



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA**

**DÉBORA EZEQUIEL CAVALCANTI**

**CARACTERIZAÇÃO CRISTALOQUÍMICA, MINERALÓGICA E GEMOLÓGICA**  
**DO BERILO DO PEGMATITO MENDONÇA, DISTRITO DE BERILÂNDIA,**  
**QUIXERAMOBIM/CE**

**FORTALEZA**

**2017**

DÉBORA EZEQUIEL CAVALCANTI

CARACTERIZAÇÃO CRISTALOQUÍMICA, MINERALÓGICA E GEMOLÓGICA DO  
BERILO DO PEGMATITO MENDONÇA, DISTRITO DE BERILÂNDIA,  
QUIXERAMOBIM/CE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geologia do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Geologia. Área de Concentração Geodinâmica e Recursos Minerais.

Orientador: Prof. Dr. José de Araújo Nogueira Neto.

Co-orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Irani Clezar Mattos.

FORTALEZA

2017

---

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

C365c Cavalcanti, Débora Ezequiel.  
Caracterização Cristaloquímica, Mineralógica e Gemológica do Berilo do Pegmatito Mendonça, Distrito de Berilândia, Quixeramobim-CE. / Débora Ezequiel Cavalcanti. – 2017.  
136 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Geologia, Fortaleza, 2017.

Orientação: Prof. Dr. José de Araújo Nogueira Neto.

Coorientação: Profa. Dra. Irani Clezar Mattos.

1. Berilo. 2. Água-marinha. 3. Cristaloquímica. 4. Mineralogia. 5. Gemologia. I. Título.

CDD 551

---

DÉBORA EZEQUIEL CAVALCANTI

CARACTERIZAÇÃO CRISTALOQUÍMICA, MINERALÓGICA E GEMOLÓGICA DO  
BERILO DO PEGMATITO MENDONÇA, DISTRITO DE BERILÂNDIA,  
QUIXERAMOBIM/CE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geologia do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Geologia. Área de Concentração Geodinâmica e Recursos Minerais.

Aprovada em: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. José de Araújo Nogueira Neto (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Tereza Falcão de Oliveira Neri  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Dr. Francisco Wilson Hollanda Vidal  
Centro de Tecnologia Mineral (CETEM)

Dedico esse trabalho à todos os seres de luz  
que habitam este vasto Universo.

*Om Om Om*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à minha família, pelo apoio incessante. À minha mãe que sempre se dedicou aos filhos. Ao meu pai, que me ensinou sobre as coisas do mundo...!

Agradeço à Universidade Federal do Ceará (UFC) onde cursei a graduação em geologia e agora o mestrado; à Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico - FUNCAP, pelo apoio financeiro à pesquisa (bolsa de mestrado); ao Centro de Tecnologia Mineral - CETEM, pelo apoio no desenvolvimento da pesquisa, em toda a parte de preparação e realização das análises.

Um agradecimento mais que especial e sincero ao meu querido professor e orientador Zeca que, ainda no começo do curso de geologia me mostrou o complexo e encantador mundo da Mineralogia. Pela enorme oportunidade a mim concedida ao longo de todo o mestrado. À professora Tereza, por me ajudar na parte da caracterização gemológica, pelos ensinamentos a mim passados, pela paciência e ajuda, por ser tão "mãe" sempre. À professora Irani, por ter estado sempre presente e pelas contribuições à Dissertação. A minha eterna gratidão!

Agradeço à Martha pela força, pelo companheirismo e ajudas no campo.

Na UFC, um agradecimento especial aos colaboradores do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV, ao Joel, pela grande ajuda na preparação de amostras e conversas sempre produtivas; ao Agnaldo, pelo apoio e companheirismo; ao Wollker, por me acompanhar ao campo e pela ajuda na coleta de amostras; ao Diones pelo apoio constante, desde a graduação inclusive, e pelas dúvidas tiradas; ao Leal, pela paciência e presença.

À todos os professores e aos funcionários do Departamento de Geologia, que me ensinaram tanto.

Agradeço à empresa Casa Grande Mineração Ltda (Armil), detentora do título minerário da mina onde foi realizado este trabalho, por autorizar a presente pesquisa, e ao geólogo da empresa Ronaldo, por intermediar a autorização da pesquisa.

Ao CETEM, um agradecimento especial ao pesquisador Chico Hollanda, coordenador do Programa Entidades Associadas MCTI/CETEM/UFPE, em parceria com a UFC, pelas várias oportunidades a mim concedidas, levando à produção de diversos trabalhos. Agradeço também aos colaboradores do Laboratório de Pesquisas Gemológicas-LAPEGE/CETEM, especialmente aos pesquisadores Jurgen e Carol pela enorme ajuda na

realização das análises espectroscópicas e na caracterização gemológica, e pelos conhecimentos a mim passados...e foram tantos...! E ainda aos colaboradores dos diversos laboratórios do CETEM que me auxiliaram na preparação das amostras e na realização das análises, a saber: Reinner, Josimar, Jaqueline, Neninho, Dani e Caio.

Ao professor Dr. José Ricardo Sabino, do Laboratório de Difração de Raios-X em Monocristal do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás-UFG.

Às minhas queridas amigas, irmãs, companheiras e cúmplices, Cecília, Júlia Mariana, Úrsula, Marina, Robênia, por toda a força que me deram, por me aturarem no meu melhor e no meu pior, por tornarem o meu mundo mais bonito e colorido, pelos aprendizados, pelas viagens, por tantos momentos vividos...gratidão! Amo muito vocês!

Ao meu querido companheiro Adler, por me incentivar a ser uma pessoa melhor sempre, por me impulsionar a crescer, por estar ao meu lado nos momentos que mais precisei ao longo desse mestrado, pela paciência e por me aturar nos momentos críticos...gratidão!

Aos queridos amigos Allan Bernardino, Jair, Ronaldo, Allan Lup, Vitor V3, Celina, Catarina (pela minha evolução no inglês)...

Aos meus sobrinhos Maycon, Gabriel e Sarah, que iluminam a minha vida diariamente e me trazem paz! À minha irmã Jandira e sobrinha Isabela, pelo companheirismo, suporte e muitas alegrias vividas no Rio!

À todos, a minha sincera Gratidão!

*Namastê!*

*Om Gam Ganapataye Namaha*

*"Serendipity":*

"Fazer descobertas inesperadas, cujos resultados não se estavam procurando realmente. Graças à capacidade de observação e sagacidade, se descobrem "acidentalmente" a solução para dilemas impensados, não apenas por ter um dom especial, mas por ter a mente aberta para as múltiplas possibilidades."  
(Horace Walpole).

"Uma mente que se abre a uma nova ideia, jamais retorna ao seu tamanho original."  
(Albert Einstein).

## RESUMO

Foram analisadas amostras de berilo, oriundas do Pegmatito Mendonça, localizado no distrito de Berilândia, município de Quixeramobim-CE. Esse pegmatito pertencente ao Distrito Pegmatítico de Solonópole-Banabuiú (DPSB) e está localizado na porção centro-oeste do Estado do Ceará, encaixado no embasamento paragnáissico da Província Borborema, Domínio Ceará Central. É um pegmatito do tipo misto, diferenciado, complexo, pouco fértil, apresentando em sua composição mineralógica minerais industriais e minerais gema, dentre os quais, a água-marinha, uma variedade do grupo do berilo, que ocorre nas cores azul e verde e que é foco do presente trabalho. As maiores concentrações do berilo industrial ocorrem formando bolsões. A água-marinha não ocorre formando cristais isolados, mas sim como núcleos dispersos e inclusos nos cristais de berilo industrial. Foi realizada uma caracterização cristalográfica, mineralógica e gemológica dos berilos azuis e verdes, onde foram analisadas suas características intrínsecas, desde as mais básicas, como propriedades físicas, até as mais avançadas, como estrutura cristalina, parâmetros de cela unitária, componentes fluidos ( $H_2O$  tipos I, II e III,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ), elementos cromóforos/causas de cor, composição química, bem como presença e natureza de impurezas e substituições na sua estrutura. A metodologia utilizada na sua caracterização foi refratômetro, balança hidrostática, microscópios óptico e gemológico, difração de raios-X (DRX) pelos métodos do pó e monocristal, micro fluorescência de raios-X por energia dispersiva (micro-EDXRF), espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho, por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de absorção molecular na região ultravioleta-visível-infravermelho proximal (UV-Vis-NIR) e espectroscopia raman. Foi evidenciada a presença dos componentes fluidos  $H_2O$  tipos I, II e III e  $CO_2$ , bem como foram fornecidos dados para determinação dos politipos de berilo, segundo suas substituições na estrutura cristalina. Bandas atribuídas aos elementos cromóforos, bem como sua carga iônica e posição na estrutura cristalina também foram demonstradas. Na análise da composição química dos berilos foram detectados elementos alcalinos tais como Cs, Rb e Na nos canais. A presença de ferro como elemento cromóforo na estrutura do berilo, resultando na sua coloração azul, permite-nos chamar as amostras de berilo azul de águas-marinhas, mesmo que essas não apresentem uma qualidade gemológica ideal para os padrões mercadológicos.

Palavras-chave: Berilo. Água-marinha. Cristalografia. Mineralogia. Gemologia.

## ABSTRACT

Beryl samples from Mendonça pegmatite, located in the district of Berilândia, Quixeramobim-CE, were analyzed. This pegmatite belonging to the Pegmatitic District of Solonópole-Banabuiú (DPSB), is located in the center-west portion of the State of Ceará, and embedded in the paragneiss basement of the Borborema Province, Ceará Central Domain. It is a pegmatite type mixed, differentiated, complexed, little fertile and its mineralogy presents industrial and gem minerals composition variety, among which, aquamarine, a variety of the beryl group that occurs in blue and green colors, is the focus of this work. The highest concentrations of industrial beryl occur forming pockets. The aquamarine does not occur forming isolated crystals, but rather as dispersed cores and included in the crystals of industrial beryl. A crystallochemical, mineralogical and gemological characterization of blue and green beryls was carried out, where their intrinsic characteristics were analyzed, from the most basic, such as physical properties, to more advanced ones, such as crystalline structure, unit cell parameters, fluid components ( $H_2O$  types I II and III,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ), chromophores elements/ color causes, chemical composition, as well as the presence and nature of impurities, and substitutions in its structure. The methodology used in its characterization was refractometer, hydrostatic balance, optical and gemological microscopes, single-crystal and powder x-ray diffraction (DRX), micro energy dispersive x-ray fluorescence (EDXRF), molecular absorption spectroscopy in the infrared region by Fourier transform (FTIR), Molecular absorption spectroscopy in the ultraviolet-visible-near infrared region (UV-Vis-NIR) and raman spectroscopy. According to the substitutions in its crystalline structure, it was possible to verify the presence of fluid components of  $H_2O$  type I, II, III and  $CO_2$ , and the data necessary to determine the polytypes of beryl. Bands attributed to chromophores as well as their ionic charge and positions were also demonstrated. In the chemical compositional analysis, alkaline elements such as Cs, Rb and Na were detected in the channels. The presence of iron as a chromophore element in the beryl structure, resulting in its blue coloration, allows us to call blue beryl samples of aquamarines, even if they do not present an ideal gemological quality for market standards.

Keywords: Beryl. Aquamarine. Crystallochemistry. Mineralogy. Gemology.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Localização do pegmatito Mendonça em relação ao município de Quixeramobim, Estado do Ceará e Brasil.....	24
Figura 2 –	Incidência da luz e seus meios de transmissão.....	25
Figura 3 –	Campos elétrico e magnético da radiação eletromagnética e direção de propagação.....	28
Figura 4 –	Comprimentos de onda do Espectro Eletromagnético.....	29
Figura 5 –	Espectro eletromagnético.....	31
Figura 6 –	Difratograma de Raios-X do Berilo.....	33
Figura 7 –	Espectro Raman do Berilo.....	36
Figura 8 –	Fluxograma da metodologia utilizada na caracterização mineral.....	39
Figura 9 –	a) Cristal hexagonal de berilo, euédrico, de coloração variando de esverdeado a azulado; b) núcleo de água-marinha apresentando coloração mais azulada e maior transparência.....	41
Figura 10 –	Cristal de berilo apresentando porção mais azulada e translúcida.....	42
Figura 11 –	a e b) Amostras de berilo selecionadas para a preparação e realização das análises.....	42
Figura 12 –	a) Berilo de coloração azulada, com porções transparentes; b) berilo de coloração esverdeada, transparente, com presença de inclusões.....	43
Figura 13 –	Refratômetro mostrando sua utilização na leitura do índice de refração do mineral.....	43
Figura 14 –	a) amostra de Berilo sendo preparada em grau de ágata; b) para a realização da Difração de Raios-X; c) mostra a granulometria utilizada para as análises de DRX pelo método do monocristal, cerca de 1 mm; d) mostra a granulometria utilizada para as análises de DRX pelo método do pó, cerca de 200 <i>mesh</i> .....	45
Figura 15 –	Esquema de evolução química de uma fonte granítica até um pegmatito rico em Li.....	54
Figura 16 –	Bloco-diagrama representando a estruturação interna básica dos corpos pegmatíticos zonados e a relação entre as zonas.....	55
Figura 17 –	Sistema hexagonal do berilo e seus eixos cristalográficos.....	63
Figura 18 –	Pontos, Direções e Planos Cristalográficos dos Cristais Hexagonais.....	64

Figura 19 –	A estrutura do berilo, com projeção da face basal (a) e com projeção correspondente à face do prisma de primeira ordem $\{10\bar{1}0\}$ , com o eixo cristalográfico $c$ vertical (b). Na projeção basal, anéis hexagonais formados por seis tetraedros de Si-O, onde esses anéis são ligados e reticulados por átomos de $Al^{3+}$ em coordenação octaédrica e por átomos de $Be^{2+}$ em coordenação tetraédrica, formando canais ao longo do eixo $c$ . Na projeção lateral, os sítios cristalográficos maior 2a $(0,0,1/4)$ e menor 2b $(0,0,0)$ .....	67
Figura 20 –	Estrutura do berilo com suas possíveis substituições.....	68
Figura 21 –	Esquemas paralelos ao eixo $c$ , apresentando as duas orientações espaciais das moléculas de $H_2O$ (tipo I e tipo II) no berilo. a) Berilo livre de álcalis, com $H_2O$ tipo I e vacâncias; b) Berilo rico em sódio, com $H_2O$ tipo II; C) Berilo rico em álcalis, estimulando grupos $OH^-$ .....	70
Figura 22 –	Pleocroísmo na água-marinha.....	73
Figura 23 –	Províncias Brasileiras.....	75
Figura 24 –	Os maiores cinturões orogênicos do Gondwana oeste há 650 Ma.....	76
Figura 25 –	Limites do domínio Ceará Central; a oeste (ZSC) Zona de Cisalhamento Sobral Pedro II (Lineamento Trasbraziliano) e a leste (ZSCP) Zona de Cisalhamento Senador Pompeu.....	78
Figura 26 –	Contato do pegmatito com o embasamento e lente de anfibolito englobada pelo embasamento.....	81
Figura 27 –	a) Fragmentos angulosos do embasamento no pegmatito; b) Concentração de turmalina preta e biotita no contato entre o pegmatito e o embasamento.....	82
Figura 28 –	Textura Gráfica na zona de parede/mural do pegmatito Mendonça.....	82
Figura 29 –	a) Bolsão de muscovita com presença de albita; b) Bolsão de quartzo rosa, circundado por feldspato potássico com muscovita.....	83
Figura 30 –	Bolsão de berilo industrial esverdeado mostrando núcleo mais azulado de água-marinha.....	83
Figura 31 –	Cristais hexagonais de berilo, chegando a apresentar ~25cm paralelo ao eixo $C$ e ~20 cm paralelo ao eixo $a$ .....	84
Figura 32 –	a) Cristal de berilo apresentando turmalina preta bordejando suas faces; b) cristal hexagonal de berilo, euédrico, de coloração variando	

	de esverdeado a azulado.....	85
Figura 33 –	a) e b) Berilos de coloração azulada, variedade água-marinha.....	85
Figura 34 –	Berilo de qualidade gema, variedade água-marinha. Coloração azulada, com presença de inclusões "efeito chuva".....	88
Figura 35 –	Estrutura do berilo analisado, obtida a partir de dados refinados de DRX pelo método de monocristal, utilizando o <i>Software Mercury</i> . A) Projeção do plano basal; B) Projeção do plano lateral.....	97
Figura 36 –	Projeção lateral da estrutura do berilo, paralelas ao eixo <i>c</i> , apresentando as duas orientações espaciais das moléculas de H <sub>2</sub> O (tipo I e tipo II) presentes na estrutura do berilo, bem como a posição de álcalis e fluidos. A) Berilo livre de álcalis, com H <sub>2</sub> O tipo I e vacâncias; B) Berilo rico em sódio, com H <sub>2</sub> O tipo II; C) Berilo rico em álcalis, estimulando grupos OH <sup>-</sup> ; D) Berilo substituído por Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , com moléculas CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> O não ligada (modificada pela autora de (Wood & Nassau, 1967), (Wood & Nassau, 1968), (Aines & Rossman, 1984), (Aurisicchio, et al., 1994) e (Mathew, et al., 1998).....	106
Figura 37 –	Seção esquemática dos canais do berilo, onde são demonstrados, ao longo do eixo <i>C</i> , (a) os sítios cristalográficos maior 2a e menor 2b, dentro dos canais, com suas possíveis ocupações e tipos moleculares de água; e (b) as diferentes coordenações de H <sub>2</sub> O (tipo IIs e IId) com o cátion alcalino Na.....	119

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Memorial Descritivo da área de ocorrência do Pegmatito Mendonça.....	23
Tabela 2 – Elementos do Índice de Refração da luz.....	25
Tabela 3 – Intervalos de comprimentos de onda da luz visível e frequências das cores.....	28
Tabela 4 – Classificação de Pegmatitos baseado em (Černý, 1991b).....	51
Tabela 5 – Classificação petrogenética de pegmatitos graníticos de derivação plutônica, segundo (Černý & Ercit, 2005).....	52
Tabela 6 – Paragênese mineral típica das zonas pegmatíticas.....	56
Tabela 7 – Sumário das principais propriedades e características cristalográficas, mineralógicas e geológicas do berilo.	65
Tabela 8 – Relações entre a fórmula geral do berilo $[A]X_3Y_2T_6O_{18}$ , sua estrutura e a presença de álcalis como impurezas.....	69
Tabela 9 – Elementos cromóforos nos berilos e suas conseqüentes variedades gemológicas.....	71
Tabela 10 – Causas de cor em variedades de berilo.....	71
Tabela 11 – Leituras de índices de refração e cálculo das birrefringências das amostras de berilo analisadas.....	87
Tabela 12 – Tabela com valores medidos de densidade relativa dos berilos.	89
Tabela 13 – Dados dos parâmetros de cela unitária e da relação $c_0/a_0$ das amostras de berilo analisadas do pegmatito Mendonça, obtidos a partir de DRX pelo método do pó.....	92
Tabela 14 – Dados dos parâmetros de cela unitária e da relação $c_0/a_0$ das amostras de berilo analisadas do pegmatito Mendonça, obtidos a partir de DRX em monocristal.....	94
Tabela 15 – Dados obtidos a partir de refinamento de DRX pelo método do monocristal, para amostras de berilo verde.....	98
Tabela 16 – Dados obtidos a partir de refinamento de DRX pelo método do monocristal, para amostras de berilo verde.....	99
Tabela 17 – Identificação das amostras de berilo analisadas por espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho.....	100

Tabela 18 – Identificação das amostras de berilo analisadas por espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta-visível-infravermelho proximal.....	107
Tabela 19 – Interpretação das absorções em UV-Visível para berilos.....	108
Tabela 20 – Identificação das amostras de berilo analisadas por espectroscopia raman.....	111
Tabela 21 – Resultado da micro FRX para as amostras de berilo verdes e azuis analisadas.....	115

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 –	Relação das densidades <i>versus</i> cor dos berilos.....	89
Gráfico 2 –	Relação do Eixo cristalográfico <i>c versus</i> cor dos berilos, por DRX com método do pó.....	93
Gráfico 3 –	Relação do Eixo cristalográfico <i>a versus</i> cor dos berilos, por DRX com método do pó.....	93
Gráfico 4 –	Correlação da razão <i>c/a</i> , indicando o sítio em que as substituições ocorrem nos berilos, classificando-os em politipos, através de DRX pelo método do pó.....	94
Gráfico 5 –	Relação do Eixo cristalográfico <i>c versus</i> amostras de berilo verde, por DRX em monocristal.....	95
Gráfico 6 –	Relação do Eixo cristalográfico <i>a versus</i> amostras de berilo verde, por DRX em monocristal.....	96
Gráfico 7 –	Correlação da razão <i>c/a</i> , indicando o sítio em que as substituições ocorrem nos berilos, classificando-os em politipos, através de DRX em monocristal.....	96
Gráfico 8 –	Região 6.000 a 400 $\text{cm}^{-1}$ do espectro de absorção no infravermelho das amostras de berilo analisadas.....	102
Gráfico 9 –	Região 3.800 a 1.500 $\text{cm}^{-1}$ do espectro de absorção no infravermelho apresentando absorções características dos componentes fluidos $\text{H}_2\text{O}$ tipos I, II e III e $\text{CO}_2$ presentes na estrutura dos berilos analisados.....	103
Gráfico 10 –	Região 1.400 a 450 $\text{cm}^{-1}$ do espectro de absorção no infravermelho apresentando absorções características dos grupos Si–O–Si e Si–O–Al.....	105
Gráfico 11 –	Espectro UV-Vis NIR das amostras de berilo, coletado no intervalo entre 850 e 300 nm.....	109
Gráfico 12 –	Espectro UV-Vis NIR das amostras de berilo, com exagero vertical no eixo das ordenadas para melhor visualização das bandas de absorção e picos centrados, com destaque para os picos em aproximadamente 370 nm e mais suavemente em aproximadamente 426 nm, ambas atribuídas ao $\text{Fe}^{+3}$ na posição	

	octaédrica.....	110
Gráfico 13 –	Espectroscopia Raman (grupo 1) das amostras de berilo analisadas com laser verde com 532 nm de comprimento de excitação, no intervalo entre 175 e 5.470 $\text{cm}^{-1}$ .....	112
Gráfico 14 –	Espectroscopia Raman (grupo 1) das amostras de berilo analisadas com laser verde com 532 nm de comprimento de excitação, no intervalo entre 1000 e 5.000 $\text{cm}^{-1}$ , com exagero vertical no eixo das ordenadas para melhor visualização do espectro.....	112
Gráfico 15 –	Espectroscopia Raman (grupo 2) das amostras de berilo analisadas com laser verde com 532 nm de comprimento de excitação, no intervalo entre 175 e 5.470 $\text{cm}^{-1}$ .....	113
Gráfico 16 –	Espectroscopia Raman (grupo 2) das amostras de berilo analisadas com laser verde com 532 nm de comprimento de excitação, no intervalo entre 1000 e 5.000 $\text{cm}^{-1}$ , com exagero vertical no eixo das ordenadas para melhor visualização do espectro.....	113
Gráfico 17 –	Correlação da quantidade de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ em peso % <i>versus</i> cor das amostras de berilo.....	114
Gráfico 18 –	Correlações entre a composição em porcentagem de óxidos das amostras de berilos verdes e azuis analisados, obtidos a partir de micro FRX.....	118

## LISTA DE ABREVIATURAS

AES	<i>Atomic Emission Spectrometry</i> / Espectrometria de emissão atômica
CPB	Campo Pegmatítico de Berilândia
DCC	Domínio Ceará Central
DPSB	Distrito Pegmatítico de Solonópole-Banabuiú
DRX	<i>X-Ray Diffraction</i> / Difração de Raios-X
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> / Espectroscopia por Dispersão de Energia
EDXRF	<i>Energy Dispersive X-Ray Fluorescence</i> / Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> / Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
ICP AES	<i>Inductivity Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry</i> / Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente
ICP MS	<i>Inductivity Coupled Plasma Mass Spectrometry</i> / Espectrometria de Massa por Plasma Acoplado Indutivamente
LCT	Enriquecidos em <b>L</b> ítio, <b>C</b> ésio e <b>T</b> ântalo
MXRF	<i>Micro X-Ray Fluorescence</i> / Micro Fluorescência de Raios-X
NYF	Enriquecidos em <b>Ni</b> óbio, <b>Í</b> trio e <b>F</b> lúor
PB	Província Borborema
PPC	Perda por Calcinação
REM	Radiação Eletromagnética
SPP	Sub-Províncias Pegmatíticas
UV-Vis-NIR	<i>Ultraviolet-visible-near infrared</i> / Ultravioleta-Visível-Infravermelho Proximal
WDS	<i>Wavelength Dispersive Spectroscopy</i> / Espectroscopia por Dispersão por Comprimento de Onda
XRF	<i>X-Ray Fluorescence</i> / Fluorescência de Raios-X

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>21</b>
<b>1.1</b>	<b>Objetivos.....</b>	<b>22</b>
<b>1.2</b>	<b>Localização e Acesso.....</b>	<b>23</b>
<b>1.2.1</b>	<b>Localização.....</b>	<b>23</b>
<b>1.2.2</b>	<b>Vias de Acesso.....</b>	<b>23</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>25</b>
<b>2.1</b>	<b>Índice de Refração.....</b>	<b>25</b>
<b>2.2</b>	<b>Densidade Relativa.....</b>	<b>26</b>
<b>2.3</b>	<b>Radiação Eletromagnética - REM e Causas de Cor.....</b>	<b>27</b>
<b>2.3.1</b>	<b>Difração de Raios-X.....</b>	<b>30</b>
<b>2.4</b>	<b>Fluorescência de Raios-X / XRF (X-Ray Fluorescence).....</b>	<b>33</b>
<b>2.5</b>	<b>Espectroscopias.....</b>	<b>34</b>
<b>2.6</b>	<b>Espectroscopia Raman / Raman Spectroscopy.....</b>	<b>34</b>
<b>2.7</b>	<b>Espectroscopia de Absorção Molecular na região do Infravermelho, por Transformada de Fourier – FTIR Fourier Transform Infrared Spectroscopy.....</b>	<b>36</b>
<b>2.8</b>	<b>Espectroscopia de Absorção Molecular na Região Ultravioleta-Visível-Infravermelho Proximal (UV-Vis-NIR) / Ultraviolet-visible-near infrared Absorption Spectroscopy.....</b>	<b>37</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>39</b>
<b>3.1</b>	<b>Coleta, Limpeza e Seleção das Amostras.....</b>	<b>40</b>
<b>3.2</b>	<b>Descrição e Preparação das Amostras.....</b>	<b>40</b>
<b>3.3</b>	<b>Índice de Refração e Birrefringência.....</b>	<b>43</b>
<b>3.4</b>	<b>Densidade Relativa.....</b>	<b>44</b>
<b>3.5</b>	<b>Microscopias.....</b>	<b>44</b>
<b>3.6</b>	<b>Difração de Raios-X (DRX).....</b>	<b>45</b>
<b>3.6.1</b>	<b>Difração de Raios-X pelo Método do Pó / X-Ray Powder Diffraction.....</b>	<b>46</b>
<b>3.6.2</b>	<b>Difração de Raios-X em Monocristal / X-Ray Single Crystal Diffraction.....</b>	<b>46</b>
<b>3.7</b>	<b>Fluorescência de Raios-X / XRF (X-Ray Fluorescence).....</b>	<b>46</b>
<b>3.8</b>	<b>Micro Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia / Energy</b>	

	<i>Dispersive X-Ray Fluorescence (micro-EDXRF)</i> .....	47
3.9	<b>Espectroscopia Raman / <i>Raman Spectroscopy</i></b> .....	48
3.10	<b>Espectroscopia de Absorção Molecular na região do Infravermelho, por Transformada de <i>Fourier – FTIR Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i></b> .....	48
3.11	<b>Espectroscopia de Absorção Molecular na Região Ultravioleta-Visível-Infravermelho Proximal (UV-Vis-NIR) / <i>Ultraviolet-visible-near infrared Absorption Spectroscopy</i></b> .....	49
4	<b>PEGMATITOS</b> .....	50
4.1	<b>Classificação dos Pegmatitos</b> .....	50
4.2	<b>Mineralogia e Geoquímica</b> .....	52
4.2.1	<i>Zonamento Regional</i> .....	53
4.3	<b>Paragêneses Mineraias, Aspectos Texturais e Zonamento Interno</b> .....	54
4.4	<b>Corpos de Substituição</b> .....	56
4.5	<b>Gênese dos Pegmatitos</b> .....	56
4.5.1	<i>Gênese de Pegmatitos portadores de Mineraias Gemas</i> .....	57
4.5.2	<i>Processos Hidrotermais</i> .....	58
4.5.2.1	Voláteis e fundentes – agentes de fluxo.....	59
4.6	<b>Pegmatito Mendonça</b> .....	59
5	<b>BERILO</b> .....	61
5.1	<b>Propriedades Físicas e Ópticas</b> .....	61
5.2	<b>Estrutura Cristalina</b> .....	63
5.3	<b>Propriedades Cristalquímicas</b> .....	65
5.4	<b>Causas de Cor no Berilo</b> .....	70
5.5	<b>Berilo de qualidade Gema</b> .....	72
5.5.1	<i>Água Marinha</i> .....	73
5.6	<b>Berilo Industrial</b> .....	74
5.7	<b>Inclusões</b> .....	74
6	<b>CONTEXTO GEOLÓGICO</b> .....	75
6.1	<b>Contexto Geológico Regional</b> .....	75
6.1.1	<i>A Província Borborema</i> .....	76
6.1.2	<i>Domínio Ceará Central (DCC)</i> .....	77
6.1.3	<i>Sub-ProvÍncias Pegmatíticas</i> .....	78

<b>6.2</b>	<b>Contexto Geológico Local.....</b>	<b>79</b>
<b>6.2.1</b>	<b><i>Pegmatito Mendonça.....</i></b>	<b>80</b>
6.2.1.1	O Berilo do pegmatito Mendonça.....	84
<b>7</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>86</b>
<b>7.1</b>	<b>Características físicas.....</b>	<b>86</b>
<b>7.2</b>	<b>Índice de Refração e Birrefringência.....</b>	<b>86</b>
<b>7.3</b>	<b>Microscopia.....</b>	<b>87</b>
<b>7.4</b>	<b>Densidade Relativa.....</b>	<b>88</b>
<b>7.5</b>	<b>Difração de Raios X.....</b>	<b>90</b>
<b>7.5.1</b>	<b><i>Difração de Raios-X pelo Método do Pó.....</i></b>	<b>91</b>
<b>7.5.2</b>	<b><i>Difração de Raios-X em Monocristal.....</i></b>	<b>94</b>
<b>7.6</b>	<b>Espectroscopia de Absorção Molecular na região do Infravermelho, por Transformada de <i>Fourier FTIR</i>.....</b>	<b>99</b>
<b>7.7</b>	<b>Espectroscopia de Absorção Molecular na Região Ultravioleta-Visível-Infravermelho Proximal (UV-VIS-NIR).....</b>	<b>106</b>
<b>7.8</b>	<b>Espectroscopia Raman.....</b>	<b>110</b>
<b>7.9</b>	<b>Micro Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia / <i>Energy Dispersive X-Ray Flourescence (micro-EDXRF)</i>.....</b>	<b>114</b>
<b>8</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>120</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>122</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Neste trabalho é apresentada a caracterização cristaloquímica, mineralógica e gemológica do berilo oriundo do pegmatito Mendonça, localizado no distrito de Berilândia, município de Quixeramobim-CE.

O pegmatito Mendonça está localizado no Distrito Pegmatítico de Solonópole-Banabuiú (DPSB), porção centro-oeste do Estado do Ceará, e encontra-se encaixado em um paragneisse da Província Borborema, Domínio Ceará Central.

Nesse pegmatito, ocorrem tanto o berilo de qualidade industrial como o berilo de qualidade gemológica. O berilo gema, variedade água-marinha, ocorre nas cores azul e verde, e são o alvo do presente estudo.

O Berilo tem fórmula química ideal  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , porém é comum a presença de fluidos, como  $\text{H}_2\text{O}$  e outros voláteis como  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ , bem como álcalis e teores de elementos metálicos, como Fe, Mg, Cr, entre outros. Variações na composição química dos berilos, presença de voláteis e de álcalis, apresentam forte correlação com as características geoquímicas e paragenéticas do ambiente geológico onde os berilos foram gerados, sendo importantes "ferramentas" para classificar os corpos pegmatíticos portadores de berilo, bem como sua gênese e evolução.

Na presente caracterização gemológica e mineralógica, foram utilizadas metodologias básicas a avançadas. As informações consideradas básicas na caracterização de um material gemológico são as suas características ópticas, como o índice de refração e birrefringência, e as características físicas, como densidade relativa. Através desses dados é possível identificar, através de tabelas existentes na literatura, a espécie mineral à qual essa gema pertence e, em alguns casos, a sua variedade dentro de um grupo mineral. Os métodos considerados avançados são essencialmente espectrométricos, e são chamados avançados por não serem comuns ou rotineiros em laboratórios gemológicos. Os métodos gemológicos avançados aplicados neste trabalho foram: Espectroscopias *Raman*, Infravermelha e na região da luz ultravioleta-visível-infravermelha proximal.

Na caracterização cristaloquímica, foram utilizadas técnica como difratometria de raios-x, pelo método do pó e pelo método de monocristal, bem como análises químicas semi-quantitativas e qualitativas, como fluorescência de raios-x por dispersão do comprimento de onda (*WDS*) e micro fluorescência de raios-x por dispersão de energia (*EDS*).

## 1.1 Objetivos

O Distrito Pegmatítico de Solonópole-Banabuiú (DPSB), corresponde ao distrito com maior concentração em pegmatitos de mineralizações econômicas no Ceará, sendo estes, grandes produtores de pedras coradas, principalmente, água-marinha e turmalinas, além de diversos outros minerais industriais e gemas. Daí ser uma importante região, tanto do ponto de vista econômico quanto científico.

O berilo, por ser um importante indicador petrogenético, pode ajudar a elucidar sobre a gênese e evolução de seu ambiente de formação, bem como levar à classificação de seu pegmatito fonte.

No entanto, há poucos ou nenhum trabalho na região que trate de forma integrada, dados mineralógicos e cristalquímicos de minerais indicadores, como o berilo, correlacionando-os com as características de seus pegmatitos hospedeiros, como associações minerais, classificação e evolução interna.

Desta forma, o principal objetivo desta pesquisa é realizar uma contribuição científica através de uma caracterização mineral completa, com integração de dados cristalquímicos, espectroscópicos e físicos, e servir como uma impressão digital (*fingerprint*) das amostras que ocorrem nesta localidade geográfica, além de utilizar essa caracterização para classificar o seu pegmatito hospedeiro quanto à sua gênese e evolução.

Tendo em vista o objetivo geral da presente pesquisa, buscou-se determinar as seguintes propriedades das amostras de berilo:

- propriedades físicas (dureza, cor, brilho, transparência, dispersão, beleza, grau de fraturamento, etc.)
- índice de refração e birrefringência;
- densidade relativa;
- estrutura cristalina/parâmetros de cela unitária;
- componentes fluidos / voláteis (H<sub>2</sub>O tipos I e II, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>);
- elementos cromóforos/causas de cor;
- composição química e variações, bem como impurezas e substituições;
- identificação dos elementos maiores, menores e traços.

## 1.2 Localização e Acesso

### 1.2.1 Localização

O município de Quixeramobim situa-se nos sertões de Quixeramobim, na porção central do Estado do Ceará (Figura 1), limitando-se com os municípios de Boa Viagem, Pedra Branca, Madalena, Quixadá, Choró, Banabuiú, Senador Pompeu, Milhã e Solonópole. Compreende uma área de 3.579 km<sup>2</sup>, localizada nas cartas topográficas, Quixadá (SB.24-V-B-VI), Boa Viagem (SB.24-V-D-II), Quixeramobim (SB.24-V-D-III) e Senador Pompeu (SB.24-V-D-VI), elaboradas pela SUDENE, 1973, na escala 1:100.000.

Tabela 1 – Memorial Descritivo da área de ocorrência do Pegmatito Mendonça.

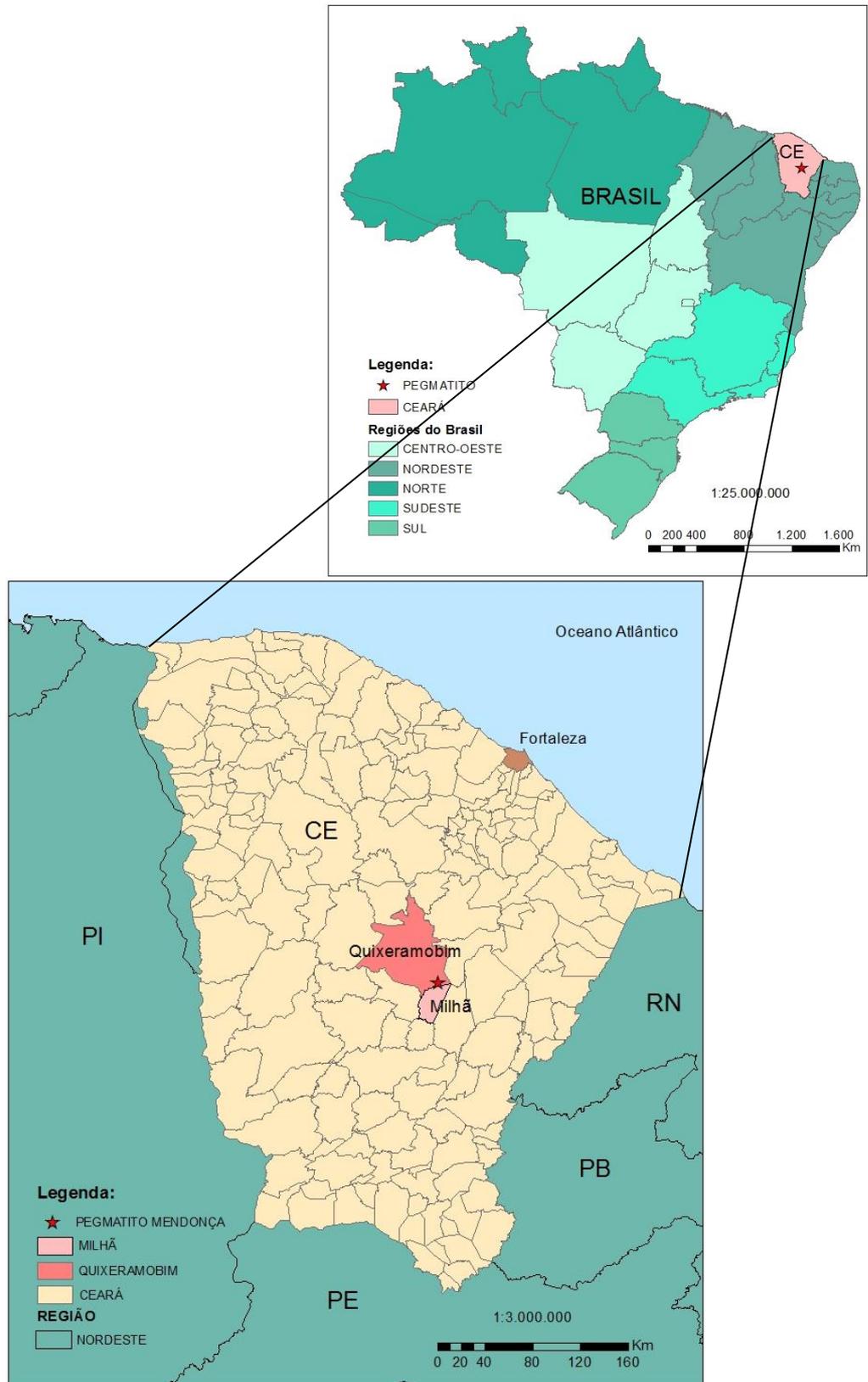
Nº do vértice	Latitude	Longitude
01	486215	9393712
02	486940	9393712
03	486940	9393025
04	486215	9393025
01	486215	9393712

Fonte: Elaborada pela autora.

