disponível em: [http://www.nhml.com/images/resources\\_NHML\\_ftir\\_spectroscopy\\_fig2.gif](http://www.nhml.com/images/resources_NHML_ftir_spectroscopy_fig2.gif) Acesso em: 08 ago. 2012.

NISHIYAMA, L. Geologia do Município de Uberlândia e áreas adjacentes. *Sociedade & Natureza*, v. 1 (1), Uberlândia, Jun.1989.

NUNES, E.H.M.; LAMEIRAS, F.S. The optical absorption of gamma irradiated and heat-treated natural quartz. *Materials Research*, v. 8, p. 305-308, 2005.

NUNES, E.H.M. *Caracterização de Ametistas Naturais*. 2008. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais.

NUNES, E.H.M.; MELO, V.; LAMEIRAS, F.S.; LIZ, O.; PINHEIRO, A.; MACHADO, G.; VASCONCELOS, W. Determination of the potential for extrinsic color development in natural colorless quartz. *Am. Mineral*, 94, p. 935-941, 2009.

- OLSEN, E.D. **Métodos ópticos de análisis**. Editorial Reverté, Barcelona, 1990.
- OMI, N. **Desenvolvimento de irradiador gama dedicado ao beneficiamento de gemas**. 2006. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- PARADISE, T. R. The natural formation and occurrence of green quartz. **Gems and Gemology**, v. 18, p. 39-42, 1982.
- PARRY, S.J. **Handbook of Neutron Activation Analysis**. Veridian Publishing, 2003.
- PORCELA, Q.; FERNANDEZ, P.L.; AROZAMENA, J.G.; SAINZ, C.; FERNANDEZ, J.A.; MAHOU, E.S.; MATARRANZ, J.L.M.; CASCON, M.C. Natural gamma radiation map (MARNA) and indoor radon levels in Spain. **Environment International**, 29, 1091-1096, 2004.
- PORTAL BRASIL. Mapa Geologia Brasil. Disponível em: [http://www.portalbrasil.net/brasil\\_geologia.html](http://www.portalbrasil.net/brasil_geologia.html) Acesso em: 20 ago. 2012.
- PREUSSER, F.; CHITHAMBO, M.L.; GOTTE, T.; MARTINI, M.; RAMSEYER, K.; SENDEREZA, J.; SUSINO, G.J.; WINTLE, A.G. Quartz as a natural luminescence dosimeter. **Earth-Science Reviews**, 97, p. 184-214, 2009.
- PROUST, D.; FONTAINE, C. Amethyst-bearing lava flows in the Paraná basin (Rio Grande do Sul, Brazil): cooling, vesiculation and formation of the geodic cavities, **Geological Magazine**, v. 144, p. 53-65, 2007.
- REINITZ, I.; ROSSMAN, G. Role of natural radiation in tourmaline coloration. **American Mineralogist**. v. 73, p. 822-825, 1988.
- RELA, P.R.; CALVO, W.A.P.; SPRINGER, F.E.; OMI, N.M.; COSTA, F.E.; VIEIRA, J.M.; ANDRADE E SILVA, L.G. Desenvolvimento e implantação de um irradiador multipropósito de cobalto-60 tipo compacto. In: International Nuclear Atlantic Conference (INAC) – ENAN, 2002, Rio de Janeiro. Associação Brasileira de Energia Nuclear (ABEN), 2002.

ROSSMAN, G. Color in gems. The new technologies. ***Gems and Gemmology***, v. 17, Nº 2, p. 60-71, 1981.

ROSSMAN, G. R. Colored varieties of the silica minerals. ***Reviews in Mineralogy***, v. 29, p. 433-467, 1994.

SALH, R. ***Defect related luminescence in silicon dioxide network: a review***. In: Crystalline Silicon – Properties and Uses. Basu, S. (Ed), p. 135-72. In Tech Rijeka, Croatia. , 2011

SAMOILOVICH, M.I.; TSINOBER, L.I.; KREISKOP, V.M. The nature of radiation-produced citrine coloration in quartz. ***Sov. Phys. Cryst.***, v. 13, p. 626-628, 1969.

SAWYER. Technical Brief: Alpha measurements in quartz. ***General Material Specifications***, 1999

SCHMETZER, K. Methods for the distinction of natural and synthetic citrine and prasiolite. ***J. Gemmology***, v. 21, p. 368-391, 1989.