### 1.2.2 Vias de Acesso

O principal acesso à área (Figura 1), a partir de Fortaleza, se dá pela rodovia federal BR – 116, percorrendo-se cerca de 70 km até o triângulo de Quixadá, no município de Chorozinho – CE, onde toma-se a rodovia federal BR – 122, onde percorre-se aproximadamente 195 km passando pelos municípios de Quixadá e Banabuiú, até chegar ao município de Solonópole. De Solonópole, percorrem-se mais 26 Km, através da rodovia federal BR-226 até o município de Milhã. De Milhã até chegar ao pegmatito, situado dentro dos limites de Berilândia, o acesso se faz por estrada carroçal, sentido nordeste, por cerca de 32 Km, passando pela localidade de Carnaubinha até chegar à área do pegmatito Mendonça.

Figura 1 – Localização do pegmatito Mendonça em relação ao município de Quixeramobim, Estado do Ceará e Brasil.



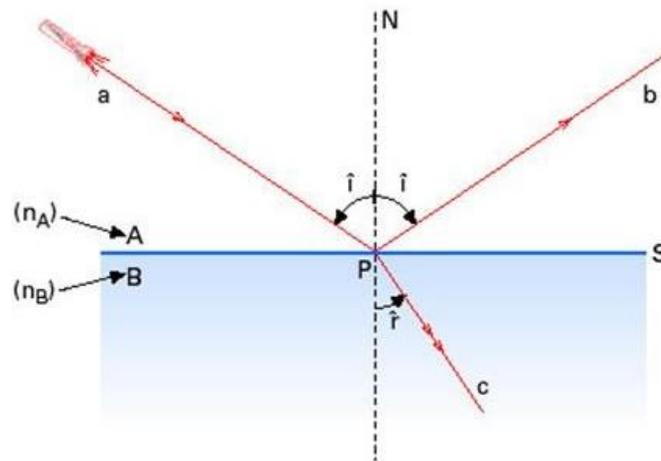
Fonte: Elaborada pela autora.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Índice de Refração

Quando um raio de luz incide em uma superfície de separação de dois meios de índice de refração diferentes, uma parcela da energia será refletida enquanto outra parcela se propagará através do meio de transmissão. Ao passar para o meio de transmissão, a onda sofre um desvio na sua direção (Figura 2) (Tabela 2), sua velocidade aumenta ou diminui devido às diferenças das estruturas atômicas das duas substâncias, ou de suas densidades ópticas ou índices de refração.

Figura 2 – Incidência da luz e seus meios de transmissão.



Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 2 – Elementos do Índice de Refração da luz.

$n_A$	índice de refração do meio A
$n_B$	índice de refração do meio B
S	superfície de separação entre os meios A e B
a	raio de luz incidente
b	raio de luz refletido
c	raio de luz refratado
$\hat{i}$	ângulo de incidência, compreendido entre $0^\circ$ e $90^\circ$
r	ângulo de refração, compreendido entre $0^\circ$ e $90^\circ$
N	reta normal à superfície de separação entre os meios, no ponto de incidência P

Fonte: Elaborada pela autora.

O índice de refração é definido como a razão entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz para um comprimento de onda específico num certo meio/mineral.

$$n = \frac{C}{V}$$

Onde:

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{n} = \text{índice de refração;} \\ \mathbf{C} = \text{velocidade da luz no vácuo e} \\ \mathbf{V} = \text{velocidade da luz para comprimento de onda específico num meio.} \end{array} \right.$$

O índice de refração de um mineral é inversamente proporcional a velocidade de propagação da luz em seu interior, ou quanto mais denso opticamente for o mineral, menor será a velocidade de propagação da luz. De fato, a densidade óptica, ou índice de refração do mineral é diretamente proporcional a sua densidade, obedecendo a seguinte relação:

$$\mathbf{n - 1 = K \cdot r} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{onde: } \mathbf{n} = \text{índice de refração do mineral;} \\ \mathbf{K} = \text{uma constante;} \\ \mathbf{r} = \text{densidade do mineral.} \end{array} \right.$$

O índice de refração do berilo é de ~1,5. Isto significa que a velocidade da luz no vácuo (ar) é 1,5 vezes maior do que a velocidade da luz no interior do berilo.

O índice de refração da luz no vácuo é considerado arbitrariamente como sendo igual a 1, que é praticamente aquele obtido para o ar: 1,00029 (temperatura de 15 C e 1 atm de pressão). De fato, tratamos o índice de refração de um mineral de forma relativa, comparando-o com o do vácuo (ou ar), ou seja, quantas vezes o seu índice de refração é maior do que aquele do vácuo, e, portanto uma grandeza adimensional.

## 2.2 Densidade Relativa

A densidade relativa é uma das propriedades físicas mais importantes para a identificação de um mineral.

O termo densidade (*density*) é usado com frequência como sinônimo de densidade relativa (*specific gravity*). Mas, embora os valores numéricos atribuídos a cada um sejam particularmente idênticos, a densidade é a relação entre a sua massa por unidade de volume da substância e é expressa em gramas por centímetro cúbico ( $\text{g/cm}^3$ ) (Sinkankas & Read, 1986).

Já densidade relativa é uma relação entre pesos e não tem unidade. A densidade relativa de uma amostra é a relação entre o peso específico de um mineral e o seu peso específico na água, expressa por um número puro.

$$d = \frac{P_{ar}}{P_{ar} - P_{água}}$$

Onde:

$$\left\{ \begin{array}{l} P_{ar} = \text{peso da amostra no ar (peso a seco);} \\ P_{água} = \text{peso da amostra submersa na água;} \end{array} \right.$$

A densidade depende essencialmente do:

a) arranjo estrutural dos átomos. Nos polimorfos, a composição química é a mesma, mas o arranjo dos átomos é diferente, portanto, quanto mais “compacta” for a estrutura, maior será a densidade;

b) peso atômico dos átomos que compõem o mineral. Nos compostos com estruturas cristalinas semelhantes, têm densidade maior os minerais constituídos de átomos mais pesados e;

c) raio iônico dos elementos constituintes. Quanto menor for o raio iônico dos elementos químicos, mais compacto o empacotamento estrutural e maior a densidade.

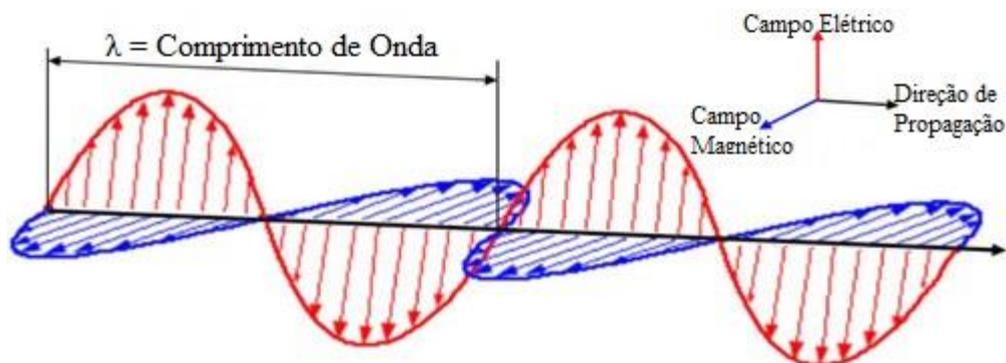
A obtenção da densidade relativa baseia-se no princípio de Arquimedes: “qualquer corpo mergulhado num líquido sofre um empuxo de baixo para cima, igual ao peso do líquido deslocado”. O valor numérico da densidade relativa é a relação do peso do objeto no ar e o peso de igual volume de água.

### 2.3 Radiação Eletromagnética - REM e Causas de Cor

Radiação Eletromagnética é toda energia radiante composta por um campo eletromagnético como a luz solar, lasers, raios-x, entre outras. A propagação desse tipo de energia gera campos elétricos e magnéticos paralelos, e devido ao comportamento dualístico da radiação eletromagnética essa se comporta como onda e como partícula (fóton).

A Radiação Eletromagnética-REM consiste em campos elétrico e magnético oscilando, que atravessam o espaço vazio (vácuo) e vários meios transparentes a  $2,998 \times 10^8$  m/s e propaga-se como uma onda de grandezas de amplitude **A**, frequência **v** e comprimento de onda  $\lambda$  (Figura 3).

Figura 3 – Campos elétrico e magnético da radiação eletromagnética e direção de propagação.



Fonte: (Freedman & Kaufmann III, 2008), modificada pela autora.

A cor é uma das propriedades mais pronunciadas dos minerais, sendo definida pelo somatório dos comprimentos de onda do espectro eletromagnético (Figura 4) transmitidos pelo material (Evangelista, 2002).

Basicamente, a cor de um objeto depende de como ele absorve, transmite ou reflete os vários comprimentos de ondas sob a qual ele está exposto (Thompson, 1992). A absorção seletiva da luz de acordo com o comprimento de onda, consequência dos vários processos eletrônicos cujas energias correspondem a determinados comprimentos de onda da luz visível (Tabela 3), concedem aos minerais as suas cores características (Loeffler & Burns, 1976).

Tabela 3 – Intervalos de comprimentos de onda da luz visível e frequências das cores.

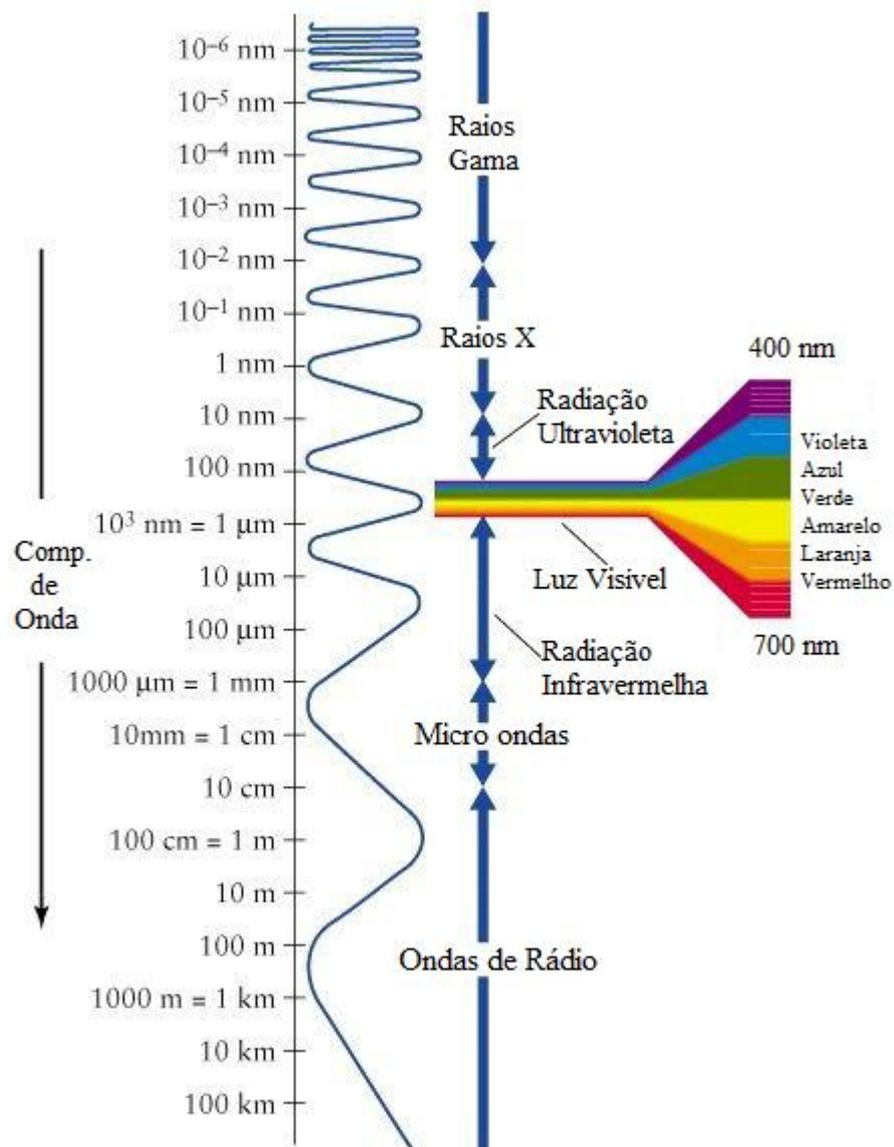
Cor	Comprimento de onda	Frequência
vermelho	~ 625-740 nm	~ 480-405 THz
laranja	~ 590-625 nm	~ 510-480 THz
amarelo	~ 565-590 nm	~ 530-510 THz
verde	~ 500-565 nm	~ 600-530 THz
ciano	~ 485-500 nm	~ 620-600 THz
azul	~ 440-485 nm	~ 680-620 THz
violeta	~ 380-440 nm	~ 790-680 THz

Fonte: (Rocha, s.d.).

A Radiação Eletromagnética é composta por:

- Raios X
- Radiação  $\gamma$
- Radiação Ultravioleta UV
- Radiação Visível
- Infravermelho IR
- Micro-ondas
- Ondas de Rádio

Figura 4 – Comprimentos de onda do Espectro Eletromagnético.



Fonte: (Freedman & Kaufmann III, 2008), modificada pela autora.

Os mecanismos que provocam essas absorções em níveis atômicos são representados pelas transições eletrônicas nos orbitais mais externos dos elementos químicos (geralmente os elementos de transição **3d** da tabela periódica, que se encontram de forma dispersa no mineral ou em suas inclusões), pelas transferências de carga entre elementos químicos e por centros de cor. Algumas absorções podem ainda estar relacionadas a estruturas de maior escala, como as formadas pela “Teoria das Bandas”.

Além de absorções, alguns minerais possuem cor resultante da interferência, difração e dispersão da luz em suas estruturas internas. Os principais fenômenos físicos causadores de cor são: interferência em filmes finos, difração da luz e os espalhamentos *Rayleigh e Mie*.

A luz, quando atravessa um corpo sólido transparente, é refratada de acordo com seu comprimento de onda, sendo os raios correspondentes à cor vermelha, de maior comprimento, os menos desviados, e os de comprimento de onda curta, de cor violeta, os mais desviados (Anderson, 1993). Entretanto, é importante registrar, que muita coisa pode acontecer com a luz que incide em uma gema lapidada, isto é, ela pode ser refletida, refratada, difratada, dispersada (ou espalhada), absorvida ou simplesmente transmitida. Embora a absorção seja de longe o fator mais importante na determinação da cor, o que deve ser compreendido é que muitas combinações destes diferentes processos são possíveis, como por exemplo, uma gema incolor (sem absorção) pode adquirir cor por difração (Fritsch & Rossman, 1988).

### **2.3.1 Difração de Raios-X**

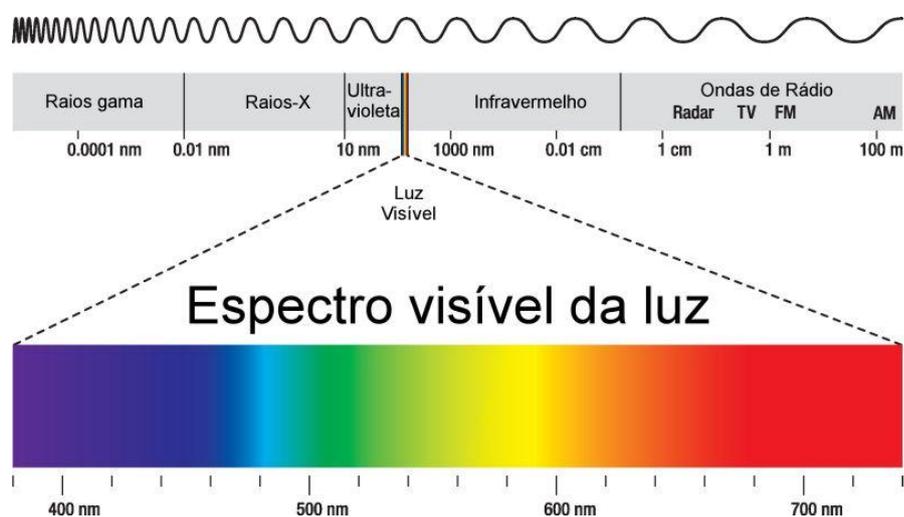
A aplicação dos raios X ao estudo dos cristais foi o máximo impulso isolado jamais dado à cristalografia. Antes de 1912, os cristalógrafos haviam deduzido corretamente a partir da clivagem, das propriedades ópticas e da regularidade da forma externa, que os cristais possuíam uma estrutura ordenada; porém, sua opinião concernente à geometria dos retículos do cristal tinha somente a força de uma hipótese. Desde o uso dos raios X, foi possível não somente medir a distância entre os planos atômicos sucessivos, mas também determinar as posições dos vários átomos dentro do cristal (Dana & Hurlbut Jr., 1976).

Von Laue, em 1912, levantou a seguinte dúvida: qual seria o efeito se fosse possível o uso de ondas eletromagnéticas tendo essencialmente o mesmo comprimento de onda que as distâncias interatômicas nos cristais? Atuaria o cristal como uma rede de difração tridimensional formando espectros que pudessem ser registrados? Em caso de resposta positiva, seria possível medir com precisão o comprimento de onda dos raios X empregados,

admitindo-se como conhecido o espaçamento interatômico dos cristais; ou, admitindo-se como conhecido o comprimento de onda dos raios X, medir o espaçamento entre os planos do cristal (Dana & Hurlbut Jr., 1976).

As ondas eletromagnéticas formam uma série contínua, o espectro eletromagnético (Figura 5). Os raios X ocupam somente uma pequena porção do espectro, com comprimentos de onda variando entre  $\sim 100 \text{ \AA}$  e  $0,02 \text{ \AA}$ . Os raios X empregados na investigação dos cristais têm comprimentos de onda da ordem de  $1 \text{ \AA}$ . A luz visível tem comprimentos de onda entre  $7.500$  e  $3.700 \text{ \AA}$ , portanto mais de  $1.000$  vezes maior e, por conseguinte, é menos penetrante e de menor energia do que a radiação X.

Figura 5 – Espectro eletromagnético.



Fonte: Peter Hermes Furian/Shutterstock.com in <<http://www.infoescola.com/fisica/espectro-eletromagnetico/>>

Os raios X se produzem quando os elétrons, movendo-se a uma velocidade elevada, se chocam com os átomos de qualquer elemento. Os elétrons orbitais das camadas *K*, *L* e *M*, situados profundamente dentro da estrutura extranuclear do elemento sob bombardeio são elevados fugazmente a estados de excitação pela contribuição da energia dos elétrons que bombardeiam. Destes estados excitados, os elétrons orbitais retornam a seu estado básico, estável, emitindo no processo quanta de radiação de energia. Esta é a radiação X.

Dentre as várias técnicas de análise química de materiais, a técnica de difração de raios-X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais sólidos cristalinos. A determinação das fases cristalinas é possível quando os átomos se encontram de forma ordenada. E essa configuração é formada por planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-X. Quando um

crystal é exposto a um feixe de raios-X, o mesmo interage com os átomos presentes na amostra, originando o fenômeno de difração.

Um cristal pode ser definido como um arranjo ordenado e periódico de átomos, formando um sólido ou parte dele. Esta repetição periódica, denominada célula unitária, é devido à coordenação atômica no interior do material (rede cristalina), aparentemente na busca de minimizar a energia contida no cristal, e pode ser responsável também pela conformação externa do cristal. Desta forma, os sólidos cristalinos diferem fundamentalmente de sólidos amorfos (que não apresentam estrutura cristalina definida), dos gases e líquidos, por estes não possuírem uma exigência essencial que é a periodicidade do seu arranjo atômico.

Para facilitar o entendimento e o estudo de como os átomos se encontram em uma célula unitária, coordenadas são especificadas de acordo com as posições dos átomos em um plano tridimensional ( $x, y, z$ ), e os ângulos formados entre os mesmos ( $\alpha, \beta, \gamma$ ). Essas configurações são denominadas parâmetros de rede, e a partir destas torna-se possível a classificação das células unitárias. Por meio da adoção de valores específicos associados às unidades de medidas nos eixos de referências, podem-se obter células unitárias de diversos tipos.

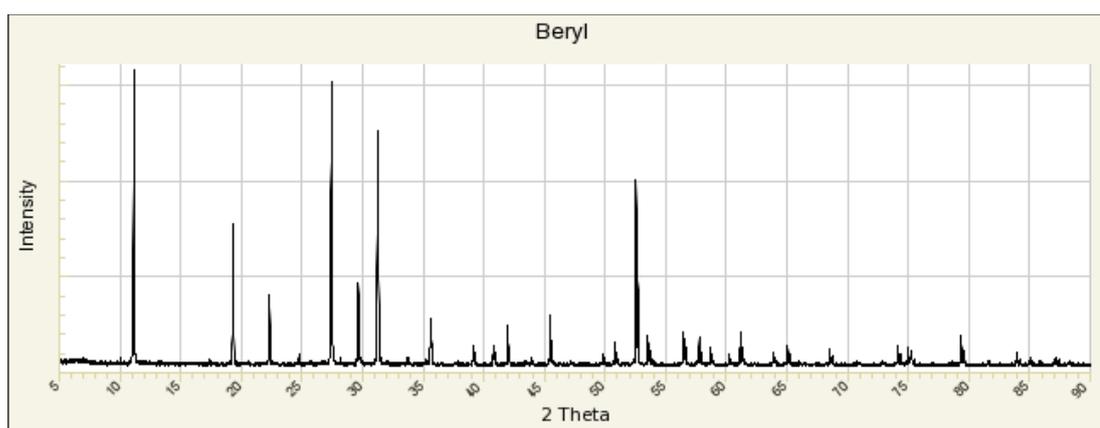
O cientista francês A. Bravais, em 1848, propôs que o estudo das estruturas cristalinas poderia ser elaborado com a utilização de sete sistemas cristalinos básicos. A partir desses sete sistemas cristalinos, torna-se possível descrever 14 células unitárias, as quais englobariam qualquer tipo de estrutura cristalina conhecida (redes de Bravais) (Dana & Hurlbut Jr., 1976).

Outro fato interessante em sólidos cristalinos corresponde à maneira como os átomos são empacotados (ou empilhados), de forma a conectar as células unitárias na formação dos sólidos. Tipos diferentes de células possuem fatores de empacotamento (volume ocupado dentro da célula) e números de coordenação (número de átomos vizinho a um dado átomo) que variam de acordo com o número de átomos presentes na célula unitária e da geometria das mesmas. Entretanto, como cada átomo presente na célula unitária possui configuração idêntica a um átomo de outra célula unitária subsequente para formação do sólido cristalino, átomos semelhantes em diferentes células podem estar posicionados de maneira laminar em planos paralelos, sendo a direção desses planos através do cristal determinadas por meio de uma notação indicada pelos índices de Miller ( $hkl$ ).

Quando um feixe de raios-X monocromáticos incide sobre um material cristalino, ocorre o fenômeno da difração. Analisando a incidência em um único átomo isolado, os

elétrons deste átomo ficarão excitados e vibrarão com a mesma frequência do feixe incidente e esses elétrons vibrando emitirão raios-X em certas direções com a mesma frequência do feixe incidente. O átomo pode ser visto como uma fonte de emissão esférica de radiação, e ao se incidir um feixe de raios-X sobre um cristal, onde os átomos estão regularmente espaçados, cada átomo será uma fonte de emissão esférica de radiação. Nestas condições, poderá haver interferências construtivas ou destrutivas entre as ondas eletromagnéticas se estiverem em fase entre si ou defasadas, respectivamente. Interferências construtivas aumentam a intensidade da radiação incidente, enquanto interferências destrutivas diminuem a intensidade da radiação e podem caracterizar a maneira com os átomos de um sólido cristalino se encontram no arranjo da célula unitária. Porém, para que isso ocorra, o comprimento de onda da radiação incidente deve ser da mesma ordem de grandeza da distância de ligação entre os átomos. Assim será gerado um difratograma da substância analisada (Figura 6).

Figura 6 – Difratograma de Raios-X do Berilo.



Fonte: RRUFF Database < <http://rruff.info/tags=720/R050305>>.

#### 2.4 Fluorescência de Raios-X / XRF (*X-Ray Fluorescence*)

Esse tipo de análise, *XRF (X-Ray Fluorescence)* tem seu princípio relacionado ao da microanálise eletrônica, sendo mais utilizada para a análise dos principais elementos e dos traços de elementos em materiais sólidos.

O equipamento para a fluorescência de raios X pode ser imaginado como se fosse um microanalisador eletrônico sem o microscópio eletrônico, isto é, sem a possibilidade de descrever a superfície da amostra, ou seja, realizar mapeamentos e varreduras; mas o princípio é análogo: a emissão característica de raios X da amostra, analisada com base na energia ou no comprimento de onda, é excitada por um feixe de elétrons (ou por emissão de radioisótopos etc.).

O princípio físico da fluorescência X consiste na indução de transições eletrônicas entre as camadas mais internas dos átomos (*K*, *L* e *M*) através da incidência de radiações eletromagnéticas por raios-X e raios- $\gamma$ . Essas transições eletrônicas podem resultar na emissão de radiações X de energias características (Chvátal, 2007), que ao serem medidas através da dispersão do comprimento de onda (WDS) ou dispersão de energia (EDS), permitem a identificação da espécie atômica envolvida na transição e a mensuração da sua abundância (mediante a calibração prévia ou pelo método *Standartless*).

As vantagens do método são a velocidade relativa da análise e o número amplo dos elementos determinados. As desvantagens residem no alto preço do equipamento e um limite de determinação superior para traços percentuais dos elementos.

## 2.5 Espectroscopias

Espectroscopia é a designação para toda técnica de levantamento e análise de dados físico-químicos através da análise da radiação eletromagnética transmitida, absorvida ou refletida por uma amostra/substância.

Cada tipo de energia eletromagnética irá interagir de maneira diferente com a matéria, podendo ser gerados fenômenos como absorção, emissão e espalhamento de energia. E para que cada fenômeno aconteça são necessárias energias bem definidas, em determinadas regiões, e que variam para cada substância.

## 2.6 Espectroscopia Raman / *Raman Spectroscopy*

A espectroscopia Raman é um método analítico moderno semelhante à espectroscopia infravermelha, mas baseada no chamado "efeito" (dispersão) *Raman*: quando um raio de luz atravessa um meio qualquer, uma certa parte é absorvida, uma outra atravessa o meio e uma terceira se dispersa. Supondo um raio (*fóton*) de luz incidente sobre a molécula de um material, se a colisão for perfeitamente elástica a luz (*fóton*) se dispersa sem mudar o comprimento de onda (energia); se a colisão for inelástica, ocorre a dispersão (ou a mudança de direção da propagação da luz) e o comprimento de onda também se modifica. É compreensível que essa mudança seja quantizada e, se a luz incidente for monocromática, o espectro da radiação dispersa conterá um certo número de linhas, cujo comprimento de onda estará deslocado em comparação ao comprimento de onda original.

O princípio do funcionamento do efeito Raman é explicado pela mecânica quântica: Os estados vibracionais de uma molécula ou cristal, assim como os níveis energéticos em que se localizam os elétrons, só podem ocorrer em energias discretas (quantas

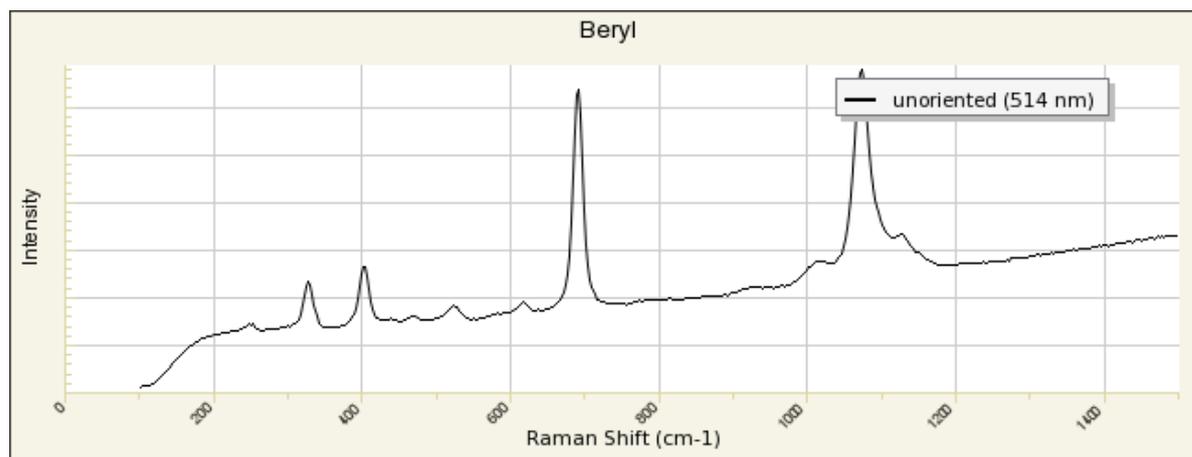
vibracionais ou *phonons*). Sempre que uma amostra é excitada por uma fonte luminosa, suas moléculas podem ser transferidas a um estado excitado de maior energia, através da absorção do fóton da luz e a excitação de um *phonon* vibracional. Entretanto, para que essa absorção aconteça, a energia do fóton incidente deve ser equivalente à diferença de energia entre dois estados vibracionais permitidos. Como as energias apresentadas pelo UV, VIS e NIR são muito maiores do que a diferença de energia entre os estados vibracionais moleculares, a absorção da mesma através de vibrações é impossível. Ao invés disso, a energia incidente leva as moléculas a um estado de excitação virtual de alta energia, do qual ele se recupera imediatamente através do espalhamento dos fótons incidentes. Se o sistema voltar para o mesmo estado vibracional de antes da interação, os fótons espalhados terão a mesma energia dos incidentes (espalhamento elástico ou *Rayleigh*). Se a molécula atingir um nível vibracional de mais alta ou mais baixa energia em relação ao estado inicial (antes da interação), o fóton espalhado terá energia maior ou menor que o incidente (espalhamento inelástico ou Raman), sendo a diferença de energia entre os fótons incidente e espalhado correspondente à diferença de energia entre dois níveis vibracionais da molécula (Nasdala, *et al.*, 2004).

A dispersão de Raman é detectada em função do comprimento de onda, e registrada. O resultado é chamado de "espectro de *Raman*" (Figura 7). Para as bandas de absorção de Raman, consagrou-se a denominação "linhas de *Raman*". A posição dessas linhas informa sobre o tipo de átomos ligados e sobre as ligações na molécula (de um cristal), cuja intensidade é diretamente proporcional à concentração de uma determinada componente na amostra.

A espectrometria Raman, como a infravermelha, pode ser utilizada na identificação de materiais e nas análises qualitativa e quantitativa, inclusive a estrutural. O método oferece um espectro diferenciado do espectro infravermelho (algumas bandas manifestam-se em ambos os espectros; outros, apenas em um ou no outro), de maneira que é sempre proveitosa a combinação entre eles.

A espectroscopia Raman vem sendo cada vez mais utilizada no meio gemológico como uma ferramenta para a identificação das espécies minerais. Por estar diretamente relacionada aos átomos e ligações moleculares presentes, é única e específica para cada tipo de material.

Figura 7 – Espectro Raman do Berilo.



Fonte: RRUFF Database < <http://rruff.info/Beryl/X050031> >

## 2.7 Espectroscopia de Absorção Molecular na região do Infravermelho, por Transformada de Fourier – FTIR Fourier Transform Infrared Spectroscopy

A espectrometria infravermelha *IR (Infrared)* é um método fundamentado na interação da amostra analisada com a emissão eletromagnética de comprimento de onda da ordem de 1 nm a 1 µm (radiação infravermelha). A incidência dessa radiação nas moléculas da amostra promove mudanças no estado rotatório e vibratório dos átomos e das moléculas, por serem as transições entre os estados rotatórios e vibratórios quantizadas (ocorrem de forma descontinuada, semelhante aos saltos energéticos dos elétrons nas órbitas dos átomos), isso se manifesta em proporções distintas na absorção da radiação infravermelha em cada comprimento de onda.

A energia eletromagnética interage com as moléculas afetando as vibrações moleculares ou modos vibracionais, e está diretamente relacionada à variação de magnitude do momento dipolar de ligação da molécula durante a vibração. O momento dipolar é definido como a diferença entre as cargas (deslocalização eletrônica entre átomos) em função da distância entre as mesmas, e à medida que a distância varia em função das vibrações, um campo magnético oscilante é criado e pode interagir com o campo eletromagnético da radiação emitida numa região específica (Skoog, *et al.*, 2009) *apud* (Gomes, 2015).

Portanto, a dependência de um momento dipolar se torna a principal regra de seleção para a espectroscopia no infravermelho, pois não havendo variação do momento dipolar, não ocorrerá a formação de um campo oscilante para interagir com a radiação, e nenhuma forma de absorção ou emissão relacionada aos modos vibracionais será observada pela molécula (Gomes, 2015).

O resultado da medição é um espectro infravermelho vibratório da matéria estudada, denominada de espectrograma, cuja abscissa representa o comprimento de onda da radiação infravermelha e, a ordenada, a fração da intensidade da radiação incidente necessária para que as transições ocorram (transmitância/absorbância). A mudança nos estados de vibração e de rotação das moléculas manifesta-se com a diminuição da transmitância em comprimentos de onda correspondentes, denominadas bandas de absorção. As bandas de absorção no espectro respondem à vibração de cada molécula.

Uma operação matemática conhecida como transformada de Fourier pode separar as frequências das absorções individuais contidas no interferograma, produzindo assim espectrogramas na região do infravermelho, referentes à absorbância/transmitância em função da frequência, composto por picos e bandas.

A partir do espectrograma infravermelho, obtêm-se, portanto, informações sobre as moléculas ou sobre os grupos de átomos e seus respectivos arranjos. Além da identificação dos materiais, o método pode ser utilizado também para o estudo da distribuição de cargas nas moléculas, estudo das distâncias internucleares, presença de água nos cristais, análise quantitativa de fases, etc.

## **2.8 Espectroscopia de Absorção Molecular na Região Ultravioleta-Visível-Infravermelho Proximal (UV-Vis-NIR) / *Ultraviolet-visible-near infrared Absorption Spectroscopy***

A espectroscopia na região ultravioleta-visível e infravermelho proximal é uma das técnicas mais eficazes da identificação das causas de cor em minerais, além de ser utilizada para a identificação e caracterização de minerais e de outros compostos químicos orgânicos/inorgânicos. Nessa técnica são medidas a absorbância (A), que é a propriedade que representa a fração de luz absorvida pela amostra, ou transmitância (T), que é a fração de luz que atravessa a amostra. Tanto absorbância como transmitância estão relacionadas com a absorção de energia eletromagnética da amostra analisada.

A região ultravioleta do espectro é geralmente considerada na faixa de 300 a 370 nm, e a região do visível entre 370 a 750 nm. As energias obtidas nessas regiões do espectro apresentam magnitudes que geralmente correspondem à diferença entre os estados eletrônicos das moléculas.

A energia absorvida por moléculas nessa região depende do número e do arranjo dos elétrons nas moléculas ou íons absorventes. Assim, o pico de absorção pode ser correlacionado com o tipo de ligação da amostra. Os núcleos determinam a força com a qual os elétrons são ligados, influenciando a energia necessária para que ocorram transições entre

os estados fundamental e excitado. Em consequência, a energia característica de uma transição eletrônica é uma propriedade dependente de um grupo de átomos e não dos elétrons individualmente. O grupo de átomos que produz tal absorção de energia responsável pela transição chamado de cromóforo.

Os compostos inorgânicos absorvem radiação visível em pelo menos um dos seus estados de oxidação, quando apresentam metais de transição em sua composição. A absorção geralmente envolve transições entre orbitais *d*, e devido à isso, a região de absorção depende do metal envolvido, do número de grupos coordenados (estado de oxidação), da natureza dos ligantes e da geometria dos grupos coordenados.

O espectrógrafo tem como função separar o feixe de luz transmitido pela amostra em seus comprimentos de onda constituintes.

Análises espectrofotométricas na região UV/Vis são úteis para identificação e caracterização qualitativa de grupos cromóforos e a energia necessária para que transições eletrônicas ocorram em amostras. Para isso, geralmente os espectros de absorção gerados são comparados com espectros de substâncias conhecidas que contenham grupos cromóforos característicos ou tabelas de correlação.

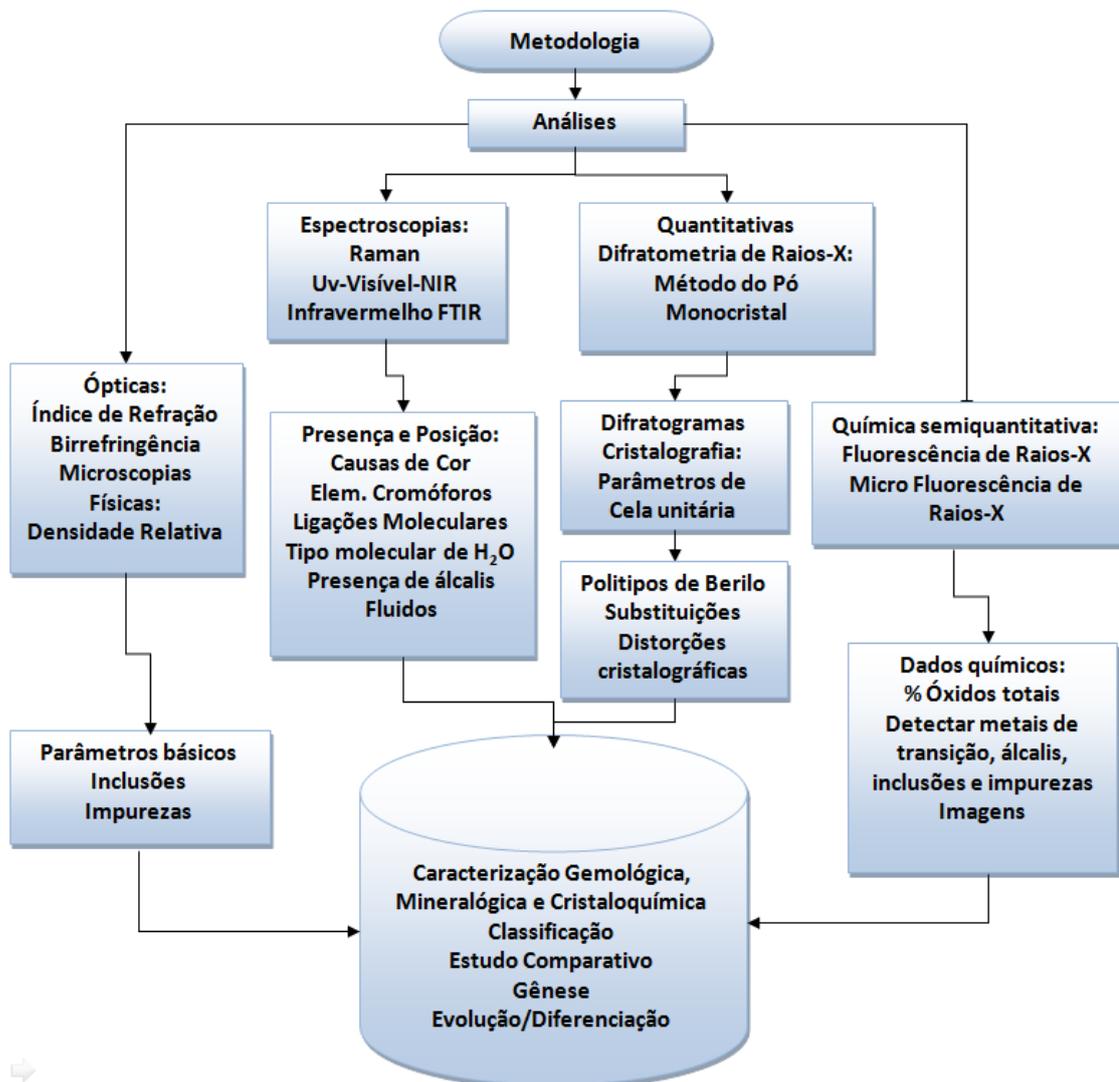
### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão abordados os seguintes tópicos referentes aos materiais e métodos utilizados na presente caracterização mineral:

- Coleta, limpeza e seleção das amostras;
- Individualização em dois grupos;
- Descrição e preparação das amostras;
- Métodos utilizados;
- Modelo e configuração dos equipamentos utilizados.

O fluxograma a seguir (Figura 8) apresenta os métodos analíticos utilizados, e as informações que buscou-se obter com cada um deles.

Figura 8 – Fluxograma da metodologia utilizada na caracterização mineral.



Fonte: Elaborada pela autora.

### **3.1 Coleta, Limpeza e Seleção das Amostras**

A coleta das amostras foi realizada ao longo das 3 etapas de campo que foram realizadas, onde todas as amostras são oriundas de um único bolsão de berilo, haja vista que o pegmatito-fonte não apresenta zonas individualizadas.

Tomou-se o cuidado de utilizar as amostras, ou porções delas, que estavam menos alteradas, mais puras e límpidas, com o intuito de que não houvesse interferência nos resultados por contaminação ou mesmo pela presença de outros minerais, muitas vezes presentes nas faces de alguns cristais de berilo, resultado de intercrescimento de minerais, como turmalina preta, muscovita, quartzo, feldspato.

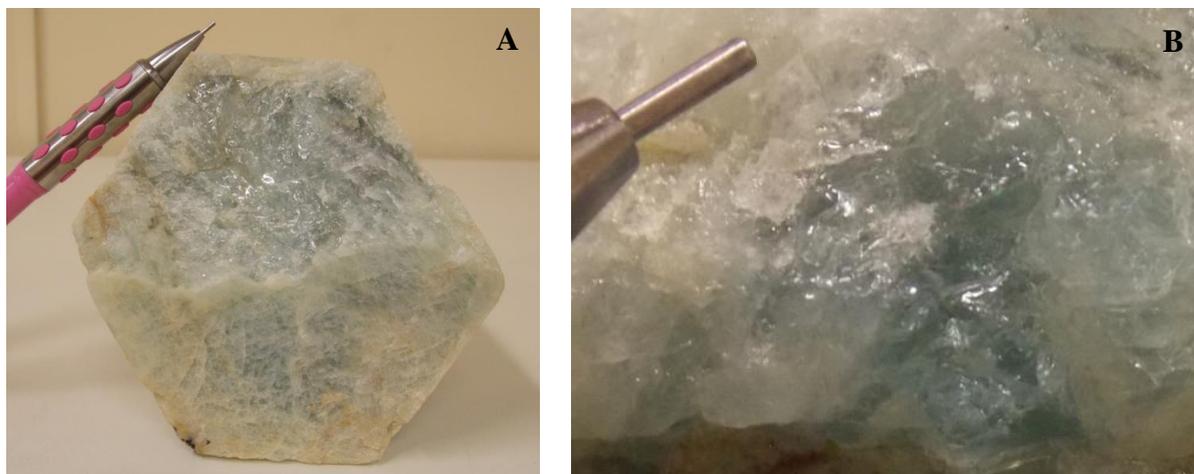
Com o auxílio de lupa eletrônica com aumento de até 175x, realizou-se a limpeza das amostras de berilo previamente fragmentadas, retirando-se as impurezas observadas, que não eram observáveis a olho nu.

Foram selecionadas 19 amostras de berilo, dentre berilo verde e berilo azul, que foram preparadas e analisadas, conforme a tabela de identificação de amostras analisadas para cada metodologia, constante no capítulo de resultados. As amostras foram georreferenciadas com o ponto do local de extração no pegmatito (P38), seguida da numeração utilizada na catalogação das amostras.

### **3.2 Descrição e Preparação das Amostras**

O berilo que ocorre no pegmatito Mendonça é um berilo de qualidade industrial, onde os cristais são bem desenvolvidos, decimétricos e apresentam muitas fraturas e opacidade. Dispersos nestes cristais encontram-se porções mais transparentes, que foram selecionadas para os ensaios (Figuras 9a, 9b, 10 e 11). Em relação à cor, as amostras selecionadas apresentam matizes que vão do verde ao azul, e representam as variedades gemológicas “berilo verde” e “água marinha”, respectivamente. Tanto as amostras de berilo verde quanto as de berilo azul apresentam diferentes graus de transparência, limpidez e fraturamento.

Figura 9 – a) Cristal hexagonal de berilo, euédrico, de coloração variando de esverdeado a azulado; b) Núcleo de água-marinha apresentando coloração mais azulada e maior transparência.

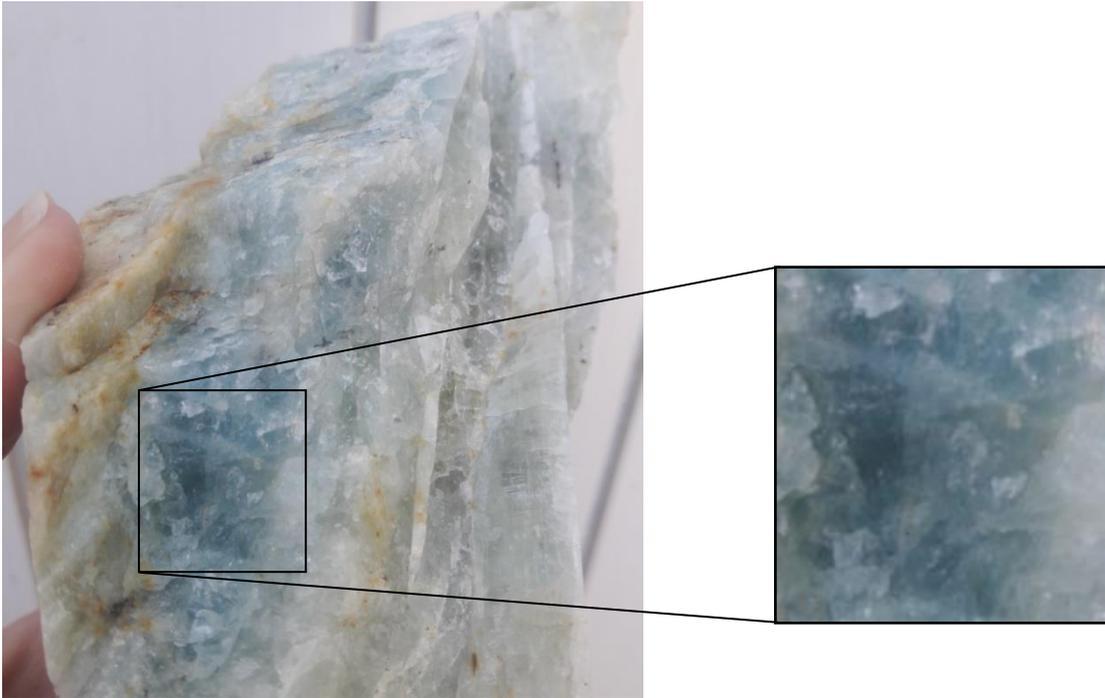


Fonte: Elaborada pela autora.

Para a realização de alguns ensaios, foi necessário um preparo prévio das amostras. No caso da espectroscopia na região do infravermelho, pastilhas foram confeccionadas. Essas pastilhas consistem em 2% de material em fração 200 *mesh*, diluídos em uma matriz de brometo de potássio. Para os ensaios de índices físicos (densidade e índice de refração) pequenos blocos foram serrados e tiveram uma de suas faces polidas (Figuras 12a e 12b). Esses blocos também foram usados para os ensaios de espectroscopia na região da luz visível e Raman. Algumas foram desbastadas até que os berilos atingissem uma espessura que permitisse que a luz as atravessasse, de forma que fosse possível realizar as análises de espectroscopia na região do ultravioleta-visível e infravermelho proximal.

Algumas amostras de berilo apresentam inclusões que puderam ser observadas a olho nu e foram analisadas com o auxílio de lupa eletrônica, microscópio gemológico binocular e microscópio gemológico de imersão.

Figura 10 – Cristal de berilo apresentando porção mais azulada e translúcida.



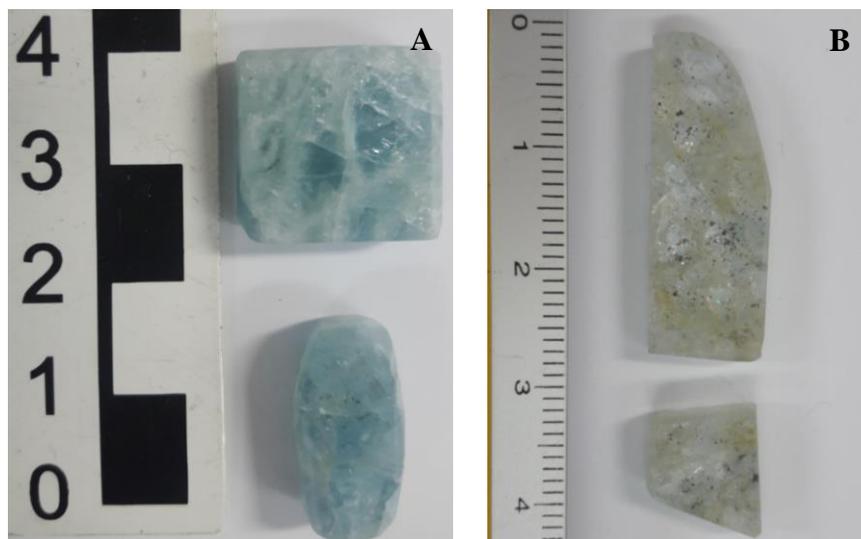
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 11 – a e b) Amostras de berilo selecionadas para a preparação e realização das análises.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 12 – a) Berilo de coloração azulada, com porções transparentes; b) Berilo de coloração esverdeada, transparente, com presença de inclusões.

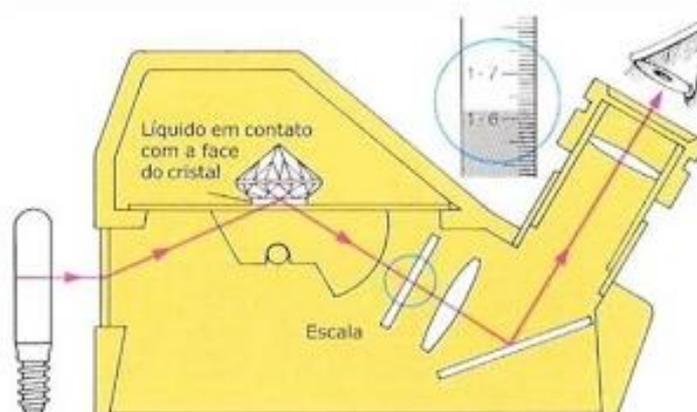


Fonte: Elaborada pela autora.

### 3.3 Índice de Refração e Birrefringência

Para a leitura dos índices foi utilizado um refratômetro gemológico de contato (Figura 13) *Schneider RF2*, que tem como princípio de funcionamento a reflexão interna total da luz, situação na qual a luz quando passa de um meio com determinado índice ( $n_1$ ) para outro de menor índice ( $n_2$ ), é refratada rasante à interface dos dois meios. Em cada amostra foram realizadas quatro leituras em uma mesma superfície, nos ângulos de  $0^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $90^\circ$  e  $135^\circ$  respectivamente. O refratômetro utilizado para realizar as leituras pertence ao Laboratório de Pesquisas Gemológicas - LAPEGE do Centro de Tecnologia Mineral - CETEM/RJ.

Figura 13 – Refratômetro mostrando sua utilização na leitura do índice de refração do mineral.



Fonte: (Schumann, 2006).

### 3.4 Densidade Relativa

As amostras foram pesadas individualmente em uma balança hidrostática (*Mettler Toledo JPJ603C*, com acessório para determinação da massa específica), onde o peso da amostra no ar ( $P_{ar}$ ) era obtido, seguido de submersão da amostra em água e realização de nova leitura ( $P_{água}$ ). Após as leituras, o peso de igual volume de  $H_2O$  foi calculado através da diferença entre o peso no ar e o peso na água. Para uma maior confiabilidade e precisão das leituras realizadas, para cada amostra foram realizadas 3 leituras no ar ( $P_{ar}$ ) e 3 leituras submersas na água ( $P_{água}$ ) onde, ao final, foram calculadas médias para os valores obtidos. A balança hidrostática utilizada pertence ao LAPEGE do Centro de Tecnologia Mineral - CETEM/RJ.

Valores de densidade também foram calculados durante a realização das análises de difração de raios-x em monocristal, como pode ser visto mais adiante no capítulo de resultados.

### 3.5 Microscopias

As amostras selecionadas para o presente estudo foram analisadas em dois microscópios, com o intuito de verificar em cada amostra, o seu grau de fraturamento, a limpidez, a presença de inclusões, dentre outras características.

Na microscopia foram utilizados os instrumentos cujas especificações estão relacionadas a seguir, ambos pertencentes ao Laboratório de Pesquisas Gemológicas - LAPEGE do Centro de Tecnologia Mineral - CETEM/RJ:

--Microscópio horizontal de imersão de marca *Schneider*, com ótica zoom trinocular *Stemi 2000C* da *Zeiss*, oculares de 10 e 25x, objetivas de 0.63, 1 e 2x, totalizando uma faixa de aumentos de 6.5 a 250x, cubas de imersão de 40x40x40mm<sup>3</sup>, líquidos de imersão (iodeto de metileno, mono-bromonaftaleno, benzoato de benzila, óleo mineral), mesa para cuba, ajustável tanto lateral como verticalmente, com possibilidade extra de inclinação das pinças, além do giro normal de 360°, filtro de luz difusa, 2 filtros polarizadores (polarizador e analisador), diafragma ajustável, iluminação com intensidade regulável e posicionamento variável de luz indo de transmitida à incidente;

--Microscópio vertical com iluminação de campo escuro de marca *Schneider*, com ótica zoom trinocular *Stemi 2000C* da *Zeiss*, oculares de 10 e 25x, objetivas de 0.63, 1 e 2x, totalizando uma faixa de aumentos de 6.5 a 250x, filtro de luz difusa, polarizador, diafragma ajustável, iluminação adicional com luz fluorescente incidente, ocular e pinça.

### 3.6 Difração de Raios-X (DRX)

As alíquotas para análise quantitativa por DRX foram moídas e maceradas manualmente em gral de ágata (Figura 14), montada no suporte do tipo *backload* (para redução de orientação preferencial) e analisada no difratômetro de raios X.

O gral de ágata foi escolhido e utilizado por ser composto exclusivamente por sílica, evitando assim possíveis contaminações durante a preparação das amostras.

Figura 14 – a) Amostra de Berilo sendo preparada em grau de ágata; b) Para a realização da Difração de Raios-X; c) Mostra a granulometria utilizada para as análises de DRX pelo método do monocristal, cerca de 1mm; d) Mostra a granulometria utilizada para as análises de DRX pelo método do pó, cerca de 200 *mesh*.



Fonte: Elaborada pela autora.

### 3.6.1 Difração de Raios-X pelo Método do Pó / X-Ray Powder Diffraction

As amostras foram pulverizadas até atingirem granulometria menor que 100  $\mu\text{m}$ , necessárias para a realização das análises de DRX pelo método do pó.

As análises por DRX, pelo método do pó, foram executadas em um equipamento *Bruker-AXS D4 Endeavor*, do Laboratório de Difração de Raios-X, do Centro de Tecnologia Mineral - CETEM-RJ, nas seguintes condições de operação: radiação  $\text{Co } K\alpha$  (40kV/40mA), com passo de  $0,02^\circ 2\theta$ , tempo de contagem de 184 segundos por passo com detector linear sensível à posição do tipo *silicon drift LynxEye*, coletados de  $5$  a  $105^\circ 2\theta$ .

### 3.6.2 Difração de Raios-X em Monocristal / X-Ray Single Crystal Diffraction

As amostras foram preparadas para que atingissem granulometria aproximada de 1 mm, necessária para a realização das análises de DRX pelo método do monocristal.

As coletas de dados dos 11 cristais analisados foram realizadas em um difratômetro modelo *Bruker Kappa APEX II DUO*, utilizando radiação  $\text{Mo-}K\alpha$  ( $\lambda = 0,71073$ ), à temperatura ambiente. As análises foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios-X em Monocristal do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás-UFG.

Parâmetros de cela foram obtidos utilizando o método dos diretos e o refinamento pelo método dos mínimos quadrados em  $F^2$ . As estruturas cristalográficas foram obtidas utilizando um programa cristalográfico, o *software Mercury*.

## 3.7 Fluorescência de Raios-X / XRF (X-Ray Fluorescence)

Para a análise por XRF, as amostras foram pulverizadas até granulação adequada, sendo prensadas, formando pastilhas.

As amostras foram preparadas em prensa automática *VANEOX* (molde de 20 mm,  $P=20$  ton e  $t=30$  s), utilizando como aglomerante ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) na proporção de 1:0,3-0,6g do ácido e 2g da amostra seca à  $100^\circ\text{C}$ . Após esse processo as amostras passaram pelo processo de Perda Por Calcinação (PPC), onde a determinação de PPC das amostras foi feita em equipamento *Leco TGA-701*. Primeira rampa de aquecimento  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  de  $25-107^\circ\text{C}$ , segunda rampa  $40^\circ\text{C}/\text{min}$  de  $107-1000^\circ\text{C}$ . O ensaio é finalizado após 3 pesagens sequenciais idênticas.

Os resultados estão expressos em %, calculados como óxidos normalizados a 100%. Os teores apresentados, expressos em %, foram determinados por análise semi-quantitativa (*standardless*) em espectrômetro por fluorescência de raios-X-(*WDS-2*), modelo *AXIOS (Panalytical)*.

A fluorescência de raios-X não é capaz de detectar elementos leves como H, He, Li, Be, B, C, N, O, F, Ne, sendo então necessária uma redistribuição do resultados para uma porcentagem de 86%, que é a porcentagem teórica de elementos que são possíveis medir.

As análises foram realizadas no Laboratório de Fluorescência de Raios-X do Centro de Tecnologia Mineral - CETEM/RJ.

### **3.8 Micro Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia / *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (micro-EDXRF)***

A micro fluorescência de raios-X utiliza raios-X para analisar a composição química da rocha. É uma análise não-destrutiva e semi-quantitativa que pode ser melhorada usando padrões conhecidos. A micro fluorescência de raios-X não é capaz de detectar elementos leves como H, He, Li, Be, B, C, N, O, F, Ne. Como não se pode detectá-los, é informado ao *software* a porcentagem teórica de elementos que são possíveis medir: sendo esse valor de 86% tanto para o berilo quanto para a água-marinha. Foi usado vácuo como uma forma de evitar possíveis erros com a interpretação da quantificação dos elementos mais leves, como Na, por exemplo. Além disso, os elementos traços podem estar presentes em uma quantidade próxima do limite de detecção do equipamento.

Como vantagem esse método fornece imagens eletrônicas das amostras analisadas e, como desvantagem, não distingue a valência dos elementos como  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ , além de poder apresentar um erro de até 20% se não estiver calibrada para os padrões do material analisado.

Os dados de micro-EDXRF foram obtidos por análises semi-quantitativas (*standardless*), no equipamento *Orbis PC SDD* da *EDAX*, sob condições analíticas de 30 kV e 1000 uA, com colimador de 2mm, por 300 segundos. Os valores adquiridos foram calculados sob forma de óxidos e normalizados a 86%, sendo os outros 14% descontados por conta dos elementos leves indetectáveis pela técnica, como Be, H<sub>2</sub>O, entre outros.

As análises foram realizadas utilizando um equipamento de Micro Fluorescência de Raios-X por dispersão de energia (micro-EDXRF), modelo *Orbis PC EDAX*, pertencente ao Laboratório de Pesquisas Gemológicas – LAPEGE do Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/RJ.

### 3.9 Espectroscopia Raman / *Raman Spectroscopy*

A espectroscopia Raman permite a identificação do material através da luz espalhada pelas moléculas quando estas executam rotações ou vibrações. O espectro Raman é único e específico para cada material, funcionando como uma "impressão digital" do mesmo. As assinaturas Raman das amostras foram coletadas em temperatura ambiente, através de dois equipamentos de espectroscopia Raman: GemRam - *Raman Gemstone Identification System*, da B&W Tek, que possui como fonte de excitação um laser vermelho (785 nm) e tem alcance de 175 a 2700  $\text{cm}^{-1}$ ; GL Gem Raman PL 532, da *Gemlab Group*, que possui como fonte de excitação um laser verde (532 nm) e analisa a faixa entre 175 e 5.470  $\text{cm}^{-1}$ , o que permite o estudo de efeitos de fotoluminescência, além do efeito Raman. Os resultados foram comparados com o banco de dados *online RRUFF* ([www.ruff.info](http://www.ruff.info)), para que fosse possível a identificação do material. Os dados foram salvos em arquivos X e Y e não tiveram seu *background* corrigidos.

Os espectros Raman foram gerados no *software OriginPro 8*.

### 3.10 Espectroscopia de Absorção Molecular na região do Infravermelho, por Transformada de Fourier – *FTIR Fourier Transform Infrared Spectroscopy*

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica vibracional, como a espectroscopia Raman. A principal diferença entre elas é que a primeira mede as absorções geradas pelas vibrações e rotações das moléculas, enquanto a segunda mede a radiação espalhada. Esta técnica pode ser usada para a identificação dos materiais e para a caracterização de grupamentos de  $\text{H}_2\text{O}$  presentes nas amostras. As análises de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas no equipamento *Perkin Elmer Spectrum 400 FT-IR / FT-NIR Spectrometer*. Os dados foram coletados entre 6.000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

Para amostras sólidas, são formadas pastilhas, comprimindo a amostra moída com brometo de potássio (KBr) em pó sob alta pressão. Essas pastilhas são chamadas de pastilhas de KBr e foram confeccionadas na proporção de 2% de amostra para a quantidade geralmente usada de KBr, ou seja, 0,3 g de KBr e 0,006 g de amostra pulverizada na fração 200 *mesh*.

As análises espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas no equipamento *Perkinelmer Spectrum 400 FT-IR / FT-NIR Spectrometer*, pertencente ao Laboratório de Pesquisas Gemológicas - LAPEGE, do Centro de Tecnologia Mineral - CETEM/RJ.

### **3.11 Espectroscopia de Absorção Molecular na Região Ultravioleta-Visível-Infravermelho Proximal (UV-Vis-NIR) / *Ultraviolet-visible-near infrared Absorption Spectroscopy***

Para os ensaios de espectroscopia na região da luz visível foram utilizados pequenos blocos serrados e com uma de suas faces polidas. Algumas amostras foram desbastadas até que atingissem uma espessura que permitisse que a luz as atravessasse.

A espectroscopia na região entre o ultravioleta e o infravermelho proximal é uma das técnicas mais eficazes da identificação das causas de cor em minerais. Os espectros foram realizados medindo a absorção das amostras através de luz transmitida. As energias obtidas nessas regiões apresentam magnitudes que correspondem, muitas vezes, à diferença entre estados eletrônicos de muitas moléculas.

O equipamento utilizado para essas análises foi o espectrômetro *Perkin Elmer Lambda 750S*, e a região do espectro selecionada para estudo dos berilos foi de 300 – 850 nm. Essa região cobre toda a faixa da luz visível (Vis, 370 – 750 nm), parte da região do ultravioleta (UV, 300 – 370 nm) e parte da região do infravermelho proximal (NIR, 750 – 850 nm).

## 4 PEGMATITOS

Segundo (Fersman, 1931) e (Landes, 1933), pegmatito é uma rocha holocristalina, intrusiva, composta essencialmente por minerais de granulometria grossa. Achava-se que as soluções hidrotermais teriam um papel ativo sobre a mineralogia primária.

Mais recentemente (London, 2008) define pegmatito como uma rocha ígnea, principalmente de composição granítica, que se distingue de outras rochas ígneas pelas suas variadas texturas grosseiras, ou pela sua abundância de cristais com textura gráfica ou outras características texturais. Portanto o termo "pegmatito" é baseado mais em aspectos texturais do que composicionais.

### 4.1 Classificação dos Pegmatitos

Segundo vários autores, há diversas maneiras de se classificar um pegmatito, levando-se em conta fatores tais como forma, tamanho, profundidade, relação com as rochas encaixantes, zonamentos, mineralogia, gênese, grau de metamorfismo, ou ainda, associando mais de uma dessas características.

Landes (1933) dividiu os pegmatitos, com base na sua mineralogia global, em três tipos: ácidos, intermediários e básicos. Estes podem ser, ainda, simples e complexos. Os pegmatitos ditos simples são aqueles que não sofreram substituição hidrotermal, enquanto os complexos são aqueles que, além de terem sofrido substituição hidrotermal, formaram minerais raros.

No que diz respeito aos aspectos texturais, (Johnston Jr., 1945) classificou os pegmatitos do nordeste do Brasil em homogêneos e heterogêneos. Os pegmatitos homogêneos apresentam textura uniforme, ao passo que os pegmatitos heterogêneos possuem alto grau de diferenciação textural, apresentando um zoneamento interno distinto, completo ou não, com cristais bem desenvolvidos em tamanho e ocorrência de minerais raros. Há, ainda, segundo (Rolf, 1946), pegmatitos mistos, que são intermediários entre os pegmatitos homogêneos e heterogêneos, e apresentam bolsões de minerais (corpos de substituição), ao contrário de zonas individualizadas. As mineralizações econômicas, nestes locais, são geralmente, disseminadas.

Em relação ao zoneamento, (Cameron, et al., 1949) classificou os pegmatitos dos EUA em zonados e não zonados, onde os zonados apresentam sucessivas camadas concêntricas ao núcleo, podendo ser esse zonamento completo ou não. Cada zona apresenta associação mineralógica e/ou textura distintas.

Quanto à espessura dos pegmatitos, (Issa Filho, et al., 1980) os classificou em muito pequeno (<0,5m), pequeno (0,5 a 5,0m), médio (5,0 a 15,0m), grande (15,0 a 50,0m) e muito grande (>50,0m).

Dentre as muitas classificações existentes, talvez uma das mais utilizadas seja a revisão feita por (Černý, 1991b), que divide os pegmatitos graníticos em quatro classes, sumarizadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Classificação de Pegmatitos baseado em (Černý, 1991b).

Classe	Elementos traços típicos	Ambiente Metamórfico	Relação com granito	Feições estruturais
<b>Abissal</b>	U, Th, Zr, Nb, Ti, Y, REE, Mo (Mineralização pobre a moderada)	Anfibolito alta até fácies Granulito de baixa a alta pressão	Nenhuma (segregações do leucossoma anatético)	Veios transversais obedientes a mobilização
<b>Muscovita</b>	Li, Be, Y, REE, Ti, U, Th, Nb>Ta (Mineralização pobre a moderada, micas e minerais de cerâmica)	Alta pressão, fácies anfibolito Barroviano (cianita-silimanita)	Nenhuma (corpos anatéticos), marginal e exterior	Semi-concordantes a transversais
<b>Elementos Raros</b>	<b>LCT</b> Li, Rb, Cs, Be, Ga, Nb, Ta, Sn, Hf, B, P, F (Mineralização pobre a abundante, minerais industriais e de gemas)	Baixa pressão, fácies xisto-verde alta a anfibolito (andaluzita-silimanita)	Interior, marginal ou exterior	Semi-concordantes a transversais
	<b>NYF</b> Y, REE, Ti, U, Th, Zr, Nb>Ta, F (Mineralização pobre a abundante, minerais de cerâmica)	Variável	Interior a marginal	<i>Pods</i> interiores, corpos exteriores concordantes a transversais
<b>Miarolítico</b>	Be, Y, REE, Ti, U, Th, Zr, Nb>Ta, F (Mineralizações pobre, gemas)	Raso a subvulcânico	Interior a marginal	<i>Pods</i> interiores e diques transversais

Fonte: Černý, 1991b.

Observa-se que dentro da Classe de Elementos Raros há uma divisão em duas famílias, **LCT** (enriquecidos em Lítio, Césio e Tântalo) e **NYF** (enriquecidos em Nióbio, Ítριο e Fluor). (Černý, 1991b) divide ainda a Classe de Elementos Raros em vários tipos e subtipos, conforme as assinaturas geoquímicas e minerais típicos. Pode-se citar entre os tipos agrupados por esse autor, o de Terras Raras, Berilo, Complexo (elementos raros), Albita-Espodumênio e Albita, e subtipos de Alanita-Monazita, Berilo-Columbita-Fosfato, Espodumênio, Lepidolita entre outros.

Xistos, gnaisses e intrusões precoces são os hospedeiros predominantes dos pegmatitos de elementos raros da família LCT.

Uma outra classificação foi proposta por (Černý & Ercit, 2005) e difere da anterior por agrupar os pegmatitos conforme a petrogênese de sistema de famílias. Na Tabela 5 está representada essa classificação.

Tabela 5 – Classificação petrogenética de pegmatitos graníticos de derivação plutônica, segundo (Černý & Ercit, 2005).

Família	Sub-classe de pegmatito	Assinatura Geoquímica	Composição do Pegmatito	Granitos associados	Composição do granito parental	Fonte
LCT	Elementos Raros com Li e Miarolítico com Li	Li, Rb, Cs, Be, Sn, Ga, Ta>Nb, (B, P, F)	Peraluminoso a sub-aluminoso	Sin-orogênicos a tardi-orogênicos	Peraluminoso, tipos S, I ou mistura dos dois tipos	Supracrustais de crosta média a superior não depletada e gnaisses do embasamento
NYF	Elementos de Terras Raras e Miarolítico com Elementos de Terras Raras	Nb>Ta, Ti, Y, Sc, REE, Zr, U, Th, F	Sub-aluminoso a metaluminoso	Sin, tardi, pós, principalmente anorogênicos	Peraluminosos a sub-aluminosos e metaluminosos, granitos tipos I e A	Granulitos de crosta média a inferior depletada ou granitóides juvenis
Mista	LCT & NYF	Mista	Metaluminoso a moderadamente peraluminoso	Pós-orogênico a anorogênico	Sub-aluminoso a ligeiramente peraluminoso	Protólitos mistos ou assimilação de supracrustais por granitos do tipo NYF

Fonte: Černý & Ercit, 2005.

## 4.2 Mineralogia e Geoquímica

A maior parte dos minerais encontrados nos pegmatitos pertence a três classes predominantes: silicatos, fosfatos e óxidos. Os minerais fundamentais na formação do pegmatito são relativamente simples, sendo denominados de minerais essenciais. Entretanto, a paragénese de um pegmatito altamente fracionado de um subtipo complexo pode exceder a centenas de minerais. Esta diversidade é realçada pelas fases enriquecidas em componentes voláteis de grande mobilidade (F<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O) e álcalis raros (Li, Rb, Cs) e uma ampla variedade de minerais acessórios, portadores de elementos traços, litófilos, caracterizando os chamados pegmatitos de elementos raros, (Černý, 1993a).

A composição mineralógica dos pegmatitos é dada pelos seguintes minerais:

I) Minerais Essenciais: quartzo, feldspato potássico (ortoclásio e microclina), plagioclásio albitico (albita, oligoclásio e cleavelandita), mica (quase sempre mica branca ou pouco colorida, tais como, moscovita, lepidolita, roscoelita e zinnwaldita). A biotita aparece apenas raramente.

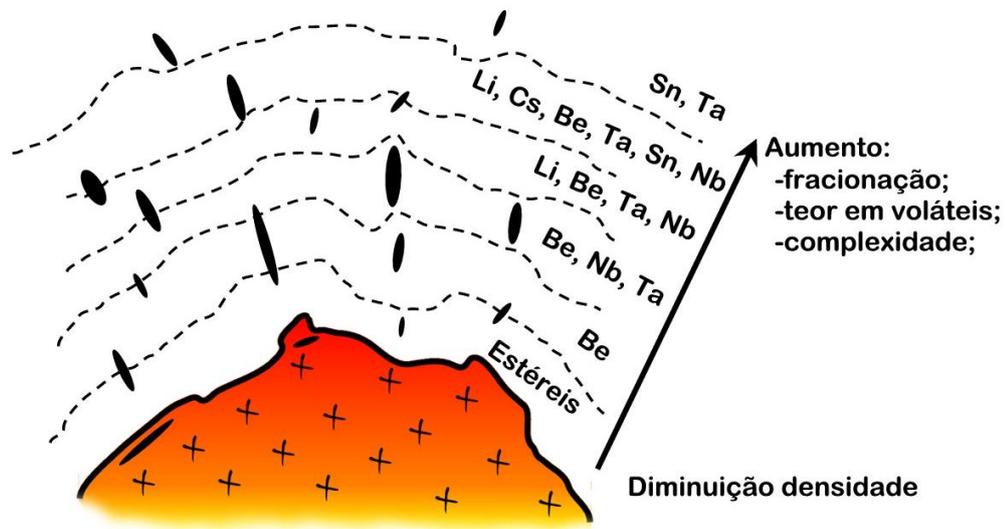
II) Minerais Acessórios: minerais de lítio (lepidolita, zinnwaldita, espodumênio, ambligonita, petalita, eucryptita, trifilita e litiofilita); minerais de berílio (berilo, crisoberilo e fenaquita); minerais de céσιο (pollucita e allanita); minerais de boro (turmalina); minerais de fósforo (apatita, arrojadita e triplita); minerais de nióbio e tântalo (columbita, tantalita e microlita); minerais de estanho (cassiterita); minerais de zircônio (zircão); minerais de sulfetos (galena, esfalerita, calcosita associada à malaquita e azurita); minerais de urânio (uraninita, pechblenda e gummita); minerais de terras raras (monazita, xenotima, fergusonita, samarskita, policrasita e itrocrasita), fluorita e topázio.

Sob o ponto de vista geoquímico, o papel de voláteis como OH, F, B, Cl é importante e os elementos incompatíveis mais frequentes são Be, Li, Sn, Rb, Cs, Nb, Ta, REE e U. Assim, a interação entre elementos químicos, permite o estabelecimento de uma mineralogia diversa e, principalmente, de uma zonalidade químico-mineralógica evidente (London, 2008):

#### ***4.2.1 Zonamento Regional***

A maior parte dos pegmatitos ocorre encaixados em rochas metamórficas e geralmente estão relacionados com batólitos graníticos, a partir dos quais parecem ter derivado, adquirindo assim a mesma assinatura geoquímica. Geralmente, os pegmatitos aparentam ser ligeiramente mais recentes do que o granito parental e são enriquecidos em certos minerais ou elementos, como o Li, Cs, Y, Nb, Ta ou B. Os pegmatitos tendem a concentrar-se em grupos e são distribuídos ao redor da intrusão granítica, sendo esta distribuição influenciada quer pela natureza e estrutura da rocha encaixante, quer pelo nível de erosão posteriormente atingido, assim como pelo grau de fracionamento atingido pelos magmas pegmatíticos (Figura 15). Este tipo de zonamento é mais comum nos pegmatitos da família **LCT (Li, Cs, Ta)**, salvo raras exceções (Simmons, *et al.*, 2003).

Figura 15 – Esquema de evolução química de uma fonte granítica até um pegmatito rico em Li.



Fonte: Modificado de Trueman & Černý (1982) in (London, 2008).