SCHULTZ-GÜTTLER, R.A.; BRUSA, J.L. As cores nas gemas – Parte I, ***Diamond News***, Ano 6, nº 24, p. 6, 2006a.

SCHULTZ-GÜTTLER, R.A.; BRUSA, J.L. Minerais e metais que interferem nas cores das gemas – Parte II. ***Diamond News***, ano 6, nº 25 p. 6, 2006b.

SCHULTZ-GÜTTLER, R.A.S. Treated violetish blue to violet quartz from Brazil ***Gems News International - Gems and Gemology***, v. 42, nº 4, p. 285-286, 2006c.

SCHULTZ-GÜTTLER, R.A, Quartzo verde ou prasiolita?, ***Diamond News***, Ano 8, nº 28, p. 19, 2007a.

SCHULTZ-GÜTTLER, R.A.; ENOKIHARA, C.T.; RELA, P.R. Gamma irradiation of quartz from Paraná Basin, South America. In: International Nuclear Atlantic Conference (INAC) - VIII ENAN, 2007, Santos, SP. Associação Brasileira de Energia Nuclear (ABEN), 2007b.

SCHULTZ-GÜTTLER, R.A.S., ENOKIHARA, C.T., RELA, P.R. Characterization of color centers in quartz induced by gamma irradiation. In: International Nuclear Atlantic Conference (INAC). IX ENAN, 2009, Rio de Janeiro. Associação Brasileira de Energia Nuclear (ABEN), 2009.

SCHULTZ-GÜTTLER, R.A.; ENOKIHARA, C.T.; RELA, P.R. Montezuma prasiolite: gamma radiation effects. In: International Nuclear Atlantic Conference (INAC) - X ENAN, 2011, Belo Horizonte, MG. Associação Brasileira de Energia Nuclear (ABEN), 2011.

SCHULTZ-GÜTTLER, R.A. Informação verbal. São Paulo. Instituto de Geociências da USP, 2013.

SHIMADZU CORPORATION, Instruction Manual – User's System Guide UV-1601 Spectrophotometer, Japan, 1994.

STEVENS-KALDEFF, M.A. Cathodoluminescence microcharacterization of point defects in  $\alpha$  quartz. *Mineral. Mag.*, 73(4), p. 585-605, 2009.

STOLPER, E. Water in Silicate Glasses. *Contrib. Mineral.Petrol.*, v. 81, p. 1-17, 1982.

STOCK, H.D.; LEHMANN, G. Phenomena associated with diffusion of trivalent iron in amethyst quartz. *J. Phys.Chem.Solids*, 38, p. 243-246, 1977.

STUCKE, A.; BEHRENS, H.; SCHMIDT, B.C.; DUPREE, R. H<sub>2</sub>O speciation in float glass and soda-lime silica glass. *Chem.Geology*, v. 229, p. 64-77, 2006.

TEMPLE UNIVERSITY. The Strongin Research Group. Disponível em: <http://www.temple.edu/strongin/atr.html> Acesso em: 09 ago. 2012.

TZORTIS, M.; TSERTOS, H.; CHRISTOFIDES, S.; CHRISTODOULIDES, G. Gamma-ray measurements of naturally occurring radioactive samples from Cyprus characteristic geological rocks. *Radiation Measurements*, v. 37, p. 221-229, January 2003.

UNSCEAR. **Sources and effects of ionizing radioaction**. Report to General Assembly, with Scientific Annexes, United Nations, New York, 1993.

XAVIER, A.M.; MORO, J.T.; HEILBRON, P.F. Princípios básicos de segurança e proteção radiológica. **Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, 2006

YAMAGISHI, H.; NAKASHIMA, S.; ITO, Y. High temperature infrared spectra of hydrous microcrystalline quartz. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 24, p. 66-74, 1997.

WEIL, J.A. A review of electron spin spectroscopy and its application to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz. **Phys Chem Min.**, v. 10, p. 149-165, 1984.

WEIL, J.A. **A review of EPR spectroscopy of the point defects in  $\alpha$ -quartz: the decade 1982-1992**. In: Helms, C.R. Deal, BE (ed), The Physics and Chemistry of SiO<sub>2</sub> and the Si-SiO<sub>2</sub> Interface.2. Plenum Press, New York, p.131-144, 1993.