#### 4.3 Paragêneses Mineralis, Aspectos Texturais e Zonamento Interno

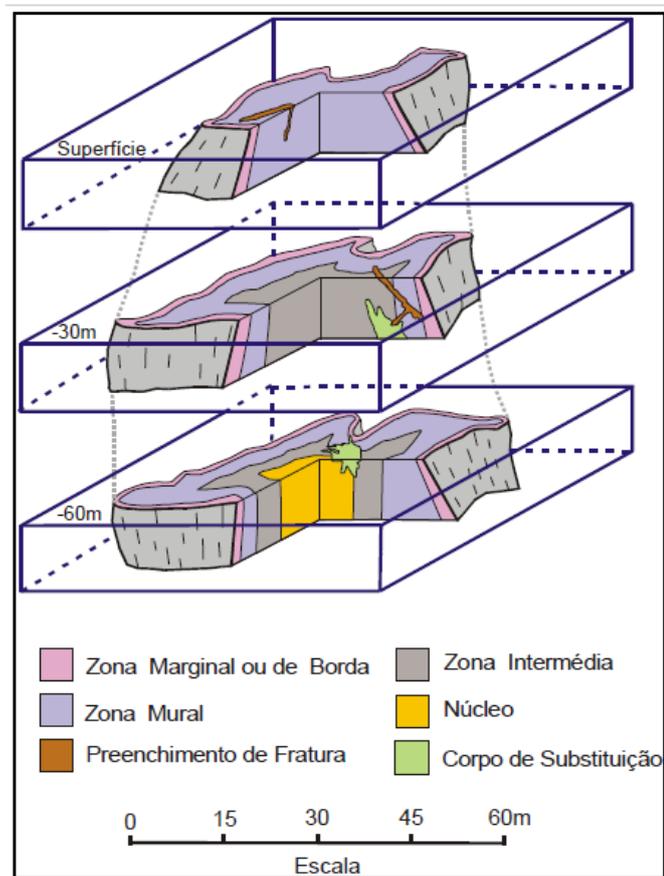
Uma das características importantes nos pegmatitos é o desenvolvimento de zonamento interno, que se manifesta por mudanças texturais e composicionais.

Nos pegmatitos complexos, Cameron *et al.* (1949) distinguiram três unidades estruturais, a saber: 1) Camadas sucessivas, completas ou incompletas, refletindo um grau variável da forma e estrutura do corpo pegmatítico. Idealmente, essas camadas são arranjadas concêntricamente em torno de um núcleo; 2) Preenchimento de fraturas por assembléias mineralis com forma tabular; 3) Corpos de substituição de porções preexistentes do pegmatito, com ou sem controle estrutural.

Idealmente, há quatro zonas (Figura 16), designadas de fora para dentro como: zona de borda ou marginal, zona mural ou de parede, zona intermediária e núcleo. Para cada zona pegmatítica há uma paragênese mineral e uma textura típicas, conforme pode ser observado na Tabela 6. Os contatos entre as zonas são geralmente gradacionais, embora haja lugares em que os contatos são abruptos.

Os pegmatitos mais zonados são os mais importantes economicamente e têm os padrões mais evoluídos em intrusões altamente fracionadas com mineralizações complexas (Černý, 1993a).

Figura 16 – Bloco-diagrama representando a estruturação interna básica dos corpos pegmatíticos zonados e a relação entre as zonas.



Fonte: Modificado de (Gandini, 1999).

Tabela 6 – Paragênese mineral típica das zonas pegmatíticas.

Zona	Textura	Minerais Principais	Minerais Acessórios
Marginal/Borda/ Contato	Granulometria fina	plagioclásio/ microclina, quartzo, ±muscovita	turmalina negra, granada, microclina/ plagioclásio
Mural/ Parede	Granulometria grosseira	quartzo, plagioclásio, microclina, ±muscovita, ±biotita	turmalina negra, granada, berilo, apatita
Zona intermediária externa	Granulometria progressivamente mais grosseira com cristais maiores, desenvolvimento de cavidades	microclina, quartzo	turmalina negra-elbaíta, plagioclásio sódico, muscovita, fosfatos
Zona intermediária interna	Granulometrias grosseira e fina, alguns cristais maiores, desenvolvimento de cavidades	quartzo, microclina, plagioclásio sódico, ± muscovita, ± biotita	turmalina negra-elbaíta, berilo, fosfatos, minerais Nb-Ta
Núcleo	-	quartzo	Berilo, espodumênio

Fonte: Adaptado de Simmons *et al.* 2003

#### 4.4 Corpos de Substituição

Os corpos de substituição, caldeirões ou bolsões (*pockets*) são cavidades irregulares encontradas geralmente dentro do núcleo e nas zonas intermediárias. Apesar de serem relativamente comuns em pegmatitos complexos, não são frequentes. Segundo (Jahns, 1955), estima-se que as cavidades ocorram em menos de 1% de todos os pegmatitos conhecidos.

Os minerais mais comuns presentes nos bolsões são o quartzo, albita, mica e turmalina preta, ocorrendo raramente minerais com qualidade gema que, às vezes, apresentam-se em cristais gigantescos, como o berilo, a turmalina e o espodumênio. O quartzo e a albita costumam ser os maiores e mais abundantes. O tamanho destes bolsões varia desde centímetros até vários metros (Gandini, 1999).

#### 4.5 Gênese dos Pegmatitos

O estudo da gênese dos pegmatitos é extremamente complexo, havendo inúmeras teorias usadas para tentar explicá-la. Existem ainda algumas incertezas quanto aos processos geradores, quer dos magmas pegmatíticos, quer quanto aos posteriores processos internos de evolução.

Dentre as várias teorias que procuram explicar a gênese dos pegmatitos, as mais aceitas são aquelas relacionadas a processos metassomáticos, recristalização, segregação, injeção ou combinação entre esses processos.

Os processos de cristalização fracionada e os de fusão parcial (anatexia) a partir de magmas graníticos, são as hipóteses mais aceitas na tentativa de explicar a origem dos diferentes tipos de magmas pegmatíticos (London, 2005).

Existem ainda autores que defendem modelos mistos para a formação dos magmas pegmatíticos, que resultam da combinação de diferentes graus de fusão parcial e posterior cristalização fracionada dos fundidos (Shearer, *et al.*, 1992); (Roda, 1993); (Roda, *et al.*, 1999), *in* (Vieira, 2010). Além disso, outros processos são sugeridos na formação dos pegmatitos, como por exemplo, os processos hidrotermais.

#### **4.5.1 Gênese de Pegmatitos portadores de Minerais Gemas**

Muitos autores (London, 1986b), (Keller, 1990), (Černý, 1991a) e (Walton, 2004) sugerem como gênese para pegmatitos de mineralogia mais complexa, um magma silicático rico em voláteis como H<sub>2</sub>O, F, B, Li, CO<sub>2</sub> e/ou K e elementos raros como Be, Cs, Nb, Ta e Sn, derivados do estágio final de cristalização de um magma granítico que começa a se resfriar, singeneticamente ou epigeneticamente.

Primeiramente, quartzo, feldspato e mica se cristalizam quando a temperatura cai abaixo de 1000°C, formando uma borda de granulação fina (zona de borda). A zona de borda age como um isolante contra a perda de calor, auxiliando na cristalização de grandes cristais. Quartzo, K-feldspato e mica, junto com berilo e espodumênio cristalizam-se logo em seguida, na zona mural e intermediária. O magma remanescente é enriquecido em elementos já saturados nas estruturas dos minerais principais formados, (quartzo, feldspato, mica), além de água e voláteis. Em temperaturas próximas de 650 a 750° C, o fluido aquoso, rico em voláteis e elementos raros se separa do magma pegmatítico remanescente.

De acordo com (Shigley & Kampf, 1984) *in* Walton (2004), estes fluidos apresentam como características: 1) Baixa viscosidade, o que permite um rápido transporte de elementos químicos para o crescimento dos cristais; 2) Grande concentração de voláteis, o que colabora para a partição de elementos entre o magma e o fluido; 3) O líquido aquoso ascende dentro da câmara de magma conduzindo uma segregação vertical de minerais; 4) A cristalização dos minerais a partir desse fluido ocorre em temperaturas mais baixas do que aqueles que se cristalizam a partir de um magma; 5) O líquido aquoso em contato com

minerais anteriormente formados, pode dissolvê-los, ocorrendo o processo de metassomatismo.

O último resquício de magma cristaliza entre 500 e 600° C. As porções mais centrais do pegmatito são preenchidas por grandes cristais principalmente de quartzo, além de feldspato, e mais raramente espodumênio e berilos opacos. O fluido remanescente muito rico em voláteis e elementos raros é preso em alguns poucos *pockets* entre os grandes cristais no centro do pegmatito, cristalizando cristais de excepcional qualidade gemológica.

Quando a concentração de voláteis e elementos raros é alta o suficiente, minerais incomuns e raros, como brasilianita, algumas variedades de turmalina rica em Li, columbita, espodumênio, etc. precipitam e crescem em direção ao centro do *pocket*. Os cristais podem se tornar mais transparentes ou variar sua coloração, além disso, essa mudança na composição química do líquido remanescente torna possível a cristalização de quantidades apreciáveis e variedades de cristais de qualidade gemológica. A cristalização é completa a temperatura de 250° C.

#### **4.5.2 Processos Hidrotermais**

Em processos hidrotermais as soluções aquosas (fluidos) quentes são responsáveis pelo transporte e deposição de diversos compostos minerais, sendo a água o principal agente.

As espécies em solução e as suas concentrações são variáveis e são função da temperatura, teor em gás, tipo de rocha, permeabilidade, duração do sistema, fonte do fluido e “*mixing*”, mas basicamente o fluido hidrotermal é caracterizado por: H<sub>2</sub>O (líquido ou vapor) + Sais + Voláteis (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, etc.) (Freitas, 2014).

O equilíbrio fluido-mineral-rocha tem um papel fundamental na química dos fluidos que circulam na crosta. As reações dependem, entre outros, da temperatura (T), pressão (P), salinidade do fluido e tipo de rocha encaixante, e por isso estes fluidos podem ser magmáticos, metamórficos (águas modificadas) e ainda metamórficas + águas meteóricas.

Os primeiros geólogos a estudar este tipo de processos, reconheceram que os pegmatitos tinham semelhanças com veios ricos em quartzo que transportavam elementos incomuns, e colocaram os pegmatitos na transição de regimes magmáticos para regimes hidrotermais. (Lindgren, 1933) defendeu uma transição contínua de condições magmáticas a condições hidrotermais em sistemas graníticos que transportam elementos raros. O mesmo sugeriu que apenas uma única fase fluida estava presente em qualquer momento no sistema, e que a mudança de composição do fluido era gradual desde a fase magmática à pegmatítica e pneumatolítica e por último à hidrotermal.

#### 4.5.2.1 Voláteis e fundentes – agentes de fluxo

Nos sistemas pegmatíticos é comum a presença de voláteis como H<sub>2</sub>O, F e Cl; de semi-voláteis B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e de fundentes Li, Rb e Cs. Assim como agentes de fluxo, estes elementos diminuem as temperaturas de fusão e cristalização, baixam as taxas de nucleação, reduzem o grau de polimerização e a viscosidade, assim como aumentam a solubilidade (London, 2005).

Estes elementos atuam como inibidores ou retardadores na formação de núcleos de cristalização e incrementam a velocidade de difusão. A combinação destes dois efeitos possibilita a migração dos íons em maiores distâncias, e ao mesmo tempo promove o crescimento dos poucos núcleos que se formam, resultando um menor número de cristais, mas de maiores dimensões (Simmons, *et al.*, 2003). Além dos efeitos acima referidos, apresentam a capacidade de promover a miscibilidade entre outros constituintes menos solúveis. O estudo do efeito do F, B e Na no sistema albíta–H<sub>2</sub>O revela que nas fases finais da cristalização de um sistema pegmatítico complexo, a miscibilidade completa entre o fundido e o fluido se dá a temperaturas e pressões relativamente mais baixas (Sowerby & Keppler, 2002); *in* Vieira, 2010).

### 4.6 Pegmatito Mendonça

Na região de Berilândia, os dados geoquímicos dos granitos, considerando a relação Rb-Ba-Sr, sugerem que nenhuma destas rochas pertença aos termos de granitos diferenciados, os quais são potencialmente geradores de pegmatitos mineralizados em elementos raros (Marques Jr., 1992) e (Marques Jr. & Nogueira Neto, 1992). Tais granitos foram classificados como peraluminosos devido aos elevados teores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e quando somados aos valores de Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O, situam-se como ricos em sódio, sugerindo, assim, baixo grau de diferenciação. Os teores de Rb relacionados ao grau de diferenciação dos granitos são baixos e, adicionalmente, os elevados valores das relações Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O e os baixíssimos conteúdos de Nb, Y, F, Sr e Zr indicam que os granitos do Campo Pegmatítico de Berilândia exibem alto grau de esterilidade metalogenética, e não poderiam corresponder a granitos a partir dos quais os pegmatitos seriam gerados. Dessa forma, os pegmatitos encontrados na citada região seriam provenientes da fusão de rochas do embasamento gnáissico (Marques Júnior, 1992).

O pegmatito Mendonça é um pegmatito misto entre os tipos homogêneo e heterogêneo, não apresentando zoneamento completo visivelmente bem definido. É um pegmatito complexo, formando corpos de substituição (bolsões) de minerais como quartzo,

muscovita e berilo, com cristais bem desenvolvidos. A formação de minerais em bolsões indica o estágio final de cristalização do pegmatito, segundo (London, 1986b).

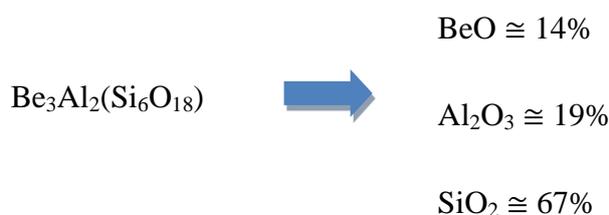
Quanto à sua classificação mineralógica global, é um pegmatito ácido. Pode ser classificado em relação à sua dimensão em muito grande (>50m).

É enquadrado na classe dos pegmatitos Elementos Terras Raras, da família LCT devido à presença de Cs, Rb, Zn e Ga, detectados por análises químicas semi-quantitativas. Esse fato caracteriza metamorfismo em rochas do fácies anfibolito.

## 5 BERILO

O nome berilo origina-se da palavra grega *beryllos*, cujo significado está relacionado à coloração mais comum deste mineral, o verde-claro-azulado (Sauer, 1982).

É um silossilicatos de alumínio e berílio, de fórmula geral:



O berilo é marcante seja por sua utilização como gema, seja por seu uso industrial como uma das principais fontes de berílio (Be).

### 5.1 Propriedades Físicas e Ópticas

O berilo, quando puro, apresenta uma densidade relativa que varia de 2,62 à 2,67, podendo chegar à 2,91 à medida que aumenta o teor de álcalis na composição química do mineral (Correia Neves, et al., 1986).

Sua dureza relativa está diretamente ligada à estrutura cristalina do mineral e varia de 7 1/2 à 8. Trata-se, portanto, de um mineral de boa resistência ao risco, característica importante para sua utilização como mineral gema. Quanto à tenacidade, é classificado como quebradiço, pulverizando-se, facilmente, ao choque mecânico, sendo sensível à pressão, principalmente com o aumento do grau de fraturamento.

Possui clivagem pinacoidal basal imperfeita em {0001} e um fraturamento assimétrico que varia de irregular à concóide. A propriedade de partição não é um fenômeno muito comum nos cristais de berilo, sendo observada apenas em regiões que sofreram intensa deformação. Quando submetido à tensões externas se rompe segundo a clivagem, partição e/ou fraturas, características deste mineral. A cor do traço do berilo varia de branco à levemente acinzentado (Bauer 1968), (Dana & Hulburt Jr. 1976), (Schumann, 2006).

O berilo possui brilho vítreo, às vezes, ceroso à resinoso e sua capacidade de transmissão de luz (diafanidade) varia de transparente à translúcida, podendo apresentar no caso do berilo de qualidade industrial, opacidade. Trata-se de um mineral uniaxial negativo, podendo desenvolver, às vezes, cristais ortorrômbicos biaxiais, com ângulo  $2v$  de até  $17^\circ$ . Essa anomalia pode ser fruto do aumento das tensões internas durante o crescimento do cristal

ou ainda de deformações mecânicas sofridas pelo mesmo em decorrência da entrada de álcalis em sua estrutura (Dana & Hurlbut Jr., 1976) e (Foord & Mills, 1978).

De acordo com as orientações das inclusões de minerais aciculares ou das cavidades de inclusões fluidas, as gemas de berilo podem apresentar os fenômenos de asterismo, de seis ou doze pontas, e *chatoyance* (acatassolamento), formando o chamado "berilo olho-de-gato". Como a maior parte dos cristais de berilo apresentam inúmeras inclusões, esses são os fenômenos ópticos mais comuns para esse mineral. Tais fenômenos são realçados quando se utiliza a lapidação em cabochão (Bauer, 1968), (Schumann, 2006). Uma outra propriedade óptica observada em algumas variedades gemológicas do berilo é a fluorescência que, na morganita, varia de róseo fraco à violeta e na esmeralda produz colorações amarelas-esverdeadas (Sauer, 1982).

Por se tratar de um mineral uniaxial apresenta dicroísmo, propriedade observada nas variedades coradas. Na água-marinha, varia do azul-claro, incolor ao azul, azul-celeste; na morganita varia do róseo pálido ao róseo azulado.

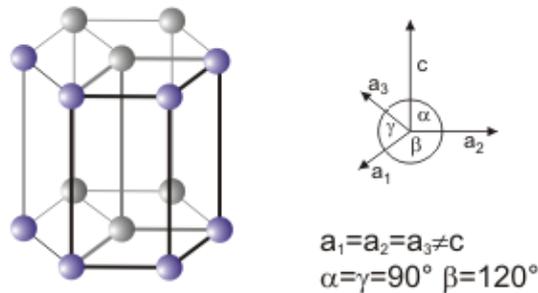
As características ópticas do mineral-gema são responsáveis pela cor, brilho, pleocroísmo, jogo de luz, dentre outros fenômenos que valorizam uma gema. Essas propriedades variam em função da composição química do berilo. Assim, com o aumento do teor de álcalis ocorrem acréscimos consideráveis nos índices de refração ( $n$ ), na densidade relativa e na birrefringência. Os índices de refração para o berilo são de aproximadamente 1,557 – 1,599, para o raio ordinário e 1,560 – 1,602, para o raio extraordinário, este podendo variar de 0,009, para mais ou para menos (Černý & Hawthorne, 1976), (Correia Neves, *et al.*, 1984), (Schumann, 2006) e (Deer, *et al.*, 1992). O raio de luz ao penetrar no cristal de berilo, é dividido em dois, sendo tal fenômeno denominado birrefringência ( $B$ ), que varia de 0,004 à 0,009 e é obtido pela diferença entre o maior e o menor índice de refração. O berilo possui baixa dispersão, da ordem de 0,014 não sendo, portanto, comum apresentar o fenômeno de fogo ou jogo de cores (Schumann, 2006).

Em função da proporção de álcalis, o berilo forma tipos diversos. Quando a quantidade de álcalis for inferior a 0,5%, apresentam-se em cristais prismáticos longos e bem formados; já quando o berilo é portador de álcalis em proporção superior a 0,5%, geralmente apresenta-se em cristais prismáticos curtos e/ou tabulares, pouco desenvolvidos a irregulares.

## 5.2 Estrutura Cristalina

O berilo pertence ao sistema hexagonal, grupo espacial P6/mcc, com o alto grau de simetria bipiramidal-dihexagonal. Possui 4 eixos cristalográficos dos quais 3 são coplanares formando ângulos de 120° entre si. O quarto eixo posiciona-se ortogonalmente aos demais (Figura 17). O hábito pode ser prismático longo ou curto, adquirindo um aspecto tabular. É comum apresentar-se em cristais individuais, euédricos perfeitos e, raramente, em agregados.

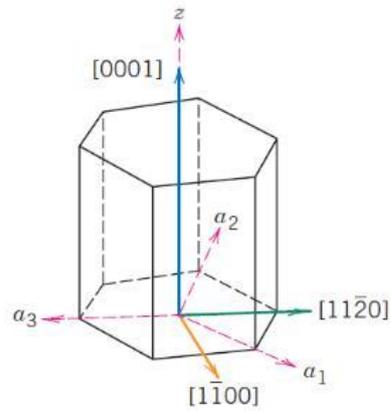
Figura 17 – Sistema hexagonal do berilo e seus eixos cristalográficos.



Fonte: *Periodini Glossary* < <http://glossary.periodni.com/glossary.php?en=hexagonal+lattice> >

Em geral, apresenta predominância das faces do prisma (1010) em combinação com as do pinacóide basal (0001), sendo menos comuns as faces das bipirâmides (1211) e (1011) e do prisma dihexagonal (1120). As faces dos prismas, normalmente, são estriadas verticalmente. Às vezes, cristais gemológicos oriundos de corpos de substituição em pegmatitos exibem prismas dihexagonais e terminação complexa com várias faces da pirâmide. As geminações ou maclas raramente ocorrem no berilo segundo os planos (3141) e (1120) (Figura 18).

Figura 18 – Pontos, Direções e Planos Cristalográficos dos Cristais Hexagonais.



Fonte: Ebah Online < <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAgbTYAL/aula-02-cm> >

As principais propriedades e características cristalográficas, mineralógicas e geológicas do berilo encontram-se resumidas na Tabela 7 a seguir.

Tabela 7 – Sumário das principais propriedades e características cristalográficas, mineralógicas e geológicas do berilo.

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

Fonte: (Roberts, *et al.*, 1974), (Mauriño, 1976), (Dana & Hurlbut Jr., 1976), (Betejtin, 1977), (Tröger, 1979), (Webster, 1983), (Deer, *et al.*, 1966), (Klein & Hurlbut Jr, 1993) (Schumann, 1995), (Gandini, *et al.*, 2001), (Carvalho, 2004), modificada de (Polli, 2006).

### 5.3 Propriedades Cristaloquímicas

Apresenta em sua composição teórica, valores aproximados de  $\text{BeO} \cong 14\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cong 19\%$  e  $\text{SiO}_2 \cong 67\%$  (Deer *et al.* 1966). As impurezas usuais, que compõem uma parte substancial da maioria das variedades de berilo, são álcalis (Na, Li, Cs, Rb, K) e em menor abundância  $\text{H}_2\text{O}$ , Ca, Mg, Mn,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , Cr,  $\text{CO}_2$ , He e Ar (Beus, 1966) São comuns as

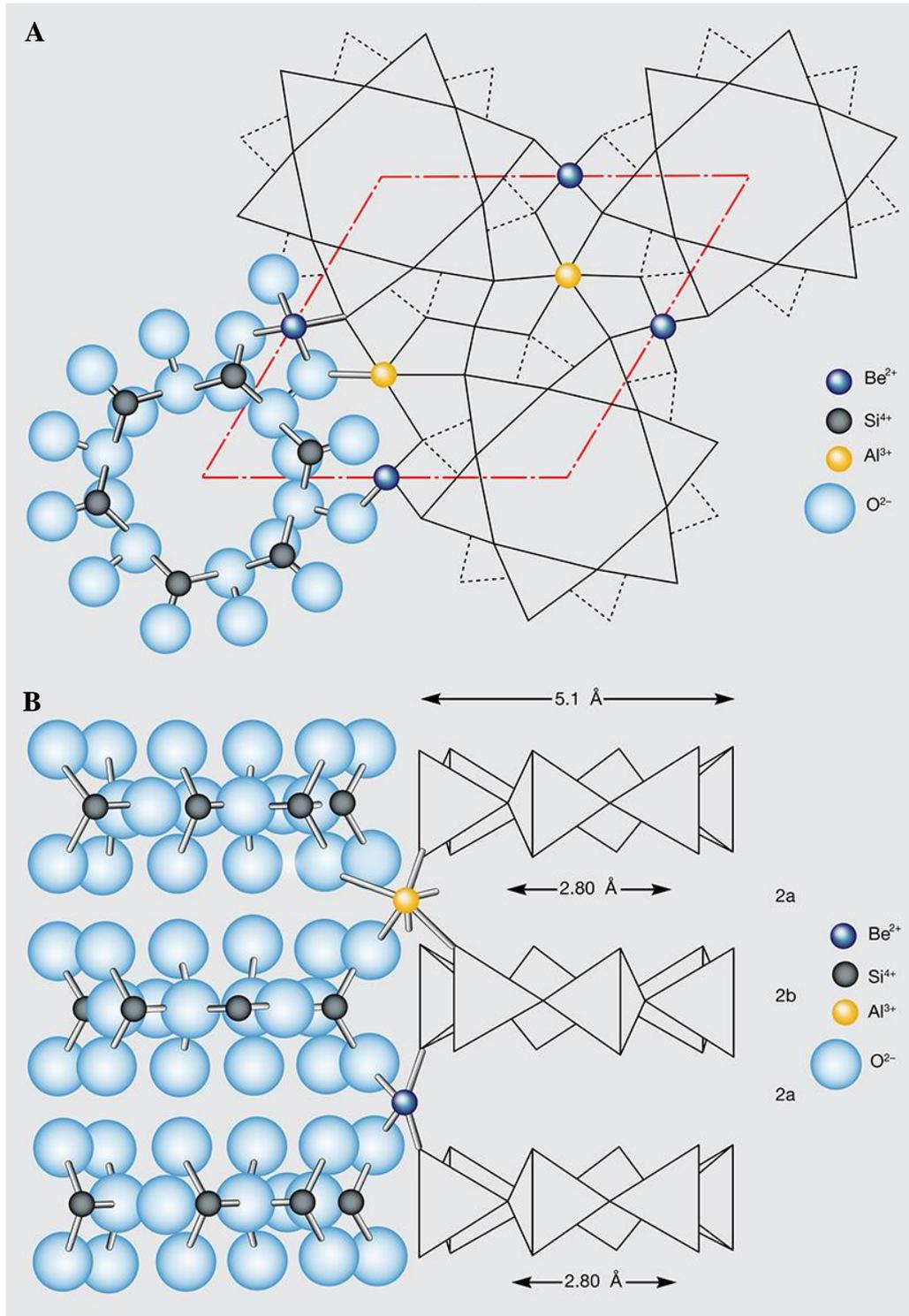
presenças de álcalis em uma porcentagem de até 11%, H<sub>2</sub>O em uma porcentagem de até 4%, além de traços dos elementos Fe, Mg, Mn, Ti, V, Cr, P, Ba, Zr, Sr, Sc, Zn, Ca (Deer, *et al.*, 1966) e outros.

Além disso, análises permitem concluir que a substituição  $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Be}^{2+}$  favorece, fortemente, o mecanismo de entrada de álcalis nos canais da rede cristalina, paralelos ao eixo cristalográfico *c* (Deer *et al.* 1966).

A estrutura do berilo (Figura 19) consiste basicamente na presença de anéis hexagonais compostos de seis tetraedros de Si–O (Deer, *et al.*, 1966), compostos de canais ou canalículos contínuos, paralelos ao eixo *c* do cristal e que podem estar preenchidos por íons (Aurischio, *et al.*, 1994) e/ou moléculas (água, por exemplo), ou podem, ainda, estar vazios. Para Deer *et al.* (1966), no interior dos anéis de cada grupo SiO<sub>4</sub>, dois átomos de oxigênio são compartilhados por dois outros tetraedros de SiO<sub>4</sub> adjacentes, de modo que o radical dos anéis seja representado por [Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>]<sup>12-</sup>, com uma relação Si:O igual a 1:3. Os átomos de alumínio (Al<sup>3+</sup>) e berílio (Be<sup>2+</sup>) estão posicionados, alternadamente, entre os anéis, sendo cada átomo de alumínio coordenado por um grupo octaédrico de seis átomos de oxigênio [AlO<sub>6</sub>]<sup>9-</sup> e cada átomo de berílio coordenado por quatro átomos de oxigênio [BeO<sub>4</sub>]<sup>6-</sup>, formando um tetraedro distorcido. Os oxigênios dos anéis [Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>]<sup>12-</sup> vizinhos se unem tanto lateral como verticalmente pelo alumínio e berílio.

As variações na composição química do berilo, particularmente o conteúdo em álcalis e H<sub>2</sub>O, estão intimamente correlacionadas com as características geoquímicas e paragenéticas dos sistemas geológicos onde as variedades de berilo são geradas (Beus, 1966). Deste modo, a variação no teor de álcalis do berilo pegmatítico tem sido a base para a classificação de pegmatitos portadores de berilo. (Beus 1966), (Černý 1975) e (Correia-Neves *et al.* 1984).

Figura 19 – A estrutura do berilo, com projeção da face basal (a) e com projeção correspondente à face do prisma de primeira ordem  $\{10\bar{1}0\}$ , com o eixo cristalográfico  $c$  vertical (b). Na projeção basal, anéis hexagonais formados por seis tetraedros de Si-O, onde esses anéis são ligados e reticulados por átomos de  $\text{Al}^{3+}$  em coordenação octaédrica e por átomos de  $\text{Be}^{2+}$  em coordenação tetraédrica, formando canais ao longo do eixo  $c$ . Na projeção lateral, os sítios cristalográficos maior 2a  $(0,0,1/4)$  e menor 2b  $(0,0,0)$ .

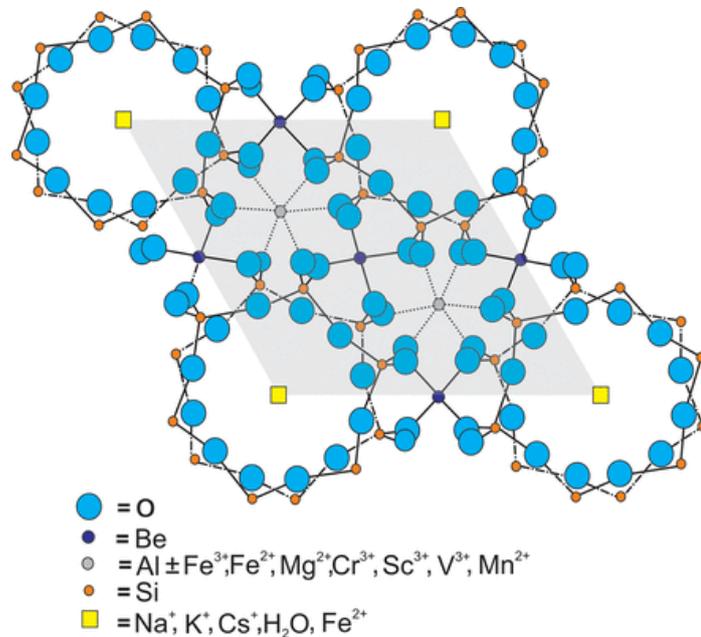


Fonte: Charoy, 1998 *apud* (Pignatelli, et al., 2015).

A fórmula cristaloquímica do berilo pode ser expressa por  $[A]X_3Y_2T_6O_{18}$ , associando as várias substituições isomórficas na estrutura do mineral (Figura 20) e os elementos alcalinos sob a forma de íons mono e bivalentes (Tabela 8). Desta forma, o **A** representa os íons e/ou moléculas que ocupam as vacâncias e canais, tais como,  $H_2O$ ,  $OH^-$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Li^+$ ; o **X** os sítios tetraédricos de  $Be^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Li^+$ ,  $Si^{4+}$ ; o **Y** os sítios octaédricos de  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Te^{4+}$ ,  $Sc^{3+}$ ; e o **T** os sítios tetraédricos de  $Si^{4+}$ .

Três tipos de substituições são distinguidos: **1)** substituição octaédrica do  $Al^{3+}$ , **2)** substituição tetraédrica do  $Be^{2+}$  e **3)** limitada substituição tetraédrica do  $Be^{2+}$  e substituição octaédrica do  $Al^{3+}$ . Deficiência em  $Al^{3+}$  octaédrico é comum com substituições bivalentes resultando em ocupação do sítio **A** por compensação de carga. Berilo com alto teor em  $Al^{3+}$  tende a apresentar substituição significativa de  $Be^{2+}$  por  $Li^+$ , enquanto que o baixo teor em  $Al^{3+}$  tende a apresentar o sítio **X** completamente ocupado por  $Be^{2+}$ . O  $Al^{3+}$ , no caso de excesso, pelo seu caráter anfótero, entra nos tetraedros, substituindo  $Be^{2+}$  e  $Si^{4+}$ , enquanto o  $Si^{4+}$ , quando ocorre em excesso, pode substituir o  $Be^{2+}$  no tetraedro  $[BeO_4]^{6-}$ .

Figura 20 – Estrutura do berilo com suas possíveis substituições.



Fonte: (Lum *et al.*, 2016), modificada de (Deer *et al.*, 1966).

Tabela 8 – Relações entre a fórmula geral do berilo  $[A]X_3Y_2T_6O_{18}$ , sua estrutura e a presença de álcalis como impurezas.

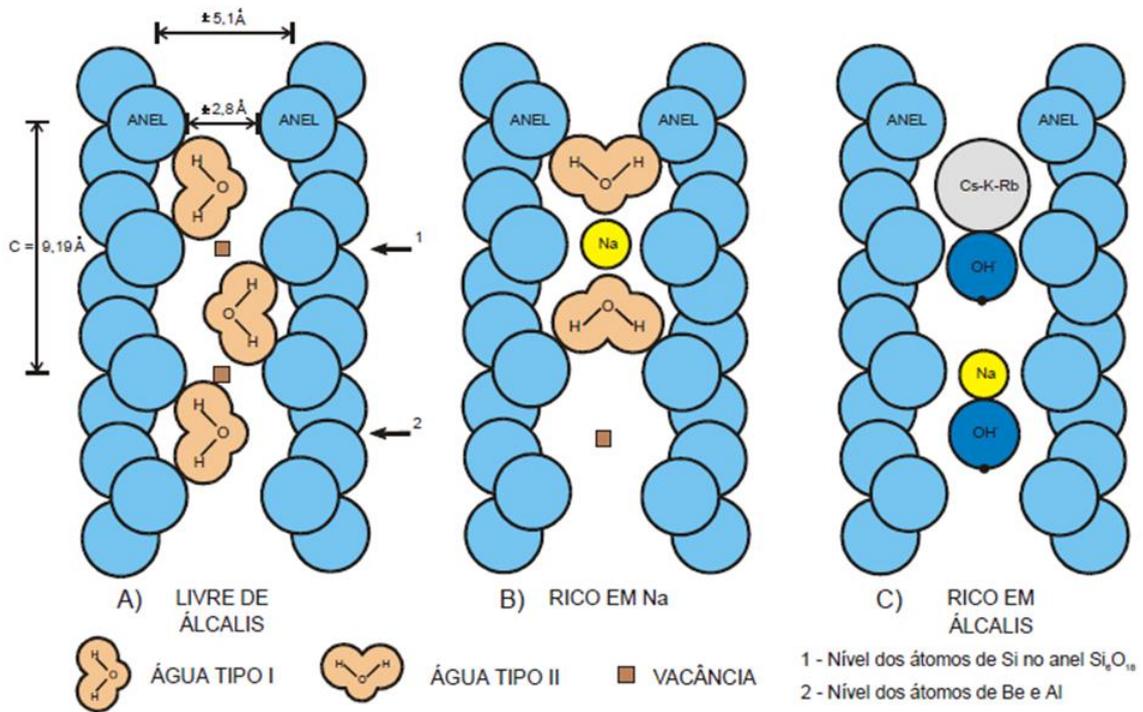
Elemento da Fórmula Geral	Posicionamento na Estrutura do Mineral	Impurezas e Suas Representações
A	Vacâncias e canais	$Na^+$ e $Ca^+$ – raramente ocorrem nos espaços entre os anéis – comumente entre dois grupos H–O–H
		$K^+$ – ocorre em posições cognatas ao grupo H–O–H – às vezes, nas posições ocupadas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

Fonte: (Gaines, *et al.*, 1997), adaptado por (Carvalho, 2004).

Dois tipos de arranjos possíveis das moléculas de água nos canais estruturais do berilo, identificados por espectroscopia de absorção no infravermelho por (Wood & Nassau, 1967) e (Aurischio, *et al.*, 1994) são amplamente aceitos. No primeiro arranjo, para a água tipo I, as moléculas do eixo H-H se posicionam paralelas ao eixo C do berilo. No segundo arranjo, na água tipo II, o eixo H-H é perpendicular ao eixo C, como pode ser observado na Figura 21. Esse fato implica na presença de álcalis como impureza nos canais, produzindo a atração eletrostática que provoca a rotação da molécula de água, de forma que o íon  $O^{2-}$  fique ao lado do elemento alcalino.

Um terceiro tipo de água (tipo III) foi proposto por (Mashkovtsev & Lebedev, 1992). A água tipo III é associada a cátions alcalinos pesados preenchendo o canal, e as moléculas do eixo H-H são orientadas paralelas ao eixo C do berilo, assim como a água tipo I, contudo, os cátions são situados a uma maior distância das moléculas de água, produzindo bandas ativas na região espectral do infravermelho.

Figura 21 – Esquemas paralelos ao eixo *c*, apresentando as duas orientações espaciais das moléculas de H<sub>2</sub>O (tipo I e tipo II) no berilo. a) Berilo livre de álcalis, com H<sub>2</sub>O tipo I e vacâncias; b) Berilo rico em sódio, com H<sub>2</sub>O tipo II; c) Berilo rico em álcalis, estimulando grupos OH.



Fonte: Modificada de (Wood & Nassau, 1967), (Wood & Nassau, 1968) e (Auricchio, et al., 1994).

#### 5.4 Causas de Cor no Berilo

A grande variedade de cores em berilo está relacionada principalmente à presença de impurezas sob a forma de íons de metais de transição (elementos cromóforo) (Tabela 9), nos interstícios da estrutura cristalina do mineral, aliado ao seu posicionamento no retículo cristalino, seu estado de oxidação e transferências de carga (Tabela 10). Trata-se, portanto, de um mineral alocromático (Černý & Hawthorne, 1976); (Dana & Hurlbut Jr., 1976). Alguns cristais de berilo não apresentam distribuição homogênea de cor, gerando um zonamento, fruto da variação composicional durante o crescimento do cristal (Sinkankas, 1981) e (Schwarz, 1987).

$\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{V}^{3+}$ , podem substituir o  $\text{Al}^{3+}$ , o  $\text{Be}^{2+}$ , ou ambos.

Deficiência em  $\text{Al}^{3+}$  resulta na substituição e incorporação de íons mono e bivalentes (Gaines, et al., 1997). O Fe é um dos principais cromóforos em berilo azul, verde e amarelo, cuja cor depende do número de coordenação (valência), posição na estrutura do mineral e da

quantidade relativa entre  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  (Viana, 2002), (Viana, *et al.*, 2001a); (Viana, *et al.*, 2001b); (Viana, *et al.*, 2002a); (Viana, *et al.*, 2002b).

Tabela 9 – Elementos cromóforos nos berilos e suas consequentes variedades gemológicas.

Metais de Transição	Variedade Gemológica	Tonalidades
$\text{Cr}^{2+}$ , $\text{V}^{3+}$ , $\text{*Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$	esmeralda	verde-intensa, verde-grama, verde-alface
$\text{Fe}^{2+}$ , $\text{**Ba}^{2+}$	água-marinha	azul, azul-esverdeada, verde-amarelada, verde-azulada
$\text{Fe}^{2+}$ , Mn, Ti	heliodoro	amarelo-dourado, amarelo-esverdeada, amarelo-acastanhada, âmbar
Mn, Fe, Li	morganita	rósea à rosa-salmão
Mn, Ti, Li, Nb	bixbita	vermelho-groselha à vermelho-salmão
Na, $\text{Li}^1$	goshenita	incolor, branca, amarela ou azulada

<sup>1</sup> a presença dos metais de transição na estrutura do mineral não está relacionada, necessariamente, às tonalidades desta variedade.

Fonte: Correia Neves *et al.*, 1984; Schwarz, 1987; Brow, 1990; Schumann, 2002; Castañeda *et al.*, 2000.

Tabela 10 – Causas de cor em variedades de berilo.

Cor	Variedade	Causa	Referências Bibliográficas
Azul-escuro	<i>Maxixe</i>	$\text{NO}_3^-$ centros de cor devido à irradiação	Andersson (1979)
Azul-escuro	tipo <i>Maxixe</i>	$\text{CO}_3^-$ centros de cor devido à irradiação	Andersson (1979)
Azul-claro	água-marinha azul	$\text{Fe}^{2+}$ em canais da estrutura	Goldman <i>et al.</i> (1978)
Azul muito escuro	água-marinha azul	transferência de carga intervalência (IVCT) $\text{Fe}^{2+} - \text{O} - \text{Fe}^{3+}$	Goldman <i>et al.</i> (1978)
Verde (amarelo + azul)	água-marinha verde	transferência de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ e $\text{Fe}^{2+}$ nos canais da estrutura	Rossmann ( <i>un-pub. data In: Fritsch &amp; Rossmann 1988</i> )
Amarelo a laranja	heliodoro	transferência de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$	Loeffler & Burns (1976) Goldman <i>et al.</i> (1978)
Rosa	morganita	$\text{Mn}^{2+}$ em coordenação octaédrica	Wood & Nassau (1968)
Verde-grama Verde-claro	esmeralda "berilo hortelã"	$\text{Cr}^{3+}$ e/ou $\text{V}^{3+}$ em coordenação octaédrica	Wood & Nassau (1968)
Vermelho	bixbita	$\text{Mn}^{3+}$ em coordenação octaédrica	Shigley & Foord (1984)

Fonte: (Fritsch & Rossmann, 1988).

### 5.5 Berilo de qualidade Gema

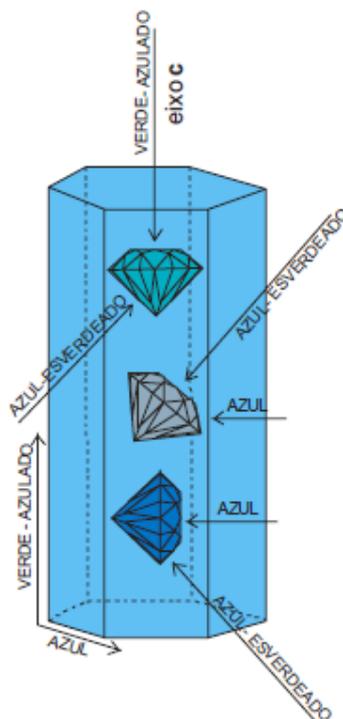
A aplicação do berilo como gema está diretamente relacionada às propriedades ópticas mais importantes: transparência (diafaneidade) e cor. De acordo com a cor, as variedades gemológicas de berilo são:

- Água-Marinha - coloração variando desde o azul claro até azul escuro ou esverdeado, sendo a cor mais apreciada, comercialmente, as azuis intensas, cuja tonalidade pode ser produzida artificialmente por aquecimento térmico a 400°C;
- Esmeralda - coloração verde, é uma das pedras mais procuradas, sendo por isto também produzida sinteticamente pelos métodos da fase fundida (cristalização a partir de uma fusão anidra a temperaturas entre 640 e 900°C a pressões ambientais) e hidrotermalismo (cristalização a partir de soluções aquosas acima de 100°C e alta pressão);
- Morganita - também conhecida como berilo rosa por sua cor rósea clara e tons violetas, devido à presença de manganês ou cério na sua estrutura cristalina. Por meio de tratamento térmico, a temperaturas acima de 400°C, pode-se obter sinteticamente colorações mais escuras;
- Heliodoro - variedade de cor amarelo dourado, amarelo esverdeado ou amarelo amarronzado, sendo o ferro o principal constituinte responsável por esta coloração;
- Goshenita - variedade incolor de berilo, de ocorrência muito rara, e quando submetida à radiação de raios gama, apresenta cores amarelas, alaranjadas ou azuladas;
- Bixbita - cor vermelho salmão ou vermelho groselha, variedade muito rara e ainda não encontrada no Brasil.

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

Devido ao pleocroísmo, a melhor posição para se lapidar uma água-marinha é colocar a mesa da gema lapidada perpendicular ao eixo óptico, que coincide com o eixo *c* cristalográfico, ou paralela a esse eixo (Figura 22).

Figura 22 – Pleocroísmo na água-marinha.



Fonte: (Gonçalves, 1949).

### 5.5.1 Água Marinha

A influência do ferro na cor do berilo tem sido estudada por vários autores e não há concordância sobre o efeito da valência e/ou número de coordenação.

Wood & Nassau (1968) propuseram que a interação entre  $\text{Fe}^{2+}$  nos canais da estrutura e  $\text{Fe}^{3+}$  nos sítios octaédricos produz cor azul no berilo. Já a cor azul-escuro, para Goldman *et al.* (1978), é devida à transferência de carga intervalência entre  $\text{Fe}^{2+}$  (canais) e  $\text{Fe}^{3+}$  (sítios octaédricos), produzindo uma forte absorção do vermelho do espectro visível.

A cor azul é resultante da presença de 0,1 a 0,3% (em peso). O  $\text{Fe}^{2+}$  no sítio B (0,0,0) dos canais axiais (Wood & Nassau, 1967), o  $\text{Fe}^{2+}$  no sítio A (0,0,¼) dos canais ou substituindo o  $\text{Al}^{3+}$  em sítios octaédricos não produz cor no berilo (Nassau, 1994). O  $\text{Fe}^{3+}$ , em coordenação octaédrica substituindo  $\text{Al}^{3+}$ , causa cor verde ou amarela (Wood & Nassau, 1967) e (Schmetzer, et al., 1974) propuseram que além dos íons ferro produzirem cor na água-marinha, o íon  $\text{Mn}^{2+}$  no sítio octaédrico pode também ser cromóforo desta espécie mineral. Parkin *et al.* (1977) e Goldman *et al.* (1978) propuseram que a transferência de carga  $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$  causa cor azul. Blak *et al.* (1982) mostraram por intermédio de estudos de ressonância paramagnética de elétrons que, em berilo azul, o  $\text{Fe}^{3+}$  substitui o  $\text{Al}^{3+}$  e, em berilo verde, o  $\text{Fe}^{3+}$  está localizado nos canais estruturais entre os anéis de silício.

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

## 5.6 Berilo Industrial

O berilo industrial ocorre nas cores branca, verde pálida e/ou verde amarelada. É geralmente opaco, leitoso. Os cristais possuem um aspecto prismático hexagonal (curto ou longo) e mais raramente tabular. São bem desenvolvidos, geralmente euédricos, exibem estrias verticais, de clivagem basal imperfeita, alta dureza (7,5 a 8,0 na escala de Mohs) e massa específica 2,63 - 2,80 g/cm<sup>3</sup>, variável com a proporção de álcalis.

## 5.7 Inclusões

A cristalização de um mineral pode envolver outros minerais pré-cristalizados (inclusões protogenéticas) ou os cristais podem se desenvolver contemporaneamente (singenéticas) ou, ainda, as inclusões podem se desenvolver após a cristalização do hospedeiro (epigenéticas).

As principais inclusões observadas nas águas-marinhas são os tubos de crescimento ocos ou preenchidos com fluidos, paralelos ao eixo c do cristal ("efeito chuva"); as gotículas fluidas arrançadas radialmente ("estrelas de neve"); e as inclusões minerais, sobretudo de albita, apatita, muscovita, turmalina, quartzo, ilmenita, columbita e monazita.

## 6 CONTEXTO GEOLÓGICO

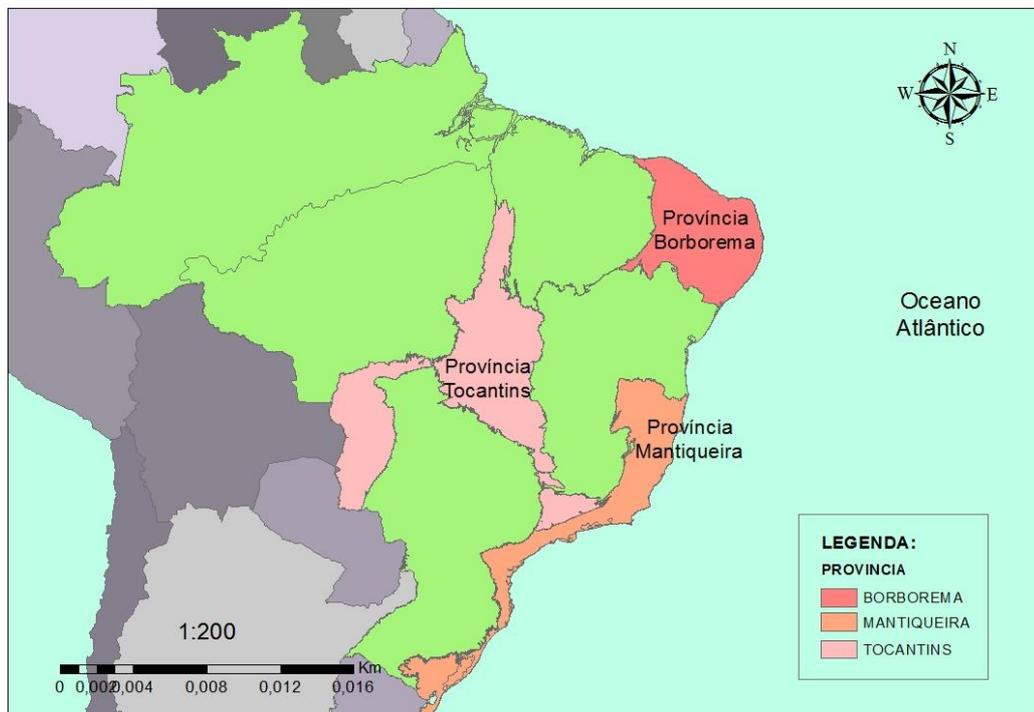
### 6.1 Contexto Geológico Regional

O pegmatito Mendonça onde ocorrem os Berilos, cuja caracterização é apresentada neste trabalho, encontra-se inserido na porção setentrional da **Província Borborema (PB)** de Almeida *et al.* (1981), mais especificamente no Domínio Ceará Central.

Com base na localização geográfica, as regiões pegmatíticas do Brasil (Paiva, 1946) (Figura 23) foram divididas em:

1. Província meridional – Engloba áreas de Paranapiacaba e alto do vale do Rio Parnaíba (São Paulo);
2. Província Oriental – Abrange áreas da região leste de Minas Gerais e sul do Estado da Bahia, representa a maior província pegmatítica brasileira;
3. Província Borborema – Abrange os Estados do Rio Grande do Norte, Paraíba, Pernambuco (Sub-Província Oriental) e Ceará (Sub-Província Ocidental).

Figura 23 – Províncias Brasileiras.

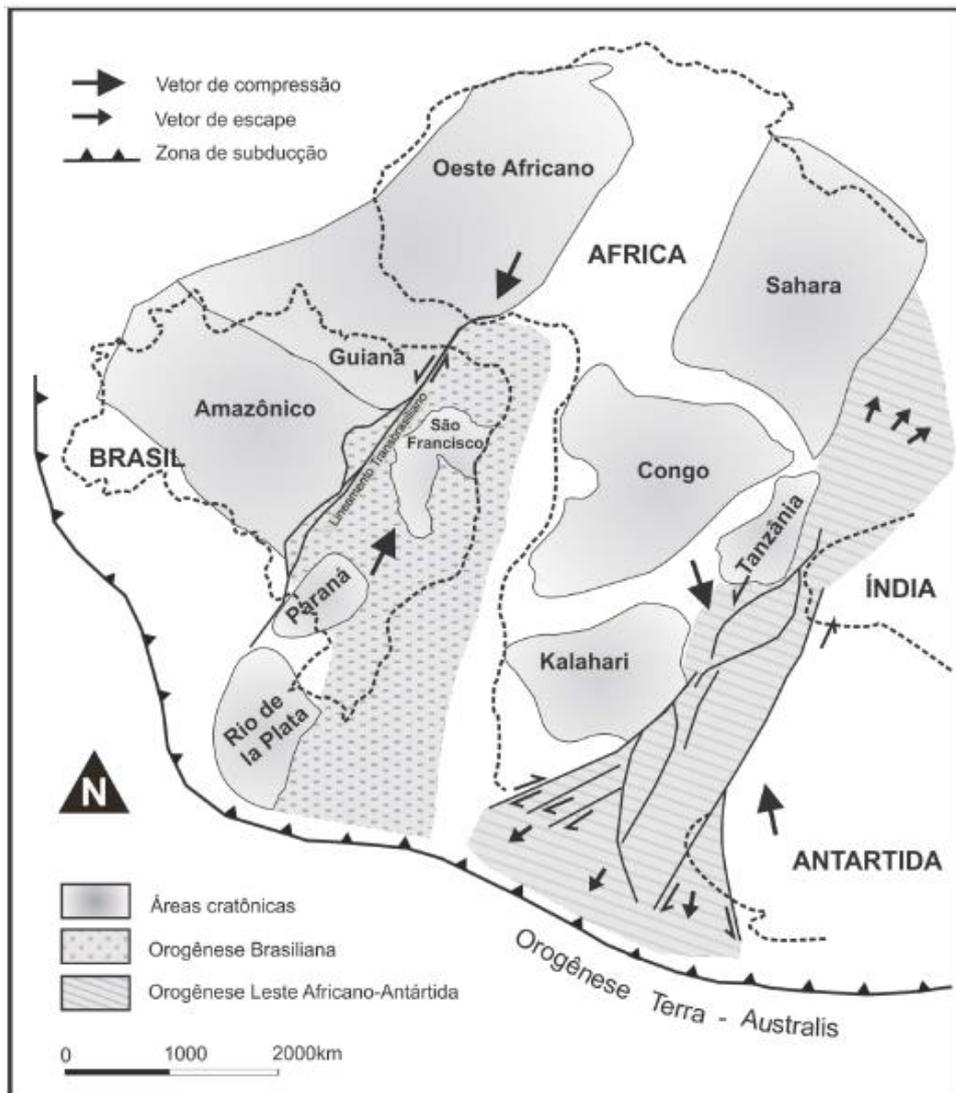


Fonte: Elaborada pela autora, segundo a classificação de (Paiva, 1946).

### 6.1.1 A Província Borborema

A Província Borborema é uma unidade geotectônica brasileira, cuja evolução está relacionada à convergência e aglutinação dos crátons Amazônico, Oeste-Africano e São Francisco-Congo, durante a formação da porção ocidental de Gondwana, por volta de 600 Ma, na intitulada colagem brasileira (Brito Neves & Cordani, 1991); (Trompette, 1994); (Castaing, *et al.*, 1994) (Figura 24). A colisão inicial frontal (~610 Ma) resultou em espessamento crustal por empilhamento de *nappes*, similar em vários aspectos à tectônica descrita na Cadeia Himalaia (Caby & Arthaud, 1986). Em torno de 590 Ma, o regime frontal mudou para colisão oblíqua, caracterizada pelo desenvolvimento de zonas de cisalhamento transcorrentes de escala continental.

Figura 24 – Os maiores cinturões orogênicos do Gondwana oeste há 650 Ma.



Fonte: Modificado de (Teixeira, *et al.*, 2010).

A Província Borborema foi recortada tardiamente por duas megatranscorrências destras (lineamentos Patos e Pernambuco), de direção E-W, que dividem-na em três sub-províncias: Borborema Setentrional, Zona Transversal e Borborema Meridional. De leste para oeste, a Sub- Província Borborema Setentrional pode ser subdividida em quatro domínios separados por megazonas de cisalhamento dúctil: Domínio Rio Grande do Norte, Domínio Orós-Juaribe, Domínio Ceará Central e Domínio Médio Coreaú (Arthaud, *et al.*, 1998).

### **6.1.2 Domínio Ceará Central (DCC)**

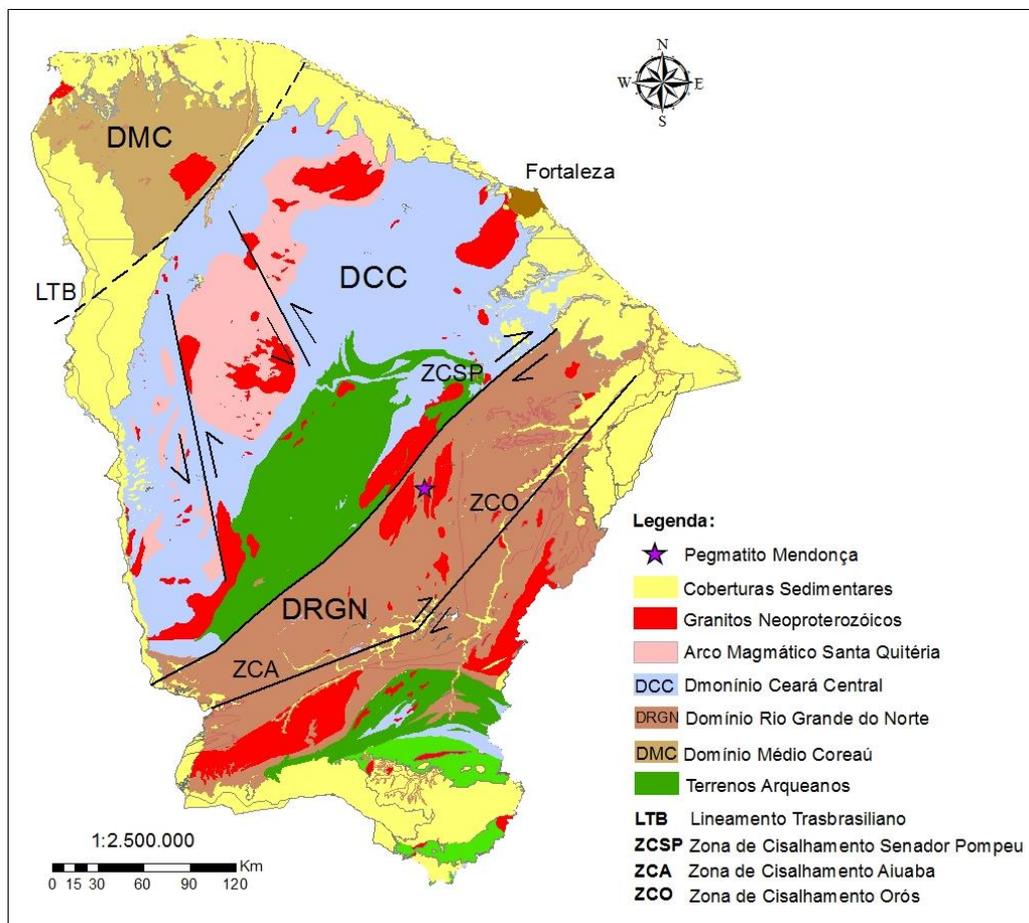
O Domínio Ceará Central (DCC) possui aproximadamente 80.000 Km<sup>2</sup> de extensão, sendo considerada a mais ampla unidade geotectônica da porção setentrional da Província Borborema e abrange quase todo o território do Estado do Ceará. É delimitado a NW pela zona de cisalhamento Sobral-Pedro II (Lineamento Transbrasiliano) e a SE pela zona de cisalhamento Senador Pompeu (ZCSP) (Figura 25).

Segundo Fetter *et al.*, (2000), o Domínio Ceará Central é dividido em quatro unidades geotectônicas: i) embasamento Arqueano, representado por ortognaisses, gnaisses, granodioritos e tonalitos; ii) terrenos acrescionários do Paleoproterozóico, constituídos em grande parte por rochas metassedimentares, com quartzitos basais seguidos de xistos, orto e paragnaisses e carbonatos; iii) coberturas Neoproterozóicas, que segundo (Jardim de Sá & Fowler, 1981) são um pacote de rochas psamítico-pelítico-carbonáticas organizadas em diferentes arranjos lito-estratigráficos, interpretadas e descritas como coberturas do tipo plataforma continental e; iv) complexo Tamboril-Santa Quitéria, incluindo neste o recém definido Arco Magmático de Santa Quitéria (Fetter, *et al.*, 2003), que é constituído por rochas graníticas migmatizadas, com composição tonalítica e granodiorítica migmatizadas, situado a leste da zona de cisalhamento Sobral-Pedro II e recobrando quase 20% da área do Domínio Ceará Central.

O último evento colisional que afetou estes terrenos foi a orogenia Brasileira/Pan-Africana, com idade de 630-530 Ma, que fez as rochas do DCC serem intensamente deformadas, metamorfizadas e intrudidas, com volumes abundantes de granitóides sin e pós-colisionais (Arthaud, 2005). O metamorfismo regional atingiu as condições no grau superior do Fácies Anfibolito, na zona da silimanita, com fusão parcial e migmatização.

No quadro evolutivo do Domínio Ceará Central, entre o Neoproterozóico e o Paleozóico, houve alojamento de vários corpos pegmatíticos, onde alguns desenvolveram importantes mineralizações econômicas (Marques Jr., *et al.*, 1988); (Marques Jr. & Nogueira Neto, 1992).

Figura 25 – Limites do Domínio Ceará Central; a oeste (ZSC) Zona de Cisalhamento Sobral Pedro II (Lineamento Trasbraziliano) e a leste (ZSCP) Zona de Cisalhamento Senador Pompeu.



Fonte: Elaborado pela autora, modificado de (Cavalcante, et al., 2003).

### 6.1.3 Sub-Províncias Pegmatíticas

A Sub-Província Ocidental, de Paiva (1946), que abrange o Estado do Ceará, compreende seis distritos pegmatíticos: Solonópole-Quixeramobim/Banabuiú, Cristais-Russas, Itapiúna, Icó-Iracema, Parambu e Pentecoste. Os pegmatitos dessa sub-província são de composição granítica e ocorrem encaixados em gnaisses, migmatitos e granitos, geralmente são menores e possuem menos minerais de valor econômico quando comparados aos pegmatitos da Sub-província Oriental.

(Souza, 1985) divide a Sub-Província Pegmatítica do Ceará em dois grandes distritos: i- Distrito de Solonópole-Quixeramobim/Banabuiú, englobando os municípios de Jaguaribe, Solonópole, Banabuiú, Quixeramobim, Quixadá e Milhã; e ii- Distrito de Cristais-Russas, englobando os pegmatitos de Cascavel, Aracoiaba, Cristais, Russas e Morada Nova.

Além destes, existem distritos menores, pouco conhecidos cujos estudos de caráter geológico são inexistentes ou pouco expressivos, tais como os distritos de Parambu, Icó e Itapiúna.

O Distrito Pegmatítico de Solonópole-Banabuiú **DPSB** corresponde ao distrito com maior concentração em pegmatitos de mineralizações econômicas. O conjunto das associações minerais registradas neste distrito permite fazer um zoneamento metalogenético segundo a direção norte-sul (Marques Jr., 1992), da seguinte maneira: os pegmatitos da região de Jaguaribe, a sul do DPSB, são mineralizados em cassiterita e tantalita/columbita; na região de Solonópole, porção sul e central do DPSB, os pegmatitos são lítio-berilo-tanalíferos e lítio-berilo-estaníferos; em Quixeramobim a centro-oeste, os corpos são mais berilíferos e correspondem a grandes produtores de pedras coradas, principalmente, água-marinha e turmalina, por fim, em Banabuiú a norte, são mineralizados em berilos industriais e turmalinas gemológicas.

(Lima, *et al.*, 2009), estabeleceram as idades de alojamento dos pegmatitos por isócrona Rb/Sr, em torno de  $506 \pm 6.1$  Ma, e através de K/Ar em muscovitas em torno de  $529 \pm 12$  Ma.

## 6.2 Contexto Geológico Local

Segundo Marques Júnior (1992), as unidades litoestratigráficas que afloram no Campo Pegmatítico de Berilândia (CPB), enquadram-se em sequências do Proterozóico, Paleozóico e Cenozóico. São representadas em sua maioria por rochas metamórficas, resultantes de metamorfismo regional de alto grau, onde algumas porções foram submetidas a um reaquecimento tardio.

As zonas de cisalhamento de Senador Pompeu e Orós limitam tal distrito, exercendo uma forte influência na estruturação regional, deformando não só as rochas do embasamento (“terrenos paleoproterozóicos”), como também os batólitos graníticos de Banabuiú e Senador Pompeu (Arthaud *et al.*, 1988; Marques Jr, *et al.*, 1988; Marques Jr, 1992; Marques Jr & Nogueira Neto, 1992) e imprimiram, ainda, orientação preferencial N10 a 20E à colocação dos corpos pegmatíticos (Marques Jr., 1992).

Os pegmatitos do DPSB exibem nítidas relações de intrusão nos xistos, orto e paragneisses, migmatitos e granitos, em todo segmento crustal que compõe o Domínio Ceará Central (DCC). São mais frequentemente distribuídos nos xistos e gnaisses/migmatitos do embasamento do que nos granitos. O contato dos pegmatitos com as rochas encaixantes se dá de forma brusca ou gradacional e ocorre concordante ou subconcordante com a foliação regional da área.

### 6.2.1 Pegmatito Mendonça

O pegmatito Mendonça encontra-se encaixado em paragneisses do embasamento gnáissico paleoproterozóico, e é classificado como um pegmatito do tipo misto entre os tipos homogêneo e heterogêneo, exibindo um zoneamento incipiente, irregular e incompleto, onde as zonas são observadas por associação com paragêneses minerais e diferenças texturais, pois não apresenta zonas concêntricas em relação a um núcleo. É do tipo complexo, apresentando corpos de substituição (bolsões) de minerais com cristais bem desenvolvidos.

A mineralogia essencial do pegmatito Mendonça é composta por feldspatos, quartzo e micas, ocorrendo como minerais acessórios, berilo, turmalina preta e columbita-tantalita. A textura é preferencialmente aplítica, com cristais bem desenvolvidos.

Os paragneisses encontram-se bastante alterados, podendo-se pensar, numa primeira observação tratar-se de xistos. É possível visualizar nesses paragneisses, porções dobradas e lentes de anfíbolitos englobadas pelo mesmo.

Observam-se porções do embasamento que foram englobadas e "arrastadas" pela ascensão do pegmatito (Figura 26), além de lentes de anfíbolito encaixadas em algumas porções desse embasamento como pode ser observado nas Figuras 26 e 27a a seguir.

Em relação à estrutura interna do pegmatito, observam-se as seguintes associações minerais e padrões texturais, que nos leva às associá-las com as seguintes zonas:

Na Zona I (marginal, de borda ou de contato), o contato entre o pegmatito e a rocha encaixante é brusco. Observa-se textura aplítica, constituída predominantemente por feldspato (plagioclásio/microclina), quartzo e placas de muscovita em "livro" paralelas à parede da rocha encaixante, além de cristais de turmalina preta bem desenvolvidos, da ordem de até 15 cm de largura, onde essa turmalinização encontra-se bastante alterada (Figura 27b).

Na Zona II (mural ou de parede) observou-se intercrescimento gráfico (Figura 28) entre feldspato (microclina) e quartzo, apresentando-se em canalículos sinuosos em forma de desenhos cuneiformes.

A maioria dos pegmatitos não apresenta zona intermediária (Zona III), sendo estas observadas por suas variedades mineralógicas e, ocasionalmente, por cristais gigantes formando bolsões/*pockets*, resultado de corpos de substituição (berilo, quartzo rosa, muscovita), como é observado no pegmatito Mendonça. Nesta zona, os minerais de urânio, tório, lítio, cério, nióbio, tântalo e metais de terras raras costumam acumular-se.

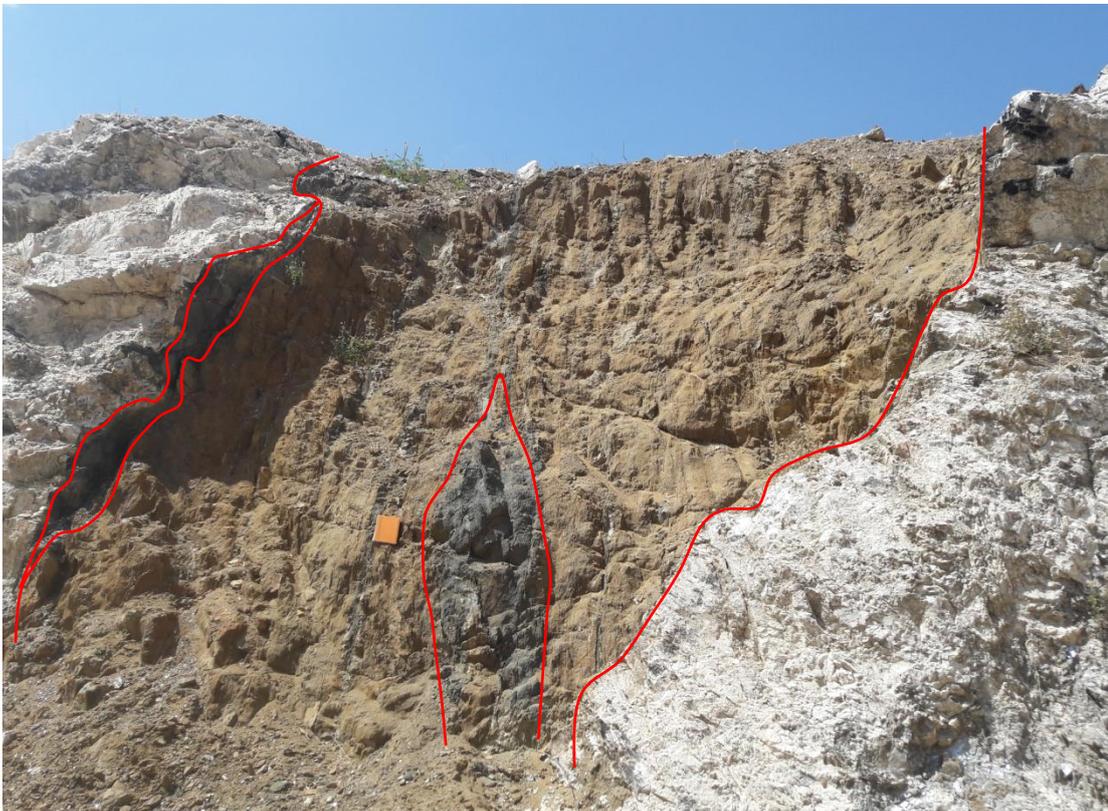
Os seguintes corpos de substituição mineral, com cristais bem desenvolvidos, ocorrem no pegmatito Mendonça, provável resultado de atividade de fluidos hidrotermais tardi-magmáticos:

1) Bolsão de muscovita com presença de albita, cuja ordem de grandeza é de aproximadamente 1,2m. O feldspato potássico ocorre circundando esses bolsões de muscovita com albita (Figura 29a).

2) Bolsão compostos por quartzo rosa, circundado por feldspato potássico com muscovita, cuja dimensão é da ordem de até 2m de altura (Figura 29b).

3) Bolsão de berilo de qualidade industrial, ocorrendo em menor quantidade o berilo de qualidade gema dispersos como núcleos nos cristais de berilo industrial (Figura 30). O bolsão chega a atingir ~1,6 m de altura.

Figura 26 – Contato do pegmatito com o embasamento e lente de anfibolito englobada pelo embasamento.



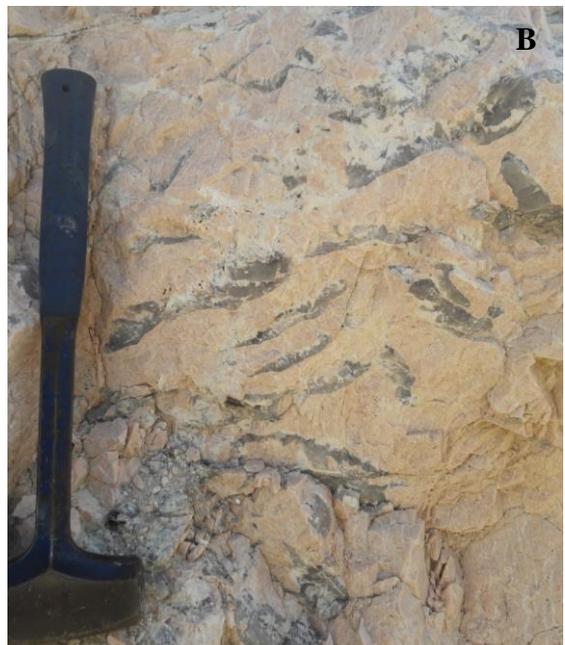
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 27 – a) Fragmentos angulosos do embasamento no pegmatito; b) Concentração de turmalina preta e biotita no contato entre o pegmatito e o embasamento.



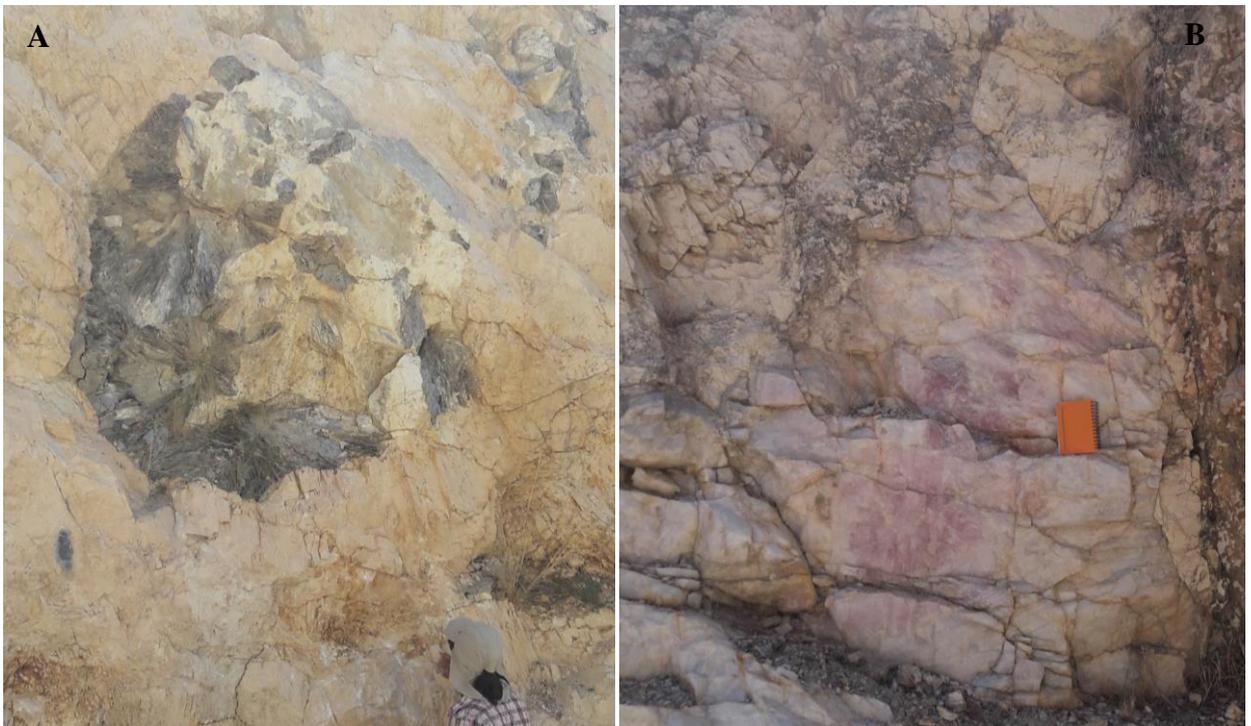
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 28 – Textura Gráfica na zona de parede/mural do pegmatito Mendonça.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 29 – a) Bolsão de muscovita com presença de albita; b) Bolsão de quartzo rosa, circundado por feldspato potássico com muscovita.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 30 – Bolsão de berilo industrial esverdeado mostrando núcleo mais azulado de água-marinha.



Fonte: Elaborada pela autora.

O pegmatito Mendonça é explorado para a obtenção de minerais industriais (feldspato, caulim, mica e quartzo), principalmente feldspato para produção de porcelanatos. O berilo é um sub-produto da atividade extrativa deste pegmatito, como costuma ocorrer nos pegmatitos de um modo geral. A lavra do pegmatito Mendonça é realizada a céu aberto.

#### 6.2.1.1 O Berilo do pegmatito Mendonça

No pegmatito Mendonça, o berilo ocorre formando bolsões (Figura 31a e b). Frequentemente, os cristais de berilo apresentam, bordejando suas faces, presença de turmalina preta (Figura 32a), muscovita, quartzo e feldspato.

Quanto à sua dimensão, foram observados cristais hexagonais (Figura 31a e b) de berilo chegando a apresentar ~25cm paralelo ao eixo *c* e ~20 cm perpendicular ao eixo *c*.

Os berilos de qualidade gema, o berilo verde e a água-marinha, ocorrem como núcleos ou porções dispersos no berilo industrial e apresentam-se com coloração esverdeada a azulada (Figura 33a), límpidos, translúcidos com porções mais transparentes, de brilho intenso, vítreo (Figura 33b). O berilo verde apresenta porções bastante fraturadas, encontra-se por vezes alterado e com porções oxidadas, sendo possível observar uma grande quantidade de inclusões, mesmo a olho nu. A água-marinha também é bastante fraturada.

Figura 31 – a e b) Cristais hexagonais de berilo, que ocorrem formando bolsões chegando a apresentar ~25cm paralelo ao eixo *C* e ~20 cm paralelo ao eixo *a*.



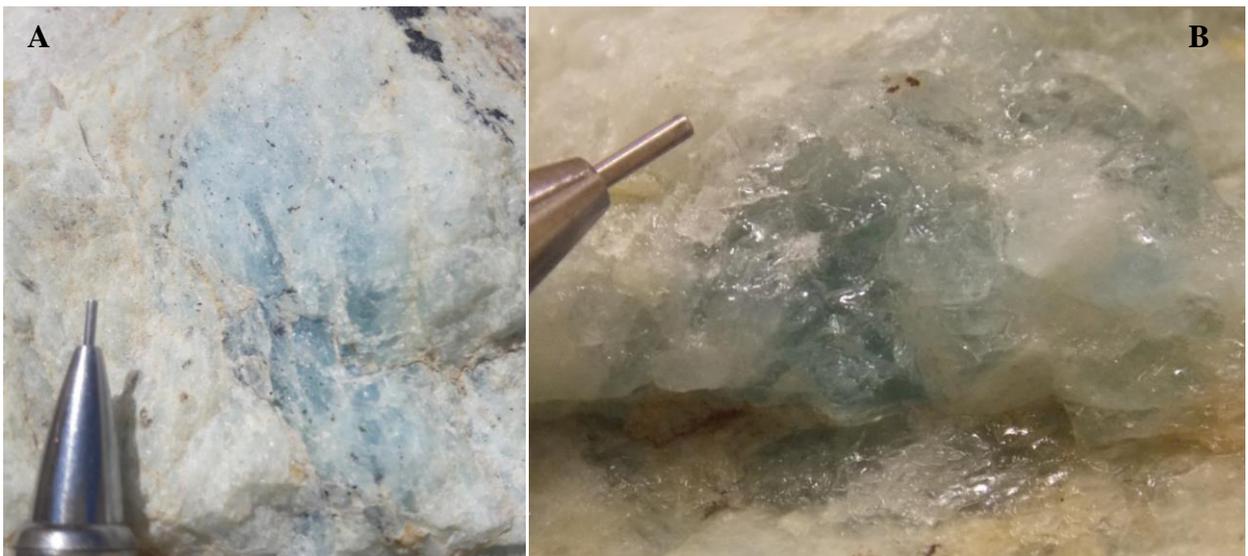
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 32 – a) Cristal de berilo apresentando turmalina preta bordejando suas faces; b) cristal hexagonal de berilo, euédrico, de coloração variando de esverdeado a azulado.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 33 – a) e b) Berilos de coloração azulada, variedade água-marinha.



Fonte: Elaborada pela autora.

Segundo (Gandini, 1999), os cristais de berilo azulado são os primeiros a se cristalizar, apresentando teores relativamente altos em ferro, sendo, contudo mais empobrecidos em álcalis. Numa sequência progressiva, com o enriquecimento em álcalis e elementos raros, juntamente com o aumento do fracionamento, o berilo adquire um cor mais esverdeada, rosada ou amarelada, com teores mais baixos em ferro e mais alto teor em álcalis e impurezas. Essa correlação entre a cor do berilo e seus teores em ferro e álcalis foi observada nos berilos do pegmatito Mendonça, conforme será demonstrado mais adiante no capítulo de resultados.

## 7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 7.1 Características físicas

O berilo industrial oriundo do pegmatito Mendonça apresenta matiz verde a verde leitoso e é geralmente opaco. Os cristais possuem um aspecto prismático hexagonal, são bem desenvolvidos, geralmente euédricos, exibem estrias verticais, de clivagem basal imperfeita, alta dureza ( $\sim 7,5$  na escala Mohs) e massa específica  $\sim 2,71 \text{ g/cm}^3$ , variável com a proporção de álcalis. Dispersos nesse berilo industrial ocorrem núcleos de água-marinha.

### 7.2 Índice de Refração e Birrefringência

Foram realizadas leituras de índice de refração em 15 amostras de berilo, onde em cada amostra foram realizadas quatro leituras em uma mesma superfície, nos ângulos de  $0^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $90^\circ$  e  $135^\circ$  respectivamente.

Para berilos, os valores do índice de refração e birrefringência tabelados são: para o raio ordinário ( $N_o$ ) de 1,567 a 1,615; para o raio extraordinário ( $N_e$ ) 1,561 a 1,608; e birrefringência variando entre 0,004 e 0,017 (Lazzarelli, 2002).

Os dados obtidos para os berilos analisados foram:  $N_o$  (1,578 a 1,580),  $N_e$  (1,582 a 1,586) e birrefringência (0,003 a 0,007), conforme pode ser observado na Tabela 11. Estes valores estão de acordo com os valores tabelados.

Tabela 11 – Leituras de índices de refração e cálculo das birrefringências das amostras de berilo analisadas.

Amostra	Ângulos	No	Ne	Birrefringência (Ne-No)	Amostra	Ângulos	No	Ne	Birrefringência (Ne-No)
N50 C	0°	1,578	1,584	0,006	N54 B	0°	1,580	1,584	0,004
	45°	1,579	1,584			45°	1,580	1,584	
	90°	1,579	1,584			90°	1,578	1,584	
	135°	1,578	1,584			135°	1,580	1,584	
N50 A	0°	1,579	1,585	0,006	N54 C	0°	1,578	1,583	0,005
	45°	1,579	1,585			45°	1,578	1,583	
	90°	1,578	1,585			90°	1,578	1,583	
	135°	1,579	1,585			135°	1,578	1,583	
N50 B	0°	1,579	1,585	0,006	N55	0°	1,580	1,586	0,006
	45°	1,579	1,585			45°	1,579	1,586	
	90°	1,579	1,585			90°	1,580	1,586	
	135°	1,579	1,585			135°	1,579	1,586	
N51 A	0°	1,578	1,582	0,003	N56	0°	1,578	1,582	0,003
	45°	1,580	1,582			45°	1,580	1,582	
	90°	1,580	1,582			90°	1,580	1,582	
	135°	1,580	1,582			135°	1,579	1,582	
N51 B	0°	1,578	1,582	0,003	N57 A	0°	1,579	1,582	0,002
	45°	1,580	1,582			45°	1,579	1,582	
	90°	1,580	1,582			90°	1,580	1,582	
	135°	1,580	1,582			135°	1,580	1,582	
N53 A	0°	1,580	1,583	0,003	N57 B	0°	1,579	1,584	0,004
	45°	1,580	1,583			45°	1,579	1,584	
	90°	1,578	1,583			90°	1,580	1,584	
	135°	1,580	1,583			135°	1,580	1,584	
N53 B	0°	1,581	1,586	0,005	N58	0°	1,581	1,585	0,005
	45°	1,581	1,586			45°	1,581	1,585	
	90°	1,580	1,586			90°	1,580	1,585	
	135°	1,581	1,586			135°	1,580	1,585	
N53 C	0°	1,580	1,585	0,004					
	45°	1,582	1,585						
	90°	1,579	1,585						
	135°	1,582	1,585						

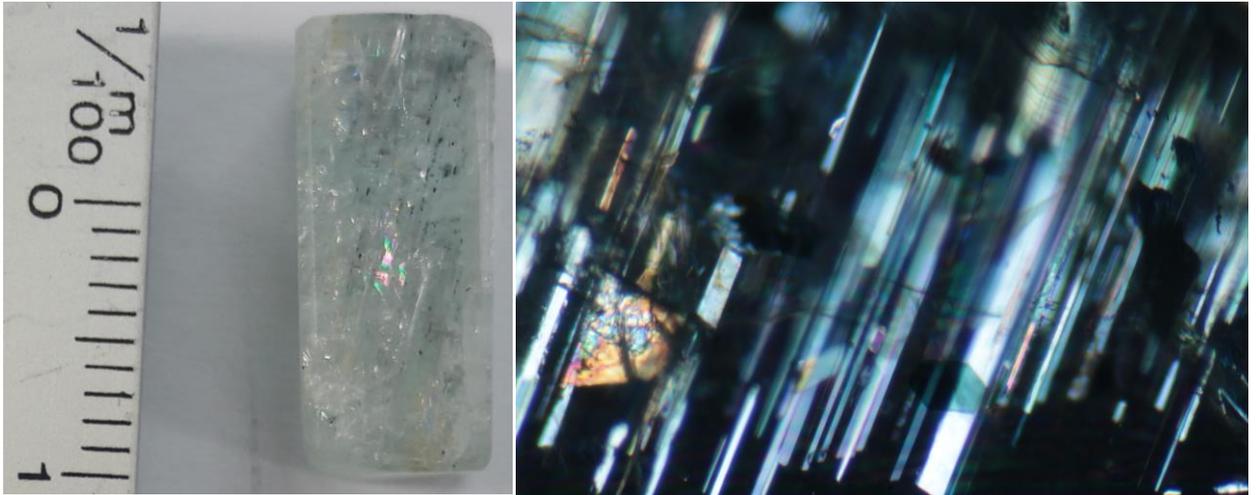
Fonte: Elaborada pela autora.

### 7.3 Microscopia

Embora não fosse o foco do presente trabalho, algumas amostras de berilo que apresentam inclusões que puderam ser observadas a olho nu, foram analisadas com o auxílio de lupa eletrônica, microscópio gemológico binocular e microscópio gemológico de imersão.

Provavelmente trata-se de tubos de crescimento ociosos ou preenchidos com fluidos, e encontram-se paralelos ao eixo *c* do cristal, formando o "efeito chuva" (Figura 34).

Figura 34 – Berilo de qualidade gema, variedade água-marinha. Coloração azulada, com presença de inclusões "efeito chuva".



Fonte: Elaborada pela autora.

#### 7.4 Densidade Relativa

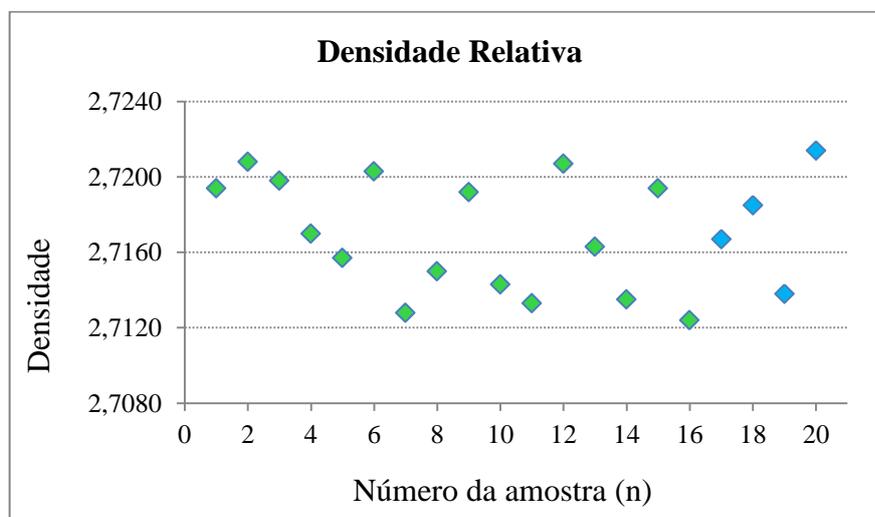
Segundo (Correia Neves *et al.* 1986), o berilo, quando puro, apresenta uma densidade relativa que varia de 2,62 à 2,67, podendo chegar à 2,91 à medida que aumenta o teor de álcalis na composição química do mineral. Os valores de densidade relativa calculados variaram entre 2,712 a 2,720 (Tabela 12) e são compatíveis com os valores tabelados. Os resultados obtidos nos leva à concluir que esse acréscimo na densidade relativa se deve à entrada de álcalis na estrutura das amostras de berilo analisadas.

Tabela 12 – Valores medidos de densidade relativa dos berilos.

	<b>Amostra</b>	<b>Densidade Relativa</b>	<b>Cor</b>
1	N50 A	2,7194	Verde
2	N50 B	2,7208	Verde
3	N50 C	2,7198	Verde
4	N50 E	2,7170	Verde
5	N50 D	2,7157	Verde
6	N50 F	2,7203	Verde
7	N51 A	2,7128	Verde
8	N51 B	2,7150	Verde
9	N53 A	2,7192	Verde
10	N53 B	2,7143	Verde
11	N53 C	2,7133	Verde
12	N54 A	2,7207	Verde
13	N54 B	2,7163	Verde
14	N54 C	2,7135	Verde
15	N54 D	2,7194	Verde
16	N55	2,7124	Azul
17	N56	2,7167	Azul
18	N57 A	2,7185	Azul
19	N57 B	2,7138	Azul
20	N57 C	2,7214	Azul

Fonte: Elaborada pela autora.

Não foi possível observar uma correlação entre a densidade relativa e a cor dos berilos (berilos verdes e águas marinhas), como pode ser observado no Gráfico 1.

Gráfico 1 – Relação das densidades *versus* cor dos berilos.

Fonte: Elaborado pela autora.

## 7.5 Difração de Raios X

Os autores (Bragg & West, 1926) foram os primeiros a determinar os parâmetros axiais para o berilo, com valores de  $a_o = 9,21\text{Å}$  e  $c_o = 9,17\text{Å}$ . Segundo Deer *et al.* (1992), as constantes de cela unitária para o berilo são  $a_o = 9,21\text{Å}$ ,  $c_o = 9,20\text{Å}$ . Para os autores (Aines & Rossman, 1984) e (Auriscchio, et al., 1994), assim como para vários outros, os parâmetros axiais para o berilo são  $a_o = 9,21\text{Å}$ ,  $c_o = 9,19\text{Å}$ , e serão os valores padrões utilizados no presente trabalho.

Autores como (Frank-Kamenetskii & Sosedko, 1958), (Schaller, et al., 1962), (Radeliffe & Campbell, 1966) e (Bakakin, *et al.*, 1970) sugerem que mudanças nos parâmetros axiais ocorrerem quando há substituições em sítios cristalográficos, assim como no posicionamento de íons nos canais. A razão  $c/a$  é normalmente utilizada para indicar o sítio em que as substituições ocorrem, bem como para classificá-los em politipos de acordo com essas substituições.

Alguns autores, como (Deer, et al., 1992) e (Sampaio Filho, *et al.*, 1973), sugerem que o parâmetro  $a_o$  sofre acréscimo com a entrada de outros elementos químicos (Fe, Mn, Mg, dentre outros álcalis) na estrutura do berilo, enquanto  $c_o$  permanece constante.

Os autores, (Bakakin, *et al.*, 1967) e (Gandini, 1999) sugerem que a entrada de álcalis e água na estrutura do berilo resulta em um acréscimo do parâmetro  $c_o$ , enquanto que o valor de  $a_o$  permanece constante ou sofre um acréscimo insignificante.

Bakakin et al., (1967) concluíram que a substituição parcial de Be por Li é acompanhada de um aumento dos parâmetros  $a$  e  $c$ , sendo o aumento de  $c$  maior. Por outro lado, a substituição parcial do Al por Li na estrutura do berilo, mantendo constante o Be, promove um aumento do parâmetro  $a$ . Os mesmos autores chamam atenção para o fato de que, devido ao grande raio iônico do Cs (1,67 Å), esse elemento entraria nos canalículos estruturais como íon neutralizador de carga, causando o aumento da cela unitária na direção do eixo cristalográfico  $a$ .

Mesmo que não seja considerada regra ou se tenha consenso sobre as variações dos parâmetros  $a$  e  $c$ , em função das impurezas químicas presentes na estrutura do berilo de origem pegmatítica, sabe-se que o valor do eixo  $c$  na estrutura do berilo pode variar conforme a quantidade de álcalis presente nos canais estruturais. Sendo assim, conforme o tipo de berilo (se mais ou menos rico em álcalis) maior ou menor será a deformação no eixo  $c$ .

Bakakin *et al.* (1970) e Auriscchio *et al.* (1988, 1994) separam o berilo em 5 politipos: octaédrico [**O** = (Na, Cs, Rb, K)AlMe<sub>2+</sub>Be<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>.nH<sub>2</sub>O e  $c/a$  de 0,991 a 0,996], transição entre o tipo octaédrico e normal (**O-N**), “normal” (**N** = Al<sub>2</sub>Be<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>.nH<sub>2</sub>O e  $c/a$

0,997 – 0,998), transição entre o tipo normal e tetraédrico (**N-T**) e tetraédrico [**T** = (Na, Cs, Rb, K)Al<sub>2</sub>Be<sub>2</sub>LiSi<sub>6</sub>O<sub>18</sub>.nH<sub>2</sub>O e *c/a* de 0,999 a 1,003].

Segundo (Auriscchio, et al., 1988) o berilo "normal" (tipo **N**) é o berilo que apresenta ambas substituições tetraédrica e octaédrica, ou ainda, o berilo sem qualquer tipo de substituição catiônica, se aproximando mais da sua fórmula teórica.

No tipo **T** ocorre substituição parcial do berílio por lítio e, às vezes, por silício, no sítio tetraédrico, o que acarreta a entrada de elementos alcalinos no canal. No tipo **O** ocorre substituição parcial do Al por Fe, Mg, Sc, Mn dentre outros elementos, no sítio octaédrico.

Em comparação aos métodos utilizados de difração de raios-x, pelo método do pó e pelo método de monocristal, pode-se dizer que o método em monocristal é considerado melhor, devido à sua maior precisão nas análises.

### 7.5.1 Difração de Raios-X pelo Método do Pó

Foram realizadas análises de difração de raios-x pelo método do pó em oito amostras de berilo, sendo deste total quatro amostras de berilo verde e quatro amostras de água-marinha (Tabela 13).

Nas amostras de berilo do pegmatito Mendonça, ocorre um acréscimo no eixo *c*, com valores maiores que o ideal, o que convém associar com a quantidade de álcalis presente em sua estrutura. Os valores do eixo *c* encontram-se aumentados tanto para o berilo verde quanto para o berilo azul, sendo esse acréscimo ligeiramente maior para os berilos verdes (Gráfico 2). Nas amostras analisadas, o eixo *a* também sofre um acréscimo, que segundo autores como Deer *et al.* (1992) e Sampaio Filho *et al.* (1973), esse fato implica na entrada de outros elementos químicos (Fe, Mn, Mg, dentre outros álcalis) na estrutura do berilo. Os acréscimos nos valores do eixo *a* são ligeiramente maiores para os berilos azuis, embora seja notado para ambas amostras de berilo, azuis e verdes (Gráfico 3). O eixo *c*, apresenta-se com um acréscimo ligeiramente mais notável do que no eixo *a*.

A partir da razão  $c_0/a_0$ , obtida por meio das análises de difração de raios X pelo método do pó, as quatro amostras de berilo azul (100%) foram classificadas em **N** - tipo normal, enquanto as quatro amostras de berilo verde (100%) foram classificadas em **N-T** transição entre o tipo normal **N** e o tipo tetraédrico **T** (Gráfico 4).

O tipo **N** de berilo é aquele que se aproxima mais da fórmula teórica, não apresentando substituição catiônica, ou apresentando substituições em ambos os sítios tetraédrico e octaédrico, sendo esse o politipo das amostras de berilo azul. No tipo **T** ocorre

substituição parcial do berílio por lítio e, às vezes, por silício, o que acarreta a entrada de elementos alcalinos no canal, como é demonstrado ser o caso das amostras de berilo verde.

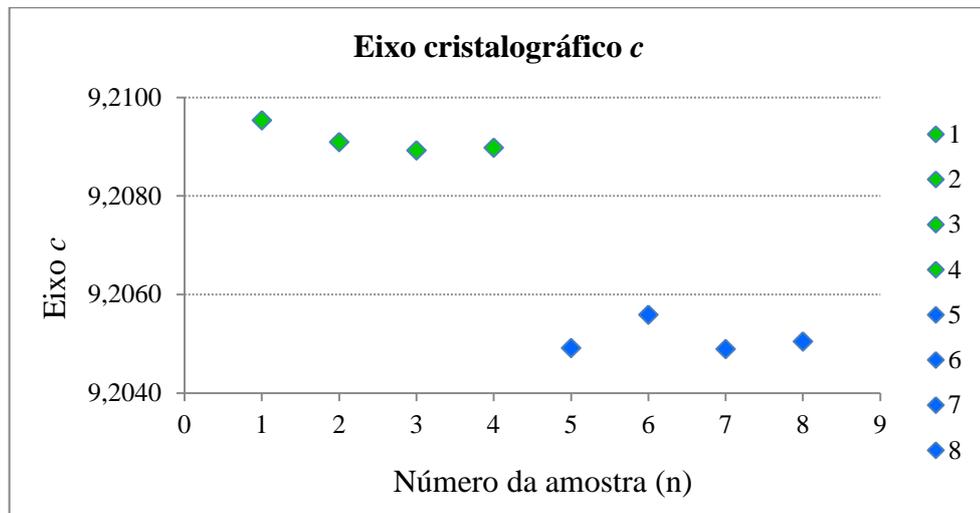
Para as amostras de berilo azul, acredita-se que seu enquadramento no tipo **N** é devido à substituições em ambos os sítios tetraédrico e octaédrico, ao invés de ser um tipo não substituído. Essa conclusão se deve ao fato de ambos os eixos cristalográficos *a* e *c* apresentarem-se aumentados, levando à interpretação de que houve entrada de elementos em sua estrutura cristalina, causando assim deformações na mesma.

Tabela 13 – Dados dos parâmetros de cela unitária e da relação  $c_0/a_0$  das amostras de berilo analisadas do pegmatito Mendonça, obtidos a partir de DRX pelo método do pó.

	<b>Amostra</b>	<b><math>a_0</math> (Å)</b>	<b><math>c_0</math> (Å)</b>	<b><math>c_0/a_0</math></b>	<b>Cor</b>
<b>1</b>	<b>N50</b>	9,2225	9,2095	0,99860	Verde
<b>2</b>	<b>N51</b>	9,2221	9,2091	0,99859	Verde
<b>3</b>	<b>N53</b>	9,2224	9,2089	0,99854	Verde
<b>4</b>	<b>N54</b>	9,2223	9,2090	0,99856	Verde
<b>5</b>	<b>N55</b>	9,2260	9,2049	0,99772	Azul
<b>6</b>	<b>N56</b>	9,2254	9,2056	0,99786	Azul
<b>7</b>	<b>N57</b>	9,2264	9,2049	0,99767	Azul
<b>8</b>	<b>N58</b>	9,2262	9,2050	0,99771	Azul

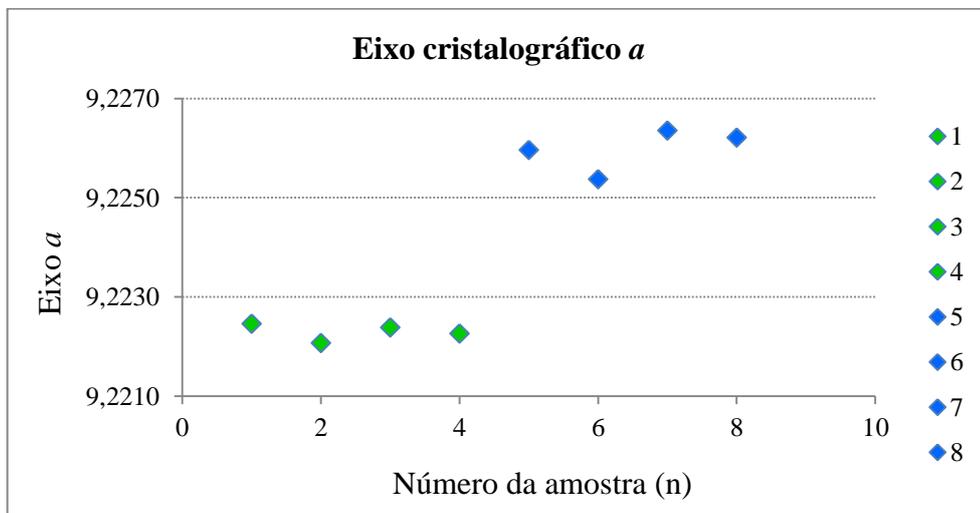
Fonte: Elaborado pela autora.

Gráfico 2 – Relação do Eixo cristalográfico  $c$  versus cor dos berilos, por DRX com método do pó.



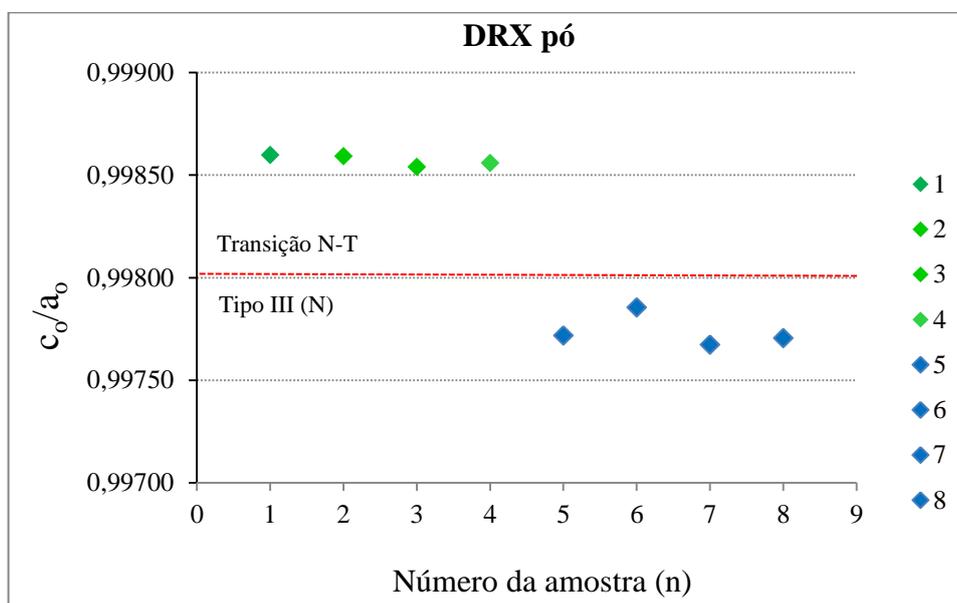
Fonte: Elaborado pela autora.

Gráfico 3 – Relação do Eixo cristalográfico  $a$  versus cor dos berilos, por DRX com método do pó.



Fonte: Elaborado pela autora.

Gráfico 4 – Correlação da razão  $c/a$ , indicando o sítio em que as substituições ocorrem nos berilos, classificando-os em politipos, através de DRX pelo método do pó.



Fonte: Elaborado pela autora.

### 7.5.2 Difração de Raios-X em Monocristal

Na análise de difração de raios-x em monocristal, onze cristais de berilo verde foram analisados, sendo esses cristais representativos de diferentes porções em duas amostras distintas, conforme pode ser observado na Tabela 14 a seguir.

Tabela 14 – Dados dos parâmetros de cela unitária e da relação  $c_0/a_0$  das amostras de berilo analisadas do pegmatito Mendonça, obtidos a partir de DRX em monocristal.

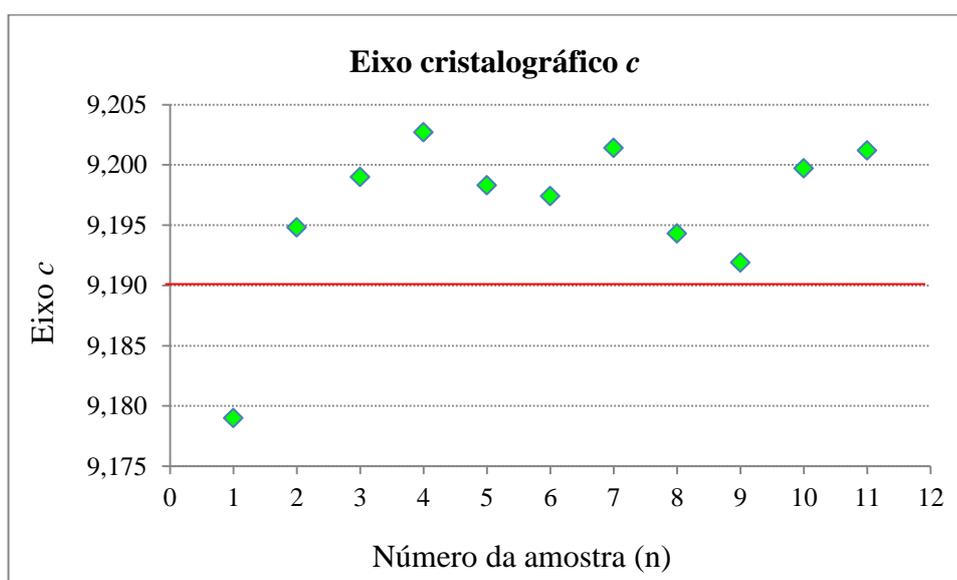
Amostra	$a_0$ (Å)	$c_0$ (Å)	$c_0/a_0$	Cor	
1	N10-1	9,207	9,179	0,9970	verde
2	N10-2	9,228	9,195	0,9964	verde
3	N10-4	9,207	9,199	0,9991	verde
4	N10-5	9,216	9,203	0,9985	verde
5	N10-6	9,213	9,198	0,9985	verde
6	N10-7	9,218	9,197	0,9977	verde
7	N10-8	9,209	9,201	0,9992	verde
8	N10-9	9,216	9,194	0,9976	verde
9	N13-1	9,205	9,192	0,9985	verde
10	N13-2	9,214	9,200	0,9985	verde
11	N13-3	9,211	9,201	0,9989	verde

Fonte: Elaborada pela autora.

Nas amostras de berilo verde analisadas (exceto a amostra 1), ocorre um acréscimo no eixo  $c$ , com valores maiores que o ideal, o que convém associar com a quantidade de álcalis presente em sua estrutura (Gráfico 5). Em relação ao eixo  $a$  (Gráfico 6) nota-se um acréscimo em sete (63,63%) amostras analisadas, implicando na entrada de outros elementos químicos (Fe, Mn, Mg, dentre outros álcalis) na estrutura do berilo. As outras quatro (36,36%) amostras não apresentaram acréscimo no eixo  $a$ , sendo as mesmas, provavelmente não substituídas quanto a esse parâmetro. Ainda em relação ao eixo  $a$ , nota-se que uma das amostras ( $n= 2$ ) apresenta um acréscimo visivelmente maior em relação às outras amostras, podendo esse maior acréscimo ser atribuído à entrada de elemento alcalino de raio iônico maior, como Rb ou Cs, pois segundo (Bakakin, et al., 1967), devido ao grande raio iônico do Cs (1,67 Å), esse elemento entra nos canalículos estruturais como íon neutralizador de carga, causando o aumento da cela unitária na direção do eixo cristalográfico  $a$ .

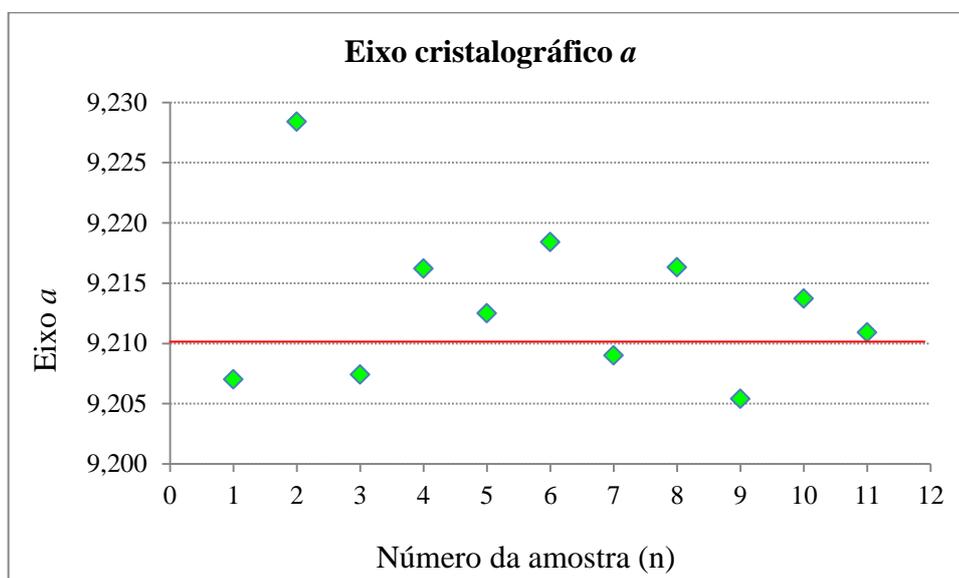
A partir da razão  $c/a_0$ , obtida por meio das análises de difração de raios X em monocristal, das onze amostras (100%) analisadas de berilo verde, duas (18,18%) foram classificadas em transição entre o tipo octaédrico e normal **O-N**, duas (18,18%) foram classificadas em tipo normal **N**, cinco (45,45%) foram classificadas em transição entre o tipo normal e o tipo tetraédrico **N-T**, e duas (18,18%) foram classificadas em tipo tetraédrico **T** (Gráfico 7).

Gráfico 5 – Relação do Eixo cristalográfico  $c$  versus amostras de berilo verde, por DRX em monocristal.



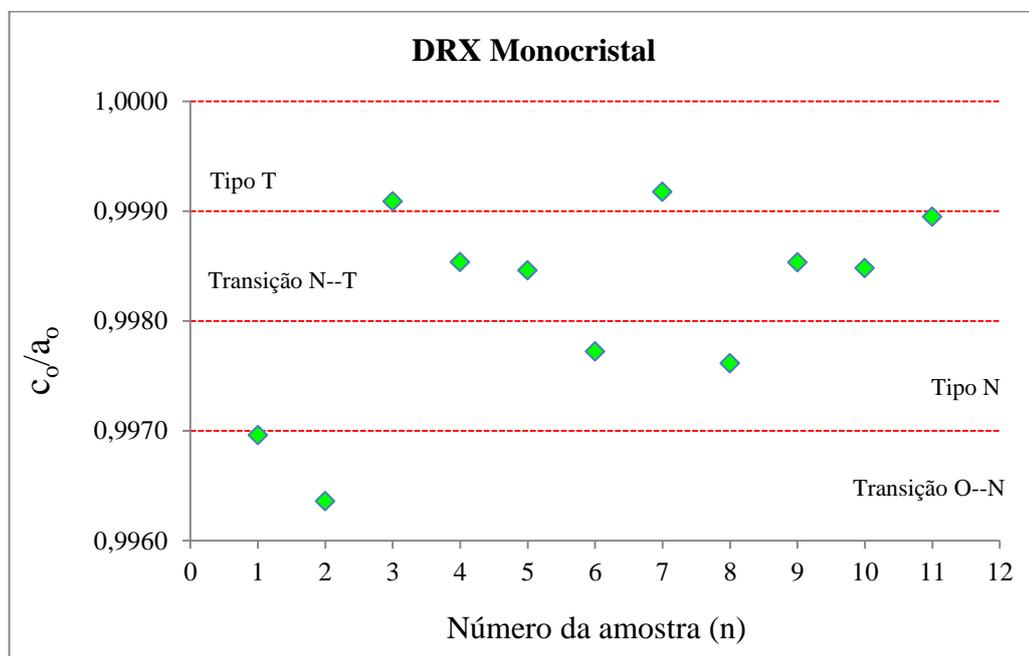
Fonte: Elaborado pela autora.

Gráfico 6 – Relação do Eixo cristalográfico  $a$  versus amostras de berilo verde, por DRX em monocristal.



Fonte: Elaborado pela autora.

Gráfico 7 – Correlação da razão  $c/a$ , indicando o sítio em que as substituições ocorrem nos berilos, classificando-os em politipos, através de DRX em monocristal.

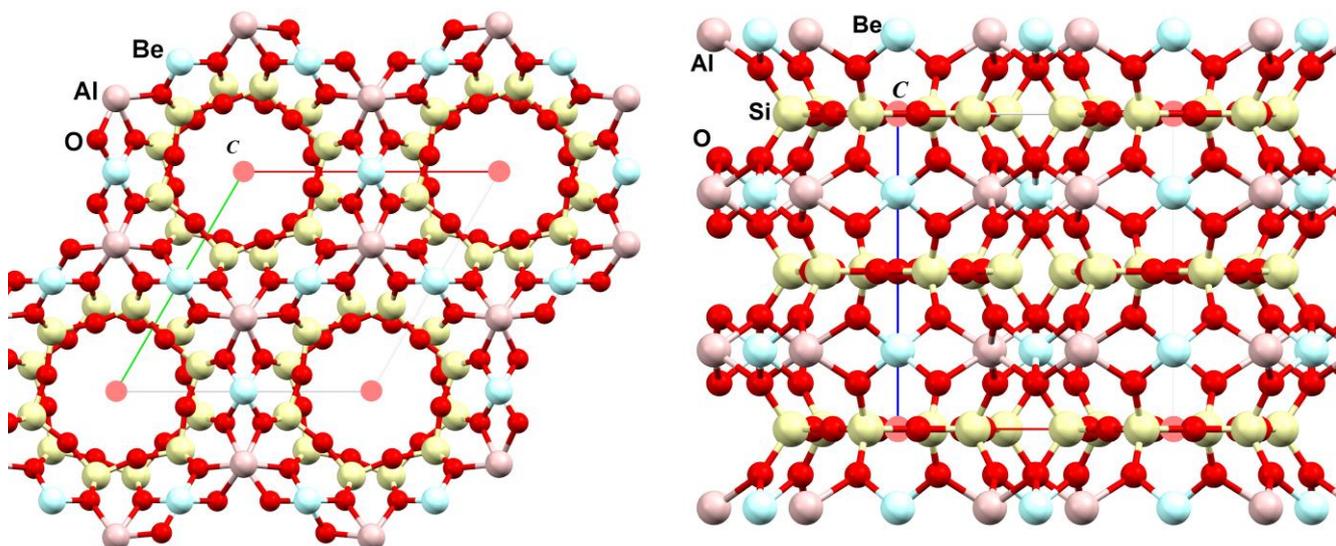


Fonte: Elaborado pela autora.

Através de tratamento de dados obtidos pela análise de difração de raios-x em monocristais, foi possível construir os modelos cristalográficos reais para as amostras de berilo verde analisadas (Figura 35). Os modelos cristalográficos foram gerados no *Software Mercury*.

Na estrutura obtida para as amostras de berilo verde, têm-se os anéis hexagonais formados por seis tetraedros de Si-O, onde esses anéis são ligados e reticulados por átomos de  $\text{Al}^{3+}$  em coordenação octaédrica e por átomos de  $\text{Be}^{2+}$  em coordenação tetraédrica, conforme pode ser observado na figura 35, na projeção do plano basal (a). Esses anéis hexagonais são reticulados formando canais ao longo do eixo  $c$ , conforme a projeção lateral (b).

Figura 35 – Estrutura do berilo analisado, obtida a partir de dados refinados de DRX pelo método de monocristal, utilizando o *Software Mercury*. A) Projeção do plano basal; B) Projeção do plano lateral.



Fonte: Elaborada pela autora., através do *Software Mercury*.

Outros dados foram obtidos, ainda, a partir das análises realizadas em amostras de berilo verde a partir da difração de raios-x em monocristais, onde os mesmos encontram-se sintetizados nas Tabelas 15 e 16 a seguir.

Tabela 15 – Dados obtidos a partir de refinamento de DRX pelo método do monocristal, para amostras de berilo verde.

Amostra	10_01	10_02	10_04	10_05	10_06	10_07	10_08	10_09
<b>Fórmula química</b>	Be <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>19</sub>	Be <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>19</sub>	Be <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>19</sub>	Be <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>19</sub>	Be <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>19</sub>	Be <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>19</sub>	Be <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>19</sub>	Be <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>19</sub>
<b>Peso molecular</b>	553,53	553,53	553,53	553,53	553,53	553,53	553,53	553,53
<b>Tamanho do cristal</b>	0,243 x 0,261 x 0,452	0,298 x 0,444 x 0,593	0,204 x 0,278 x 0,282	0,189 x 0,196 x 0,228	0,108 x 0,140 x 0,143	0,102 x 0,206 x 0,218	0,095 x 0,169 x 0,187	0,156 x 0,158 x 0,219
<b>Sistema cristalino</b>	hexagonal							
<b>Grupo espacial</b>	P 6/m c c							
<b>Dimensões da cela unitária- Eixo a (Å)</b>	9,2070(2)	9,2284(13)	9,2074(2)	9,2162(4)	9,2125(2)	9,2184 (2)	9,2090 (3)	9,2163 (10)
<b>Dimensões da cela unitária- Eixo c (Å)</b>	9,1790(2)	9,1948(17)	9,1990(2)	9,2027(4)	9,1983(2)	9,1974(2)	9,2014 (3)	9,1943(10)
<b>Dimensões da cela unitária- <math>\alpha</math></b>	90	90	90	90	90	90	90	90
<b>Dimensões da cela unitária- <math>\beta</math></b>	90	90	90	90	90	90	90	90
<b>Dimensões da cela unitária- <math>\gamma</math></b>	120	120	120	120	120	120	120	120
<b>Volume da cela unitária (Å<sup>3</sup>)</b>	673,91(3)	677,80 (17)	675,38 (3)	676,94 (1)	676,07(3)	676,87(3)	675,79(4)	676,33(13)
<b>Z</b>	2	2	2	2	2	2	2	2
<b>Densidade (calculada) kg/m<sup>3</sup></b>	2727,9	2712,2	2720	2715,7	2719,2	2716	2720,3	2718,1

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 16 – Dados obtidos a partir de refinamento de DRX pelo método do monocristal, para amostras de berilo verde.

Amostra	13_01	13_02	13_03
<b>Fórmula química</b>	Be <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>19</sub>	Be <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>19</sub>	Be <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>19</sub>
<b>Peso molecular</b>	553,53	553,53	553,53
<b>Tamanho do cristal</b>	0,135 x 0,172 x 0,211	0,039 x 0,082 x 0,131	0,174 x 0,194 x 0,547
<b>Sistema cristalino</b>	hexagonal	hexagonal	hexagonal
<b>Grupo espacial</b>	P 6/m c c	P 6/m c c	P 6/m c c
<b>Dimensões da cela unitária- Eixo a (Å)</b>	9,2054(5)	9,2137(2)	9,2109(2)
<b>Dimensões da cela unitária- Eixo c (Å)</b>	9,1919(5)	9,1997(2)	9,2012(3)
<b>Dimensões da cela unitária- <math>\alpha</math></b>	90	90	90
<b>Dimensões da cela unitária- <math>\beta</math></b>	90	90	90
<b>Dimensões da cela unitária- <math>\gamma</math></b>	120	120	120
<b>Volume da cela unitária (Å<sup>3</sup>)</b>	674,56 (1)	676,35(2)	674,05 (6)
<b>Z</b>	2	2	2
<b>Densidade (calculada) kg/m<sup>3</sup></b>	2725,3	2718,1	2727,3

Fonte: Elaborada pela autora.

Amostras de berilo azul não puderam ser analisadas pela técnica de Difração de Raios-x em monocristal, devido à problemas técnicos ocorridos no laboratório onde as análises estavam sendo realizadas.

## 7.6 Espectroscopia de Absorção Molecular na região do Infravermelho, por Transformada de *Fourier FTIR*

Nas análises realizadas nas amostras de berilo, foram observadas as principais bandas, sendo as mesmas compatíveis com os dados existentes na literatura, caracterizando uma boa reprodutividade das análises realizadas. Os dados foram coletados entre 6.000 e 400 cm<sup>-1</sup> (Gráfico 8), com uma resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. Todos os espectros coletados apresentam a mesma configuração.

Foram analisadas 14 amostras de berilo, sendo 6 de coloração azul e 8 de coloração verde, conforme pode ser observado na Tabela 17 a seguir.

Tabela 17 – Identificação das amostras de berilo analisadas por espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho.

Amostra	Cor	Amostra	Cor
N02	Azul	N25	Azul
N10	Verde	N26	Verde
N20	Azul	N50	Verde
N21	Verde	N54	Verde
N22	Verde	N56	Azul
N23	Verde	N57	Azul
N24	Verde	N58	Azul

Fonte: Elaborada pela autora.

Os espectros no infravermelho para as amostras analisadas apresentam três regiões de picos bem definidos:  $\sim 3700$  a  $3600\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1600$  a  $2400\text{ cm}^{-1}$  e abaixo de  $1400\text{ cm}^{-1}$  (Gráfico 8). As vibrações moleculares relacionadas aos silicatos ocorrem neste espectro de  $400$  até aproximadamente  $1400\text{ cm}^{-1}$ .

Dois tipos de arranjos possíveis das moléculas de água nos canais estruturais dos berilos foram identificados por espectroscopia de absorção no infravermelho, e são amplamente aceitos: o tipo I, que representa as vibrações de direção do vetor H-H paralelo ao eixo  $c$  do cristal; e o tipo II com o vetor H-H perpendicular ao eixo  $c$  (Figura 36). A água tipo I está representada pelo pico centrado próximo a  $3696\text{ cm}^{-1}$ , enquanto a água tipo II foi atribuída aos picos centrados próximos a  $1636\text{ cm}^{-1}$  e a  $3592\text{ cm}^{-1}$  e a um pico centrado menos expressivo a aproximadamente  $3661\text{ cm}^{-1}$  presente em algumas amostras, como sugerido por Wood & Nassau (1967 e 1968) (Gráfico 9). O pico em  $5271$  também estaria relacionado à água do tipo I (Makreski & Jovanovski, 2009).

Wood & Nassau (1967 e 1968) e Aurisicchio *et al.* (1994) verificaram que  $\text{H}_2\text{O}$  tipo I ocorre sob a forma de molécula isolada e a  $\text{H}_2\text{O}$  tipo II está associada a elementos alcalinos sendo, portanto, um indicativo indireto de uma alta concentração de íons alcalinos compensadores de carga, como por exemplo,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  etc. Essa presença de álcalis como impureza nos canais, produz uma atração eletrostática que causa a rotação da molécula de água, de tal forma que o íon  $\text{O}^{2-}$  fique ao lado do álcali (Figura 36).

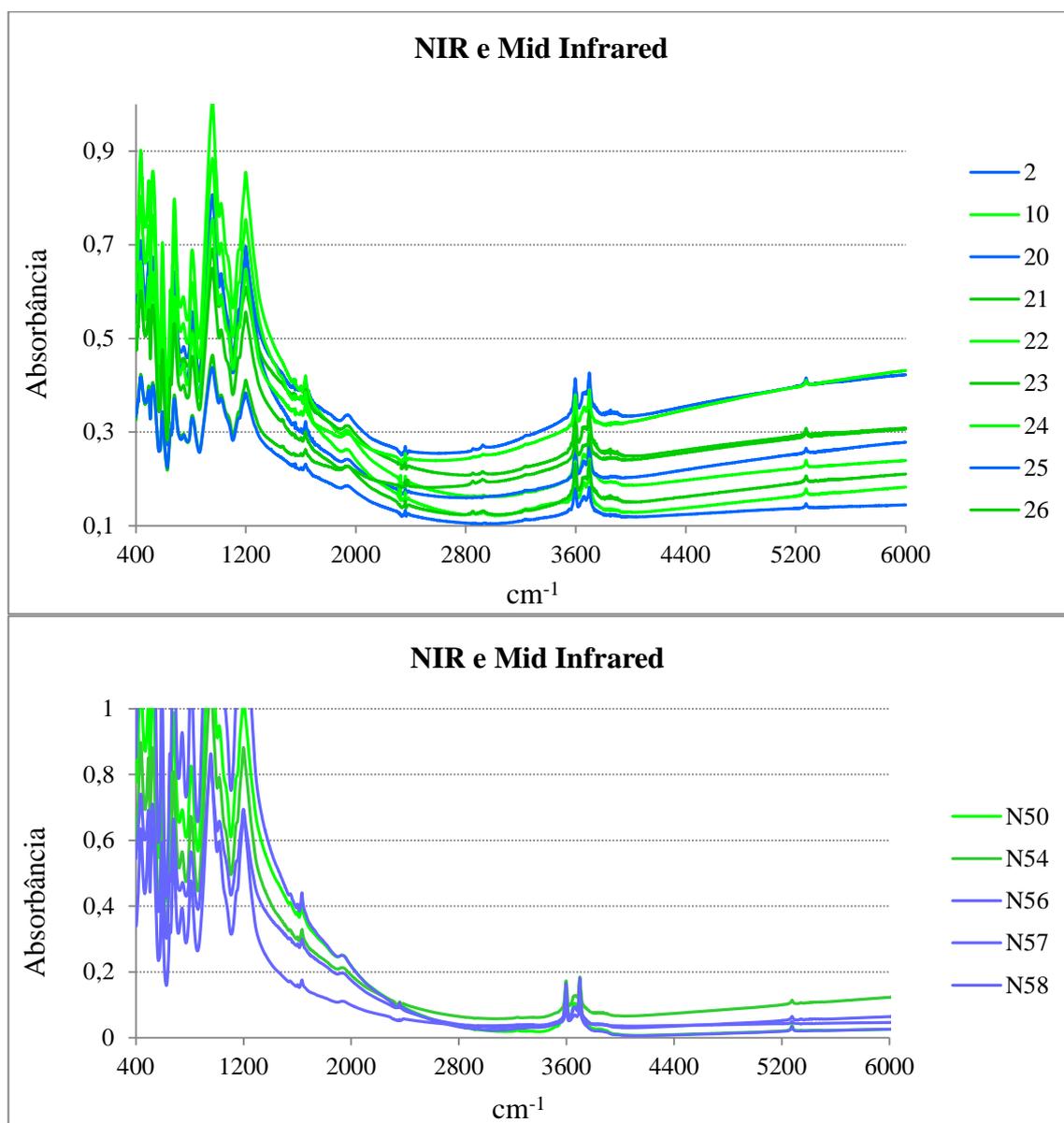
Um terceiro tipo de água (tipo III) foi proposto por (Mashkovtsev & Lebedev, 1992). A água tipo III é associada a cátions alcalinos pesados preenchendo o canal, e as moléculas do eixo H-H são orientadas paralelas ao eixo  $c$  do berilo, assim como a água tipo I, contudo, os cátions alcalinos são situados a uma maior distância das moléculas de água,

produzindo bandas ativas na região espectral do infravermelho, que podem ser facilmente distinguidos a 3704 e 1604  $\text{cm}^{-1}$ .

Alguns autores determinaram que a molécula de água tipo III difere de forma insignificante em relação aos números de onda de água tipo I, enquanto seus eixos de simetria são idênticos. Pode-se sugerir que a pequena perturbação experimentada pelas moléculas de água tipo III é determinada pelos íons alcalinos situados a distâncias significativamente maiores do que no caso da molécula de água tipo II, levando à existência de mais uma forma de água associada aos íons alcalinos.

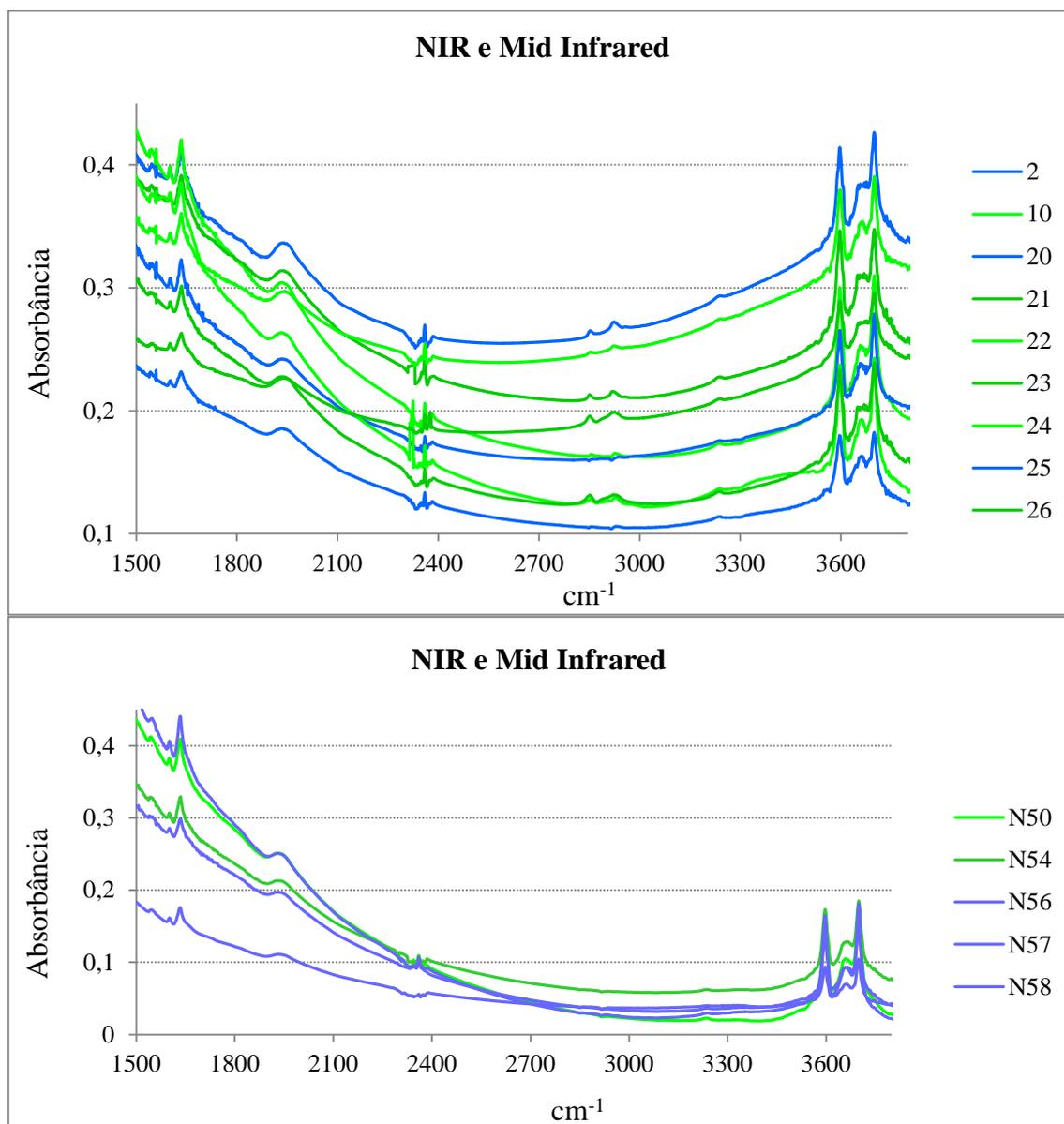
Um pico centrado em aproximadamente 1604  $\text{cm}^{-1}$  foi detectado nas análises de FTIR, podendo este ser atribuído à água do tipo III, como definido por (Mashkovtsev & Lebedev, 1992).

Gráfico 8 – Região 6.000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  do espectro de absorção no infravermelho das amostras de berilo analisadas.



Fonte: Elaborado pela autora.

Gráfico 9 – Região 3.800 a 1.500  $\text{cm}^{-1}$  do espectro de absorção no infravermelho apresentando absorções características dos componentes fluidos  $\text{H}_2\text{O}$  tipos I, II e III e  $\text{CO}_2$  presentes na estrutura dos berilos analisados.



Fonte: Elaborado pela autora.

Embora a região 1.400 a 450 $\text{cm}^{-1}$  do espectro de absorção no infravermelho apresenta absorções características dos grupos Si–O–Si e Si–O–Al (Gráfico 7) (Gervais, *et al.*, 1972), (Moenke, 1974), (Hofmeister, *et al.*, 1987), (Manier-Glavinaz, *et al.*, 1989b), Aurisicchio *et al.* 1988, 1994), Viana (2002) e Viana *et al.* (2002b) observaram que existe uma fraca correlação negativa entre a banda centrada em 1.175–1.200 $\text{cm}^{-1}$  e os conteúdos de  $\text{H}_2\text{O}$  tipo II. Como as moléculas de água estão localizadas entre os anéis de silicato, é possível que interações entre água e estes anéis causem esta mudança de posição. Esta interpretação

difere daquela proposta por Aurisicchio *et al.* (1994), que concluíram que substituições nos sítios tetraédricos e octaédricos proporcionam o desvio observado. Viana (2002) e Viana *et al.* (2002b) acreditam que a variação da frequência da banda  $1.200\text{cm}^{-1}$  é a consequência da combinação de ambos os fatores estruturais, a saber, íons nos canais e substituições. Estes autores concluíram que não foram encontradas correlações óbvias entre outras absorções abaixo de  $1.200\text{cm}^{-1}$ , algumas das quais são devidas a vibrações Al–O e Be–O, e qualquer uma das substituições catiônicas.

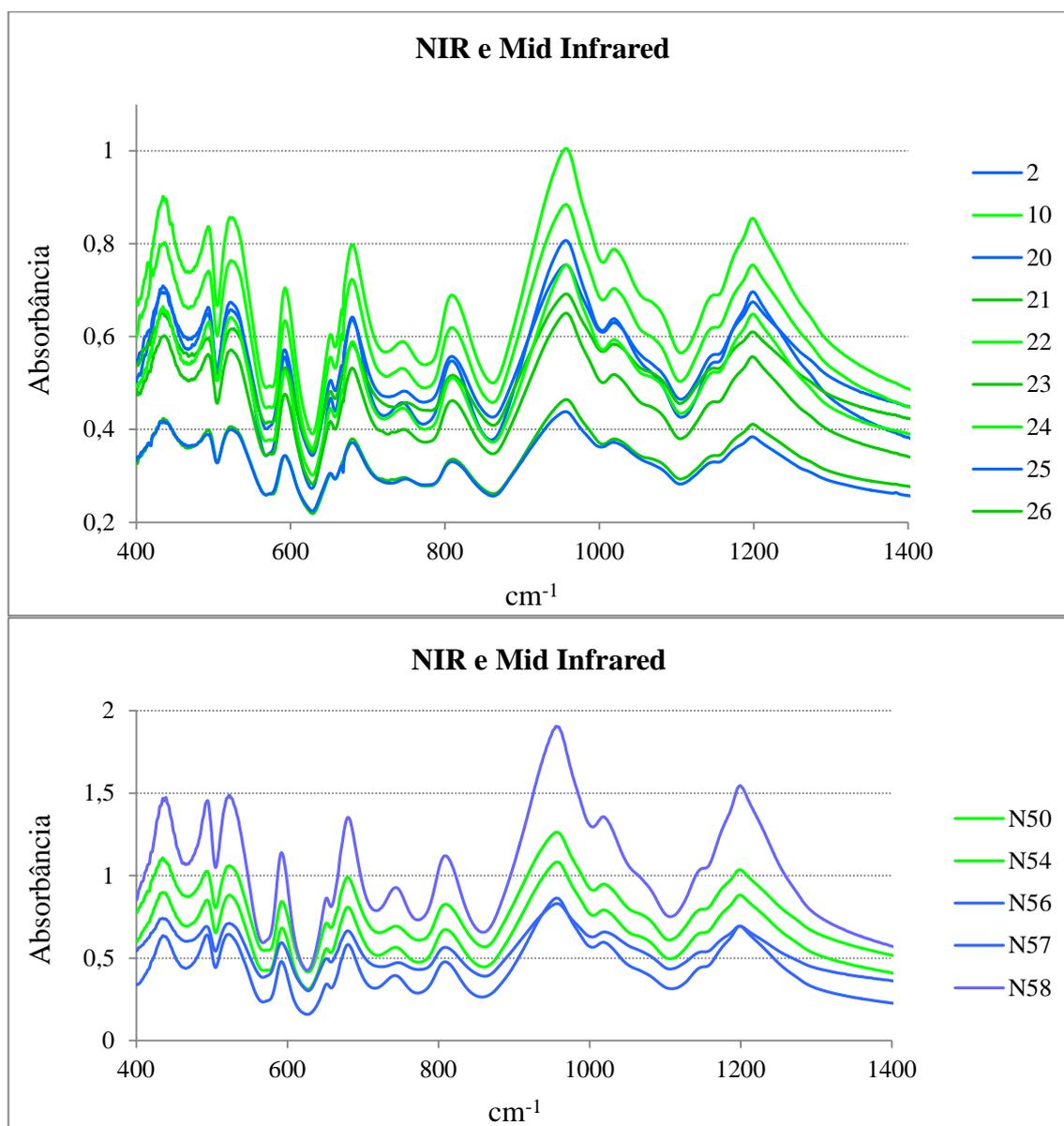
O pico de absorção de  $1.193\text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 1.200\text{ cm}^{-1}$ ) corresponde à vibração do anel Si-O-Si e o pico de  $788\text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 800\text{cm}^{-1}$ ), à vibração da ligação Be-O. A banda de absorção, situada entre os picos de  $900$  a  $1.008\text{ cm}^{-1}$ , é gerada pelas ligações de Si-O-Be e Si-O-Al, respectivamente (Gráfico 10). O conjunto dos picos sucessivos, que dominam a região espectral entre  $387$  a  $655\text{ cm}^{-1}$ , pode estar relacionado com os tetraedros e octaedros, onde ocorrem os processos de substituição.

A intensidades relativas das bandas ou picos, de H<sub>2</sub>O tipo I e tipo II ocorre similar nas amostras de ambos os grupos analisados, berilo verde e berilo azul, com diferenças muito sutis, não havendo uma predominância de um tipo em nenhum dos grupos, sendo, portanto, uma mesma assinatura geoquímica para os dois grupos de amostras de berilo (verde e azul).

Embora não haja diferenças significativas entre os dois grupos de amostras analisadas, é notável a predominância da molécula de H<sub>2</sub>O tipo II em relação à H<sub>2</sub>O tipo I nas amostras. A presença desse tipo molecular de água confirma a presença de íons alcalinos compensadores de carga localizados nos canais do berilo, sugerindo que estas amostras devem ter sido coletadas em um pegmatito mais diferenciado (com maior teor em álcalis).

Essa entrada de íons compensadores de carga, resulta num acréscimo nas propriedades físicas das amostras, tais como densidade relativa, índices de refração e birrefringência.

Gráfico 10 – Região 1.400 a 450  $\text{cm}^{-1}$  do espectro de absorção no infravermelho apresentando absorções características dos grupos Si–O–Si e Si–O–Al.



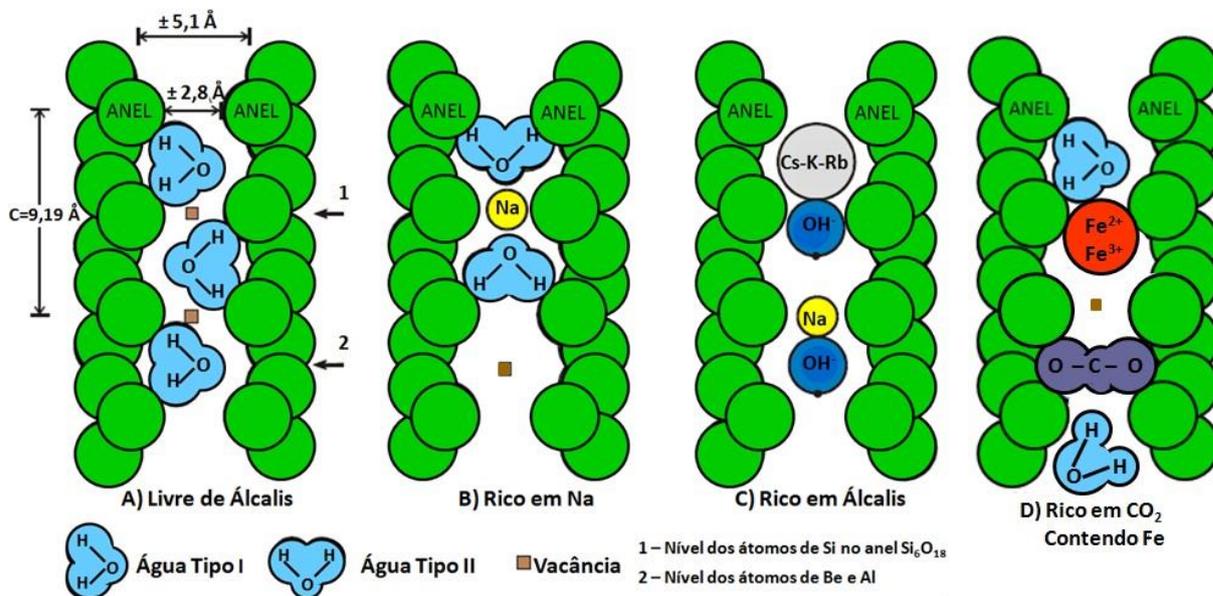
Fonte: Elaborado pela autora.

Podem ocorrer, ainda, dentre os componentes fluidos, o  $\text{CO}_2$ , representado pelos picos em 2.354 e 2.329  $\text{cm}^{-1}$  e, mais raramente, o  $\text{CH}_4$ , representado pelo pico em 2.796  $\text{cm}^{-1}$ . Nas amostras analisadas foi evidenciado um pico na banda de absorção em 2.354  $\text{cm}^{-1}$ , evidenciando a presença de  $\text{CO}_2$  nas amostras de berilo analisadas (Gráfico 9). Não pôde ser observada a presença de  $\text{CH}_4$ .

Os dados de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) permitiram a caracterização dos componentes fluidos,  $\text{H}_2\text{O}$  tipos I, II e III e  $\text{CO}_2$ . De posse desses dados, juntamente com os dados químicos, que serão vistos mais adiante, foi

possível inferir o arranjo dos diferentes tipos de molécula de água, álcalis,  $\text{CO}_2$  e Fe nos canais estruturais do berilo, paralelos ao eixo cristalográfico  $c$  (Figura 36).

Figura 36 – Projeção lateral da estrutura do berilo, paralelas ao eixo  $c$ , apresentando as duas orientações espaciais das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  (tipo I e tipo II) presentes na estrutura do berilo, bem como a posição de álcalis e fluidos. A) Berilo livre de álcalis, com  $\text{H}_2\text{O}$  tipo I e vacâncias; B) Berilo rico em sódio, com  $\text{H}_2\text{O}$  tipo II; C) Berilo rico em álcalis, estimulando grupos OH; D) Berilo substituído por  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , com moléculas  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  não ligada (modificada pela autora de (Wood & Nassau, 1967), (Wood & Nassau, 1968), (Aines & Rossman, 1984), (Auriscchio, et al., 1994) e (Mathew, et al., 1998).



Fonte: Elaborada pela autora.

## 7.7 Espectroscopia de Absorção Molecular na Região Ultravioleta-Visível-Infravermelho Proximal (UV-VIS-NIR)

Foram analisadas 6 amostras de berilo, sendo 2 de coloração azul e 4 de coloração verde, conforme pode ser observado na Tabela 18 a seguir. Todos os espectros foram coletados no intervalo entre 850 e 300 nm.

Tabela 18 – Identificação das amostras de berilo analisadas por espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta-visível-infravermelho proximal.

<b>Amostra</b>	<b>Cor</b>
<b>N50</b>	Verde
<b>N51</b>	Verde
<b>N53</b>	Verde
<b>N54</b>	Verde
<b>N55</b>	Azul
<b>N57</b>	Azul

Fonte: Elaborada pela autora.

A cor de um mineral é representada, na maioria dos casos, pela absorção seletiva de luz. Os mecanismos que provocam essas absorções são representados pelas transições eletrônicas nos orbitais mais externos dos átomos (geralmente elementos *3d* e *4f* da tabela periódica, dispersos no mineral ou em suas inclusões), pela transferência de carga entre elementos químicos do material e por centros de cor.

Diversos autores contribuíram em estudos anteriores para tentar buscar uma interpretação correta dos espectros de absorção molecular na região ultravioleta-visível-infravermelho proximal (UV-Vis-NIR) e suas respectivas atribuições do tipo de elemento, carga de valência deste, e local em que o mesmo ocupa na estrutura dos berilos (Tabela 19).

Tabela 19 – Interpretação das absorções em UV-Visível para berilos.

nm	Atribuição	Referência
374(o); 465(o.e)	Fe <sup>3</sup> Te	Wood & Nassau 1968
372(o); 425(o.e)	Fe <sup>3</sup> Oc	Goldman et al. 1978
400 (o)	Fe <sup>3</sup> Oc	Wood & Nassau 1968
610 (o)	Fe <sup>2</sup> Oc	Samoilovich et al. 1978
610 (e)	Fe <sup>2</sup> /Fe <sup>3</sup> Oc	Platonov et al. 1978
620 (e)	Fe <sup>2</sup> no canal	Wood & Nassau 1968, Goldman et al. 1978
621 (e)	Fe <sup>2</sup> /Fe <sup>3</sup> Oc	Parkin et al. 1977
684 (e)	Fe <sup>2</sup> /Fe <sup>3</sup> Oc ou canal	Mathew et al. 1998
690; 700 (e)	Fe <sup>2</sup> /Fe <sup>3</sup> Oc	Platonov et al. 1978
700 (e)	Fe <sup>2</sup> /Fe <sup>3</sup> Oc	Goldman et al. 1978
760; 920 (e)	Fe <sup>2</sup> Oc	Mathew et al. 1998
810 (o)	Fe <sup>2</sup> Be/Fe <sup>3</sup> Al	Platonov et al. 1978
810 (o)	Fe <sup>2</sup> Oc	Wood & Nassau 1968
810 (o)	Fe <sup>2</sup> Te	Price et al. 1976
810; 1000 (e)	Fe <sup>2</sup> Oc	Price et al. 1976
810; 1000 (e)	Fe <sup>2</sup> canal	Wood & Nassau 1968
820; 970 (e)	Fe <sup>3</sup> Oc	Goldman et al. 1978
820 (o); 2100 (e)	Fe <sup>2</sup> canal	Goldman et al. 1978

(o): raio ordinário, (e): raio extraordinário; Te (tetraédrico), Oc (octaédrico).

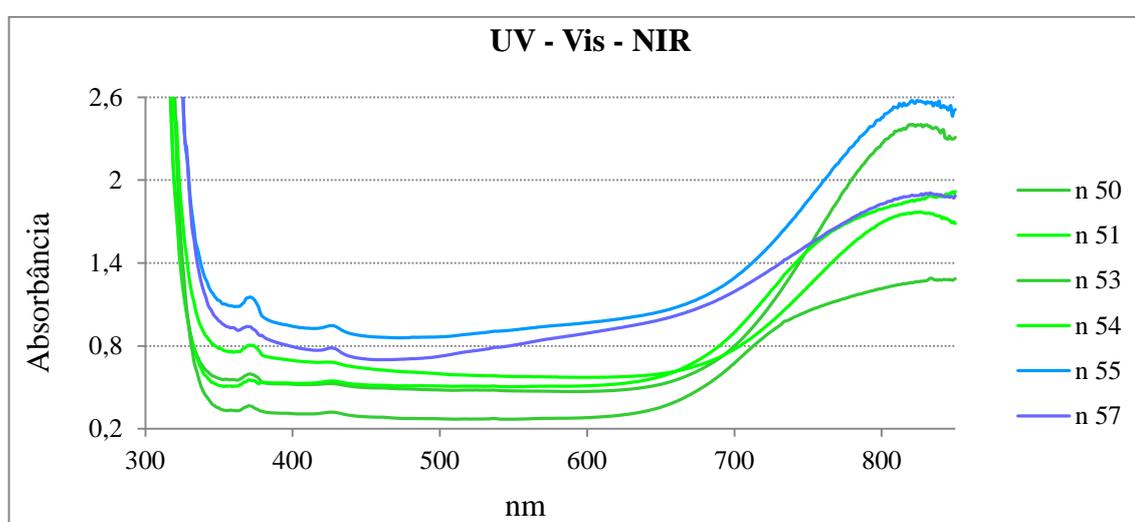
Fonte: Viana *et al.* 2002.

No Gráfico 11, encontram-se os espectros de absorção representativos das amostras de berilo azul e verde. As principais feições presentes nesses espectros são: uma banda larga centrada aproximadamente entre 831 e 842 nm, indicativa da presença de Fe<sup>2+</sup>; duas pequenas bandas em 426-428 e 370-374 nm, relativas a absorções do íon Fe<sup>3+</sup>; uma absorção intensa abaixo de 332 nm, aproximadamente, provocada pelo efeito de transferência de carga entre o metal e seu ligante (LMCT), sendo o metal o ferro e o ligante o oxigênio. Nota-se que os picos relativos às absorções do íon Fe<sup>3+</sup>; são levemente mais pronunciados para as amostra de berilo azul, principalmente nas bandas centradas a 428 nm, que no berilo verde é quase inexistente (Gráfico 12).

A cor azul resultante nesse mineral está relacionada ao somatório das janelas de transmissão entre 515 – 439, 423 – 377 e 366 – 332 nm. Enquanto as janelas de transmissão entre 628 – 439, 423 – 382 e 365 – 336 nm, somadas, são responsáveis pela cor verde.

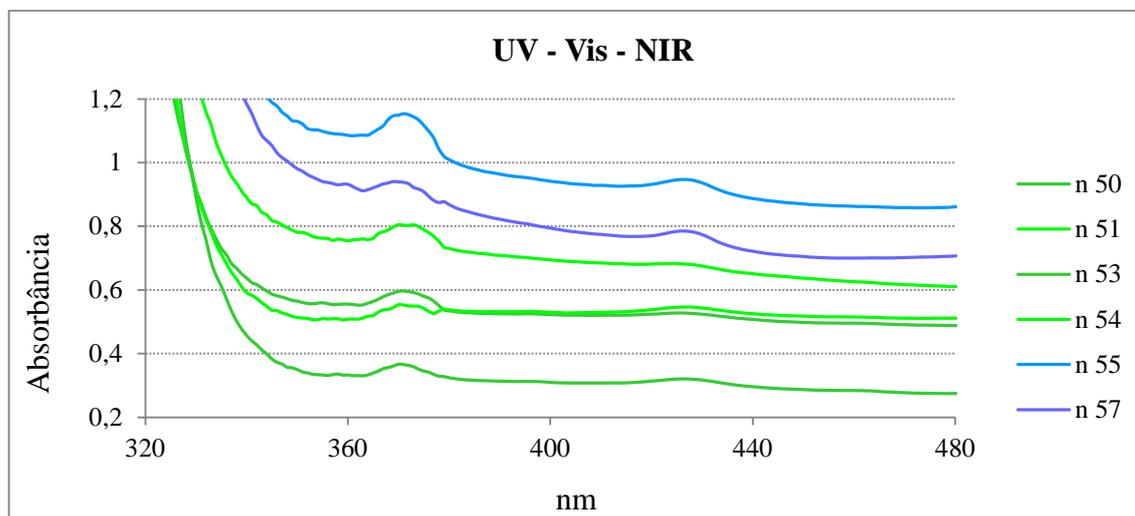
Apesar de apresentarem praticamente os mesmos picos de absorção e o efeito LMCT atuando praticamente na mesma região, estas amostras possuem cores distintas. A principal causa disso pode estar relacionada à região de interferência das bandas centradas próximo a 835 nm. Nas águas marinhas azuis essa absorção começa em aproximadamente 500 nm, enquanto que nos berilos verdes a influência da banda começa perto de 628 nm (Gráfico 11).

Gráfico 11 – Espectro UV-Vis NIR das amostras de berilo, coletado no intervalo entre 850 e 300 nm.



Fonte: Elaborado pela autora.

Gráfico 12 – Espectro UV-Vis NIR das amostras de berilo, com exagero vertical no eixo das ordenadas para melhor visualização das bandas de absorção e picos centrados, com destaque para os picos em aproximadamente 370 nm e mais suavemente em aproximadamente 426 nm, ambas atribuídas ao  $\text{Fe}^{+3}$  na posição octaédrica.



Fonte: Elaborado pela autora.

## 7.8 Espectroscopia Raman

As assinaturas Raman das amostras foram coletadas em temperatura ambiente, através do equipamento de espectroscopia Raman GL Gem Raman PL 532, da Gemlab Group, que possui como fonte de excitação um laser verde (532nm) e analisa a faixa entre  $175$  e  $5.470 \text{ cm}^{-1}$  (Gráficos 13 e 15), o que permite o estudo de efeitos de fotoluminescência, além do efeito Raman.

Nos gráficos 14 e 16, para uma melhor observação das bandas e picos do espectro Raman, foi realizado um exagero vertical no eixo das ordenadas, referentes aos Gráficos 13 e 15, respectivamente.

Foram analisadas 9 amostras de berilo, sendo 3 de coloração azul e 6 de coloração verde, conforme pode ser observado na Tabela 20 a seguir.

Os dados foram salvos em arquivos X e Y e não tiveram seu *background* corrigido. O alcance deste equipamento permite a observação tanto de bandas Raman como de efeitos de fotoluminescência ( $>1500 \text{ cm}^{-1}$ ). Para esse grupo de amostras, dois espectros Raman distintos foram coletados em cada material, de acordo com a orientação do mesmo em relação ao feixe do Raman. Como as amostras encontram-se sem preservar a sua forma prismática, não foi possível conectar os grupos Raman 1 (Gráfico 13) e Raman 2 (Gráfico 15) com alguma orientação cristalográfica específica.

Tabela 20 – Identificação das amostras de berilo analisadas por espectroscopia raman.

<b>Amostra</b>	<b>Cor</b>
<b>N02</b>	Azul
<b>N10</b>	Verde
<b>N20</b>	Azul
<b>N21</b>	Verde
<b>N22</b>	Verde
<b>N23</b>	Verde
<b>N24</b>	Verde
<b>N25</b>	Azul
<b>N26</b>	Verde

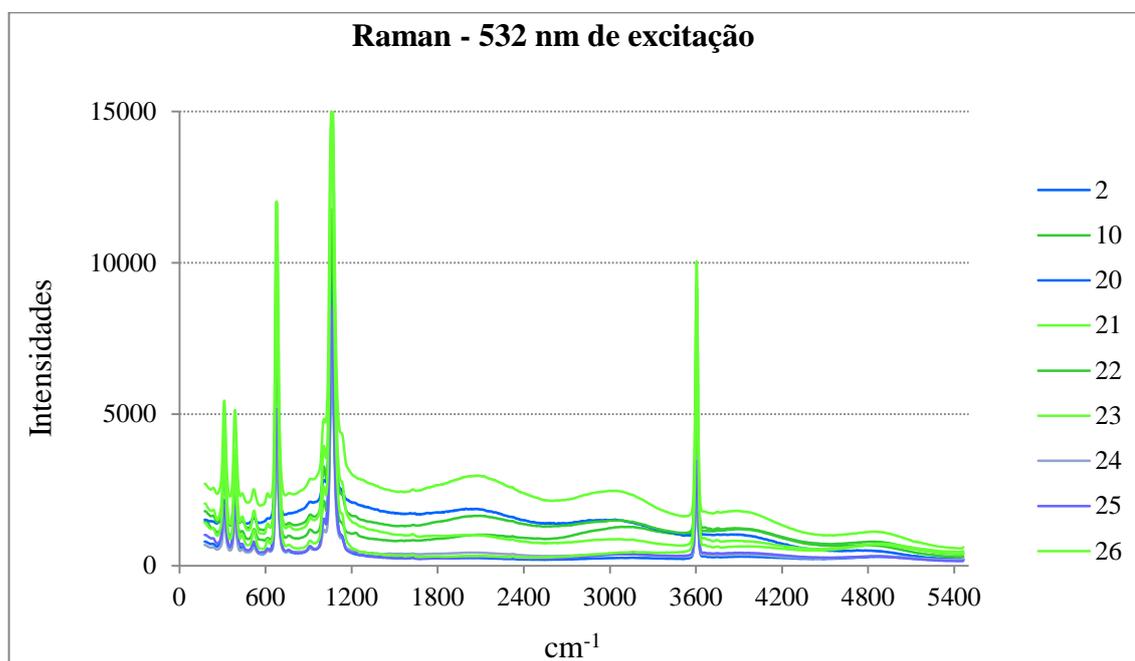
Fonte: Elaborada pela autora.

Os picos presentes até  $1200\text{cm}^{-1}$  aproximadamente, correspondem as vibrações Raman principais dos berilos. O pico bem definido centrado em aproximadamente  $3605\text{cm}^{-1}$  representa a vibração de água molecular do tipo I (Jasinevicius, 2009) e (Makreski & Jovanovski, 2009). As indicações de bandas mais largas e de muito menor intensidade localizadas a direita do pico em  $3605\text{cm}^{-1}$  representam vibrações do grupamento OH tipo II.

Nestas amostras não foram observados efeitos de fotoluminescência.

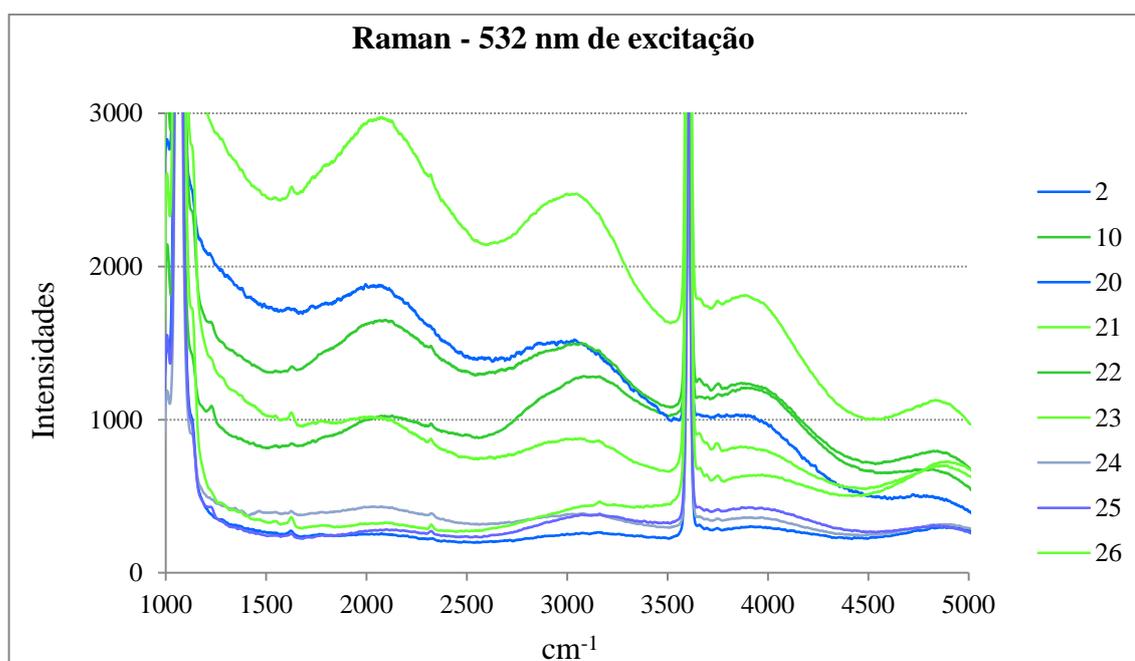
Por fim, uma elevação muito sutil nas proximidades de  $1383\text{cm}^{-1}$  indicam as vibrações de  $\text{CO}_2$ , como pode ser observado no Gráfico 14.

Gráfico 13 – Espectroscopia Raman (grupo 1) das amostras de berilo analisadas com laser verde com 532 nm de comprimento de excitação, no intervalo entre 175 e 5.470  $\text{cm}^{-1}$ .



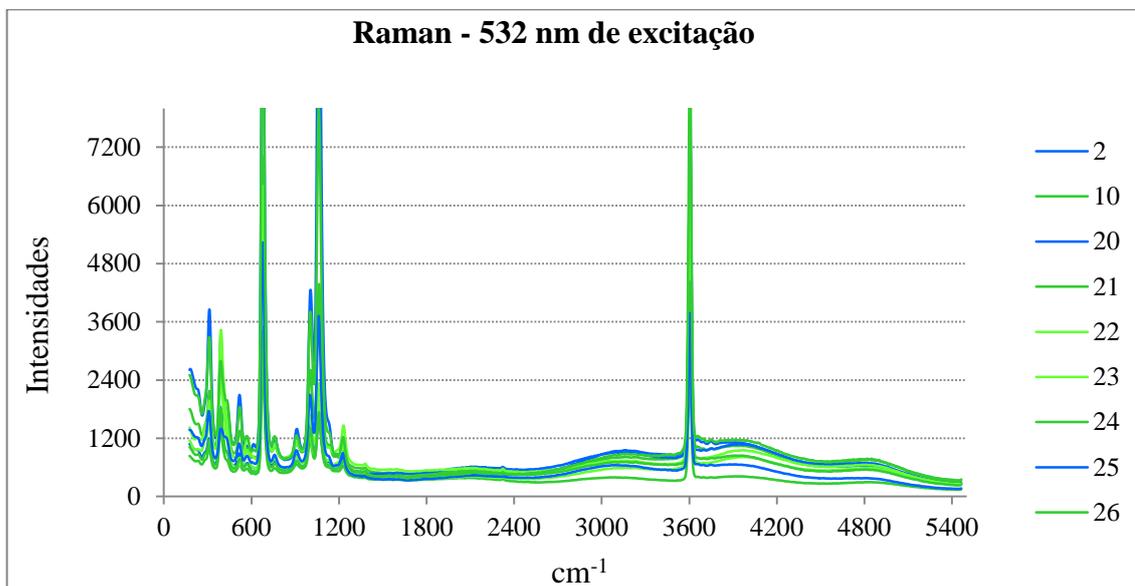
Fonte: Elaborado pela autora.

Gráfico 14 – Espectroscopia Raman (grupo 1) das amostras de berilo analisadas com laser verde com 532 nm de comprimento de excitação, no intervalo entre 1000 e 5.000  $\text{cm}^{-1}$ , com exagero vertical no eixo das ordenadas para melhor visualização do espectro.



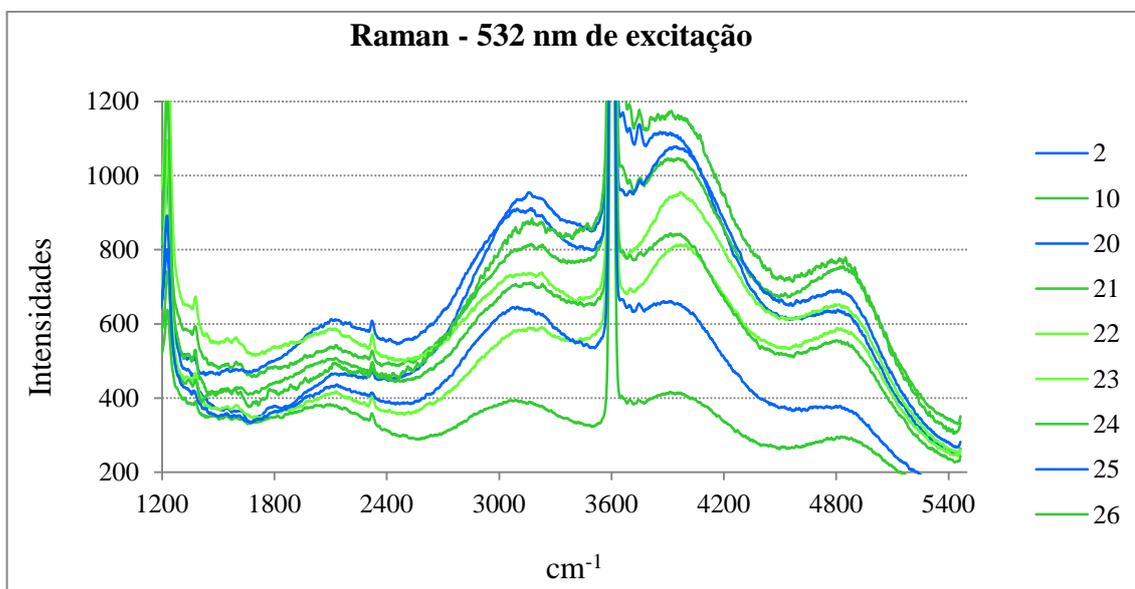
Fonte: Elaborado pela autora.

Gráfico 15 – Espectroscopia Raman (grupo 2) das amostras de berilo analisadas com laser verde com 532 nm de comprimento de excitação, no intervalo entre 175 e 5.470  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: Elaborado pela autora.

Gráfico 16 – Espectroscopia Raman (grupo 2) das amostras de berilo analisadas com laser verde com 532 nm de comprimento de excitação, no intervalo entre 1000 e 5.000  $\text{cm}^{-1}$ , com exagero vertical no eixo das ordenadas para melhor visualização do espectro.



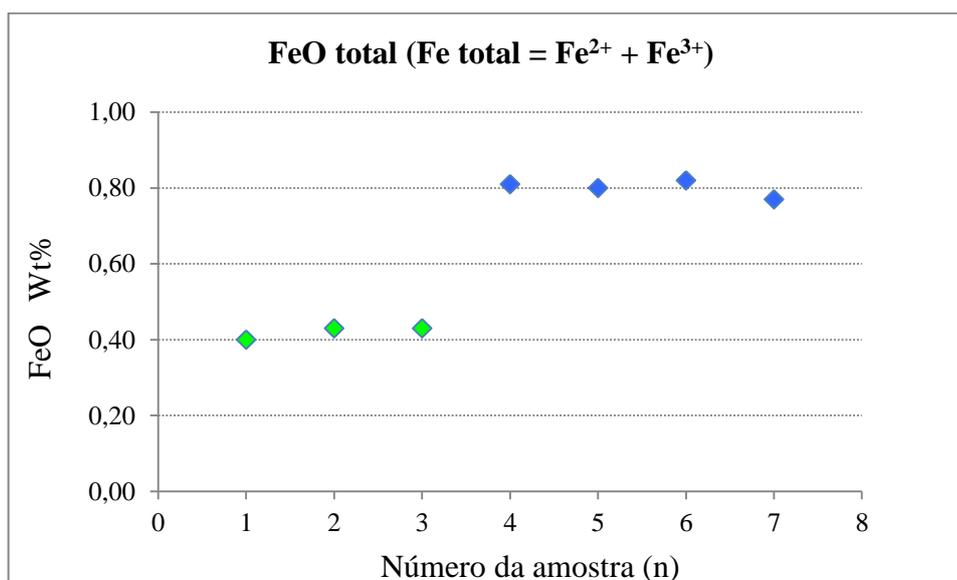
Fonte: Elaborado pela autora.

### 7.9 Micro Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia / *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (micro-EDXRF)*

Nas análises de fluorescência de raios-X, foram detectados álcalis na composição das amostras de berilo analisadas, tais como Cs, Rb e Na, conforme pode ser observado na Tabela 21 a seguir. Foram detectados ainda Ga, Zn, Ca e Mn.

Sabe-se que há uma relação direta da cor azul das águas marinhas com a quantidade de ferro presente na sua estrutura. Foi possível realizar uma correlação entre a quantidade de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em peso% *versus* a cor das amostras de berilo analisadas, onde pôde-se demonstrar que as amostras de berilo azuis são mais ricas em ferro do que as amostras de berilo verde (Gráfico 17). A quantidade de ferro obtida pela análise de micro FRX é a quantidade total de Fe ( $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ ).

Gráfico 17 – Correlação da quantidade de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em peso % *versus* cor das amostras de berilo.



Fonte: Elaborado pela autora.

Os resultados obtidos nas análises de micro FRX equivalem à porcentagem teórica de elementos que podem ser medidos pelo equipamento, sendo de 86% para berilo e água-marinha.

Tabela 21 – Resultado da micro FRX para as amostras de berilo verdes e azuis analisadas.

Amostra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	Cs <sub>2</sub> O	Rb <sub>2</sub> O	FeO	ZnO	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	Total %	Cor
1 N50-1	65,29	17,05	3,15	0,08	0,01	0,37	0,06	0,00	0,00	0,00	86,01	verde
2 N50-2	66,80	17,41	1,20	0,08	0,00	0,40	0,10	0,02	0,00	0,00	86,01	verde
3 N53-1	66,89	17,34	1,22	0,08	0,00	0,40	0,07	0,00	0,00	0,00	86,00	verde
4 N53-2	66,71	17,35	1,32	0,08	0,00	0,46	0,09	0,00	0,00	0,00	86,01	verde
5 N54-1	66,76	17,26	1,41	0,09	0,00	0,48	0,00	0,00	0,01	0,00	86,01	verde
6 N54-2	65,74	17,09	2,49	0,07	0,01	0,52	0,06	0,01	0,00	0,00	85,99	verde
7 N54-3	65,49	16,98	2,83	0,08	0,02	0,50	0,07	0,00	0,00	0,04	86,01	verde
8 N55-1	68,11	17,05	0,00	0,00	0,01	0,82	0,00	0,01	0,00	0,00	86,00	azul
9 N55-2	68,08	17,10	0,00	0,00	0,01	0,81	0,00	0,01	0,00	0,00	86,01	azul
10 N56-1	67,98	17,02	0,00	0,10	0,01	0,83	0,06	0,00	0,00	0,00	86,00	azul
11 N56-2	68,02	17,09	0,00	0,09	0,02	0,78	0,00	0,00	0,00	0,00	86,00	azul
12 N57-1	67,11	16,97	1,12	0,00	0,00	0,76	0,04	0,00	0,00	0,00	86,00	azul
13 N57-2	67,93	17,04	0,00	0,09	0,00	0,89	0,04	0,01	0,00	0,00	86,00	azul
14 N58-1	67,99	17,09	0,00	0,09	0,02	0,77	0,03	0,00	0,00	0,00	85,99	azul
15 N58-2	67,06	16,97	1,07	0,09	0,00	0,76	0,04	0,00	0,00	0,00	85,99	azul

Fonte: Elaborada pela autora.

Com o intuito de se estabelecer tendências de associação com a composição química obtida para as amostras de berilo verde e berilo azul, construíram-se alguns gráficos de variação, onde no eixo das ordenadas encontram-se os valores para os elementos em porcentagem de óxidos e no eixo das abcissas encontra-se a numeração das amostra em ordem crescente.

Levando-se em consideração a porcentagem teórica do berilo, BeO  $\cong$  14%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\cong$  19% e SiO<sub>2</sub>  $\cong$  67% (Deer *et al.* 1966), e seguindo os procedimentos de (Bakakin & Belov, 1926) *apud* (Gandini, 1999), resumidamente representados abaixo, podemos identificar as possíveis posições dos diversos cátions na estrutura do berilo:

**Si<sup>4+</sup>** - ocupando tetraedros [SiO<sub>4</sub>]<sup>6-</sup>. Se estiver em excesso, pode também substituir o Be no tetraedro [BeO<sub>4</sub>]<sup>6-</sup>;

**Al<sup>3+</sup>** - ocupando octaedros [AlO<sub>6</sub>]<sup>9-</sup>. No caso de excesso, pelo seu caráter anfótero, entra nos tetraedros, substituindo Si e Be;

**Be<sup>2+</sup>** - ocupando tetraedros [BeO<sub>4</sub>]<sup>6-</sup> ou junto com o Si nos tetraedros [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>. Caso haja falta de Si e Al, acontece, preferencialmente, uma substituição do Al;

**Fe<sup>2+/3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Sc<sup>3+</sup>** - substituindo o Al nos octaedros [AlO<sub>6</sub>]<sup>9-</sup>; O **Fe<sup>2+</sup>** pode também estar presente nos canais;

**Na<sup>+</sup>, Ca<sup>+</sup>** - nos canais, associados a um ou dois grupos H-O-H e, raramente, nos espaços entre os anéis;

**K<sup>+</sup>** - em posições semelhantes ao grupo H-O-H nos canais. Às vezes, nas posições ocupadas pelo Rb<sup>+</sup>;

**Rb<sup>+</sup>** - nos canais entre H-O-H e três oxigênios de um anel, fortemente deformado;

**Cs<sup>+</sup>** - nos canais, análogo ao Rb<sup>+</sup>, mas apenas com uma leve distorção dos anéis;

**Li<sup>+</sup>** - a) nas posições do Al, não em substituição a este, mas ocupando vacâncias quando existir uma deficiência de Al; b) nas posições do Be; c) quando este ocorre em excesso, raramente entra em posições especiais nos espaços entre os anéis.

Considerando-se a quantidade de SiO<sub>2</sub> em aproximadamente 67%, nota-se claramente uma tendência do Si em excesso para as amostras de berilo azul, assim como nota-se uma tendência ainda maior de deficiência do Si nas amostras de berilo verde. No caso de excesso, o Si pode substituir o Be no tetraedro [BeO<sub>4</sub>]<sup>6-</sup>, como acredita-se que ocorre no berilo azul. No caso de deficiência, essa falta pode ser compensada pela entrada de Al em substituição ao Si, ou ainda, Be pode entrar na estrutura junto com o Si nos tetraedros [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>, como é mais provável, haja visto que Al também encontra-se em deficiência para o berilo verde (Gráfico 18).

Em relação à quantidade de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, considerando-a em torno de 19%, é notável a deficiência para ambas amostras de berilo, verdes e azuis, sendo essa deficiência ainda mais expressiva para o berilo azul. Essa deficiência é claramente compensada, pelo menos em parte, pela entrada de Fe em sua estrutura, sendo esse Fe, provavelmente Fe<sup>3+</sup>, em posição octaédrica. Caso essa deficiência não seja compensada pela entrada do Fe, ou mesmo de outros cátions coordenados octaedricamente (Mg<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Sc<sup>3+</sup>), pode haver ainda entrada de Li<sup>+</sup>, não em substituição ao Al, mas ocupando vacâncias para equilibrar a deficiência. Nota-se, ainda, uma correlação entre a maior deficiência de Al nas amostras de berilo azul, assim como uma entrada de Fe em maior quantidade para essas mesmas amostras (Gráfico 18).

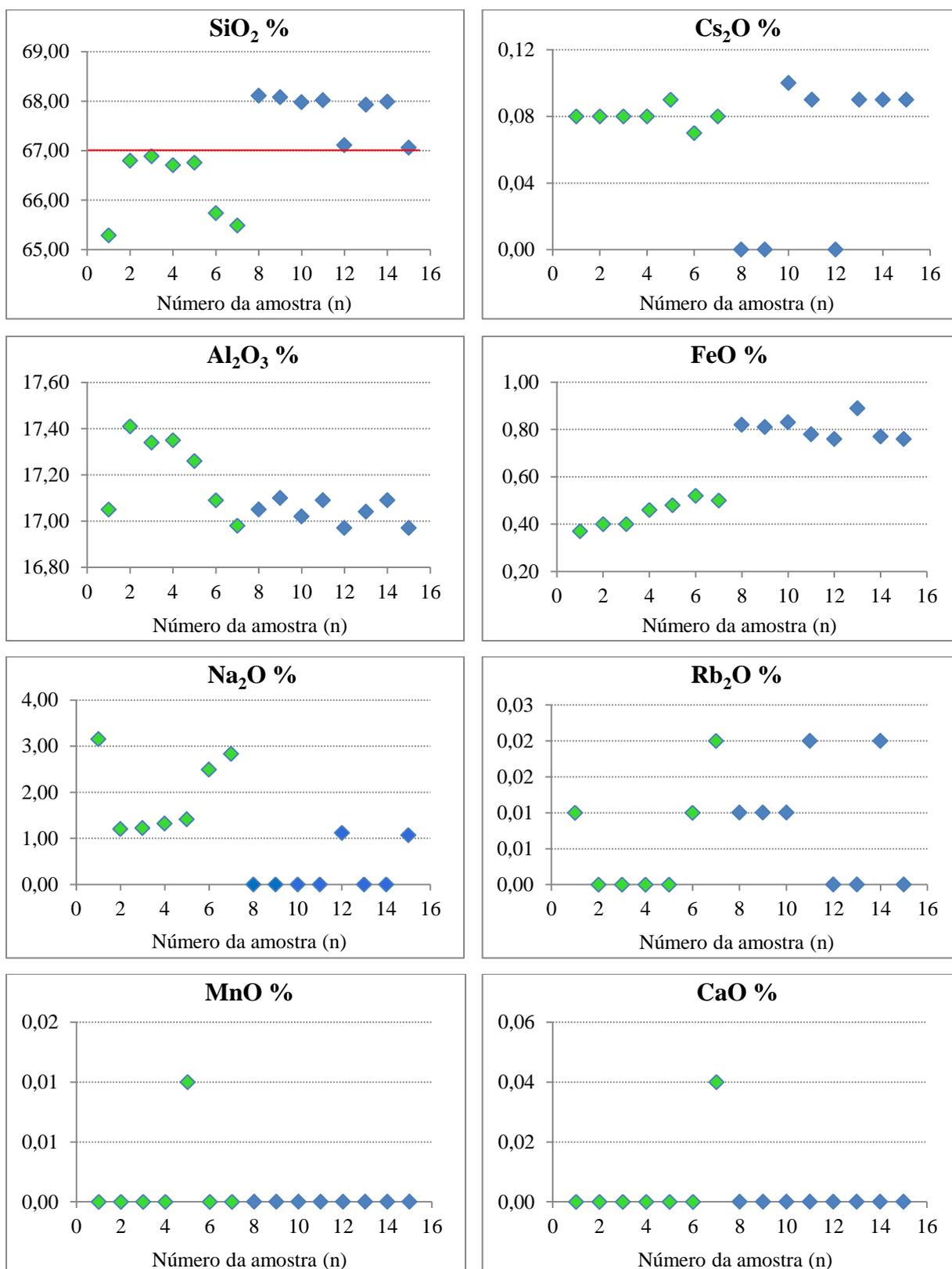
A correlação de Fe nas amostras é coerente no que diz respeito à causa de cor no berilo, onde acredita-se que a cor azul é condicionada pela presença de Fe<sup>2+</sup> nos canais estruturais, com proporções relativas de Fe<sup>3+</sup> em coordenação octaédrica, ou por transferência de carga entre os íons Fe<sup>3+</sup> -- Fe<sup>2+</sup>. À medida que aumenta a quantidade de Fe<sup>3+</sup> nos sítios octaédricos, e/ou diminui a quantidade de Fe<sup>2+</sup> nos canais, o berilo tende à cor verde. Sendo assim, o Fe presente nas amostras de berilo verde (ou pelo menos a maior parte dele) é provavelmente Fe<sup>3+</sup> presente nos sítios octaédricos, enquanto para as amostras de berilo azul, uma parte do Fe é atribuída ao Fe<sup>3+</sup> presente nos sítios octaédricos, e outra parte do Fe seria Fe<sup>2+</sup> nos canais estruturais, este último em maior proporção, condicionando a cor azul.

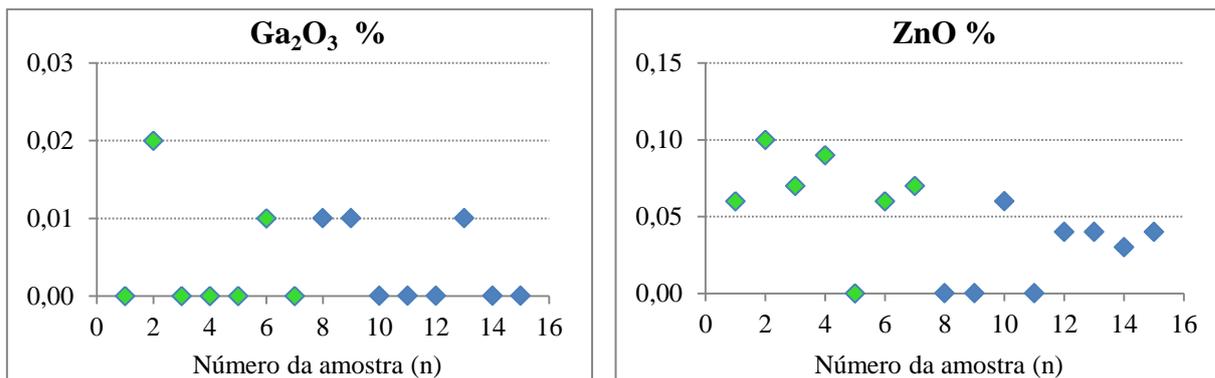
Acredita-se que os elementos alcalinos, como Na, Rb e Cs, preenchem a estrutura do berilo amostrado, balanceando a carga em desequilíbrio, e se acomodando nos canais (Figura 37a). Dentro dos canais,  $\text{Na}^+$  é incorporado, preferencialmente, ao centro dos anéis de Si, no sítio cristalográfico menor 2b (0,0,0), onde pode estar em coordenação com uma única molécula de água tipo II, chamada "tipo IIs" ou mesmo em coordenação com duas moléculas de água tipo II, chamada "tipo IId" (Figura 37b), enquanto  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  e  $\text{K}^+$ , por seus raios iônico maiores, incorporam preferencialmente o sítio cristalográfico maior 2a (0,0,  $\frac{1}{4}$ ) entre os anéis.

Nota-se que a quantidade de ZnO é maior e predomina nas amostras de berilo verde, ainda que o mesmo esteja presente também em algumas amostras de berilo azul (Gráfico 18). Nada se pôde concluir à respeito de sua posição na estrutura do berilo.

Tanto Mn como Ca estão presentes em apenas uma amostra de berilo verde, onde cada um destes elementos encontra-se presente em amostras distintas, enquanto que nas amostras de berilo azul, ambos elementos são totalmente ausentes (Gráfico 18). Também nada se pôde concluir à respeito de suas posições na estrutura do berilo. Ga é notado em pequena quantidade em algumas amostras de berilo verdes e azuis, mas nenhuma correlação foi possível, bem como sua posição.

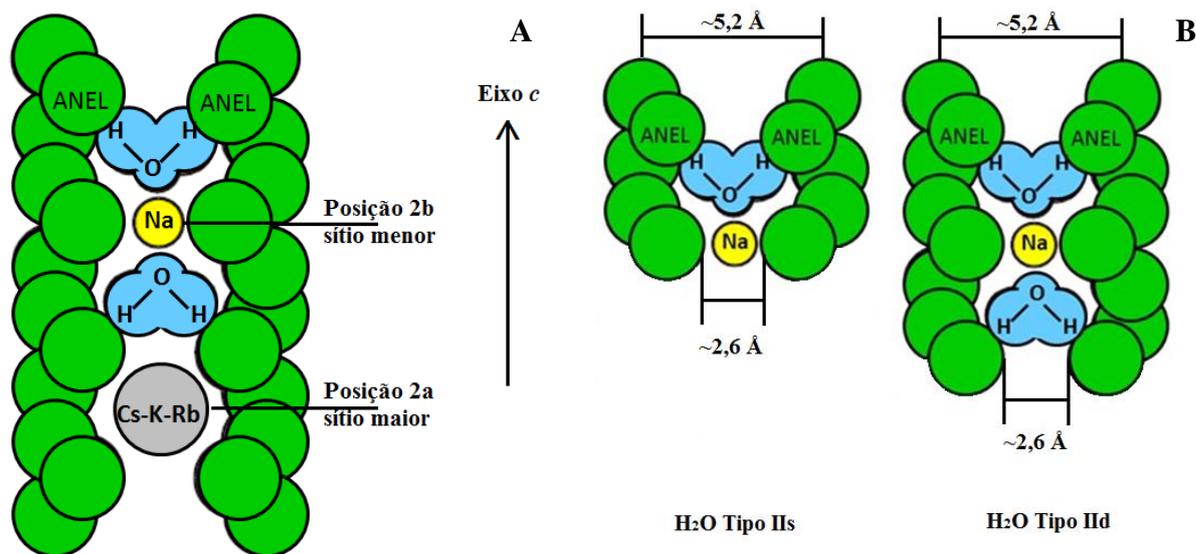
Gráfico 18 – Correlações entre a composição em porcentagem de óxidos das amostras de berilos verdes e azuis analisados, obtidos a partir de micro FRX.





Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 37 – Seção esquemática dos canais do berilo, onde são demonstrados, ao longo do eixo C, (a) os sítios cristalográficos maior 2a e menor 2b, dentro dos canais, com suas possíveis ocupações e tipos moleculares de água; e (b) as diferentes coordenações de H<sub>2</sub>O (tipo IIs e IId) com o cátion alcalino Na.



Fonte: Modificadas pela autora, de (Wood & Nassau, 1967) e (Aurischio, et al., 1994).

## 8 CONCLUSÕES

As amostras de berilo analisadas apresentam coloração variando entre azul clara, azul esverdeada clara e verde clara, por vezes translúcidas, não transparente com porções transparentes, algumas bastante fraturadas, por vezes alteradas. As águas-marinhas não ocorrem formando cristais individualizados, mas sim como núcleos dispersos nos cristais de berilo industrial, tratando-se de porções mais azuladas, translúcidas e transparentes, de qualidade gema.

A presença de ferro como elemento cromóforo (causa de cor) na estrutura do berilo, resultando na sua coloração azul, permite-nos chamar as amostras de berilo azul de águas-marinhas, mesmo que essas não apresentem uma qualidade gemológica ideal para os padrões mercadológicos.

Os valores obtidos para a densidade relativa variaram de 2,712 a 2,720, o que nos leva à concluir que esse acréscimo na densidade relativa em relação ao berilo "puro" se deve à entrada de álcalis na estrutura das amostras de berilo analisadas.

Foi evidenciada a presença dos componentes fluidos H<sub>2</sub>O tipo I, II e III e CO<sub>2</sub> nos canais da estrutura dos berilos. Bandas atribuídas ao Fe<sup>+2</sup> e ao Fe<sup>+3</sup> também foram demonstradas. Na análise químicas, foram detectados elementos alcalinos tais como Cs<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup> nos canais, em proporção de elementos menores, além de Ga, Zn, Ca e Mn.

A água estrutural no berilo, por apresentar certa mobilidade, pode assumir diferentes arranjos nos canais, de acordo com a presença de outros elementos, principalmente os elementos alcalinos, que pode levar à rotação de suas moléculas por atração eletrostática.

Os valores obtidos para o eixo cristalográfico *c* são ligeiramente maiores para as amostras de berilo verde, podendo ser atribuída à entrada de álcalis presente em sua estrutura. Já o eixo cristalográfico *a*, apresenta-se com um acréscimo mais notável em seu valor, o que implica na entrada de outros elementos químicos como o Fe, na estrutura do berilo. Os valores do eixo *a* são ligeiramente maiores para as amostras de berilo azul.

A partir da razão  $c_0/a_0$ , obtida por meio das análises de difração de raios-X, pelo método do pó, as quatro amostras de berilo azul foram classificadas em N - tipo normal, enquanto as quatro amostras de berilo verde foram classificadas em N-T transição entre o tipo normal N e o tipo tetraédrico T. O tipo normal-N não necessariamente implica na ausência de substituições catiônicas, mas sim na substituição restrita que ocorre em ambos os sítios cristalográficos tetraédrico e octaédrico. Já pela razão  $c_0/a_0$ , obtida por meio da difração de

raios-X, pelo método do monocristal, realizada apenas em amostras de berilo verde, indicam que, embora haja substituição em ambos os sítios, predominam as substituições tetraédricas.

Uma correlação entre a quantidade de FeO (Fe total) em peso% *versus* a cor das amostras de berilo, mostrou que há uma relação direta da cor azul do berilo com a quantidade de ferro presente na sua estrutura, sendo as amostras azuis as mais ricas em ferro. No entanto, sabe-se que apenas a presença de Fe não é fator decisivo para condicionar a cor azul no berilo, mas uma combinação de seu estado de valência, posição na estrutura cristalina e transferência de carga intervalente entre  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ . O Fe pode ocupar tanto a posição octaédrica, tetraédrica ou mesmo estar presente nos canais estruturais no berilo.

O berilo, por ser um importante indicador petrogenético, pode ajudar a elucidar sobre a gênese de seu ambiente de formação, bem como levar à classificação de seu pegmatito fonte. Dessa maneira, foi possível chegar à algumas conclusões acerca do pegmatito Mendonça, como enquadrá-lo na classe dos Pegmatitos Elementos Terras Raras, da família LCT devido à presença de Cs, Rb, Zn e Ga, detectados pela micro FRX.

A presença de voláteis como  $\text{H}_2\text{O}$ , e de fundentes Rb e Cs, diminuem as temperaturas de fusão e cristalização, baixam as taxas de nucleação, reduzem o grau de polimerização e a viscosidade, assim como aumentam a solubilidade, possibilitando a migração dos íons em maiores distâncias, promovendo o crescimento dos poucos núcleos, mas de maiores dimensões, provável causa da formação dos bolsões mineralizados encontrados no pegmatito Mendonça.

O pegmatito Mendonça, a partir dos resultados obtidos, demonstra tratar-se de um pegmatito diferenciado/evoluído, no entanto, essa diferenciação pode ser considerada limitada, haja vista que não ocorre a formação de berilo nas variedades mais ricas em álcalis (morganita e heliodoro), bem como não há formação de turmalinas coradas e de minerais de lítio (lepidolita, ambligonita e espodumênio) sendo, portanto, um pegmatito pouco fértil.

O pegmatito Mendonça apresenta, portanto, potencial para exploração de minerais industriais, principalmente feldspato para fabricação de cerâmica, sendo o berilo industrial e o berilo gema sub-produtos da atividade extrativa deste pegmatito.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aines, R. D. & Rossman, G.R., 1984. The high temperature behavior of water and carbon dioxide in cordierite and beryl. *American Mineralogist*, Volume 69, pp. 319-327.
- Alkmim, F., Marshak, S. & Fonseca, M., 2001. Assembling West Gondwana in the Neoproterozoic: Clues from the São Francisco craton region, Brazil. *Geology*, Volume 29, pp. 319-322.
- Almeida, F. F. M., Hasui, Y., Brito Neves, B. B. & Fuck, R. A., 1977. Províncias estruturais brasileiras.. *8º Simpósio de Geologia do Nordeste*, pp. 363-391.
- Almeida, F. F. M., Hasui, Y., Brito Neves, B. & Fuck, R., 1981. Brazilian structural province. *Earth Science Reviews*, Volume 17, pp. 1-29.
- Almeida, F. et al., 1968. Radiometric age determinations from northern Brazil. *Sociedade Brasileira de Geologia*, Volume 17, pp. 3-14.
- Alvarenga, C., Moura, C., Gorayeb, P. & Abreu, F., 2000. Paraguay and Araguaia belts. *Tectonic Evolution of South America*, pp. 183-229.
- Amaral, W., 2010. *Análise geoquímica, geocronológica e termobarométrica das rochas de alto grau metamórfico, adjacentes ao arco magmático de Santa Quitéria, NW da Província Borborema*, s.l.: s.n.
- Anderson, B., 1993. *A identificação das gemas*. Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico.
- Andersson, L., 2006. The Positions of H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup> and Na<sup>+</sup> Impurities in Beryl. *Phys Chem Minerals*, Volume 33, pp. 403-416.
- Arthaud, M., 2005. *Geologia e Tectônica no Domínio Ceará Central*, s.l.: s.n.
- Arthaud, M., 2007. *Evolução neoproterozóica do Grupo Ceará (Domínio Ceará Central, NE Brasil): da sedimentação à colisão brasileira*, s.l.: s.n.
- Arthaud, M. et al., 1987. A utilização dos critérios rotacionais em zonas de cisalhamento dúctil: O exemplo do Complexo Granítico de Quixadá - Quixeramobim - Ceará. *Boletim de Resumod do 1º Simpósio Nacional de Estudos Tectônicos*, pp. 45-47.
- Arthaud, M. et al., 1998. Main Structural Features of Precambrian Domains From Ceará (NE Brazil). *14th International Conference on Basement Tectonics*, pp. 84-85.
- Auricchio, et al., 1994. Infrared Spectroscopy and Crystal Chemistry of the Beryl Group. *The Canadian Mineralogist*, Volume 32, pp. 55-68.
- Auricchio, C., Fioravanti, G., Grubessi, O. & Zanazzi, P., 1988. Reappraisal of the crystal chemistry of bery. *American Mineralogist*, Volume 73, pp. 826-837.
- Bakakin, V., Rylov, G. & Belov, N., 1967. Correlation between the chemical composition and cell parameters of beryl. *Doklady Akademiyi Nauk SSSR*, Volume 173, pp. 129-132.

- Bakakin, V., Rylov, G. & Belov, N., 1970. X-ray diffraction data for identification of beryl isomorphs. *Geochemistry International*, Volume 7, nº 6, pp. 924-933.
- Bauer, M., 1968. Beryl. In: *Precious Stones*. Chicago: Dover Publications Inc., pp. 306-324.
- Bello, R. M. et al., 2000. Caracterização mineralógica e composição química das inclusões fluidas de berilo do Pegmatito Ipê, município de Governador Valadares, Minas Gerais. *GEONOMOS*, Volume 8 (2), pp. 45-54.
- Ben-Avraham, Z., Nur, A., Jones, D. & Cox, A., 1981. Continental Accretion and Orogeny from Oceanic Plateau to Allochthonous Terranes. *Scien.*, Volume 213, pp. 47-54.
- Bentor, Y., 1985. The Crustal Evolution of the Arabo-Nubian Massif with Special Reference to the Sinai Peninsula. *Precambrian Research*, Volume 28, pp. 1-74.
- Betjtin, A., 1977. *Curso de Mineralogia*. 3ª Edição ed. Moscow: Editorial Mir..
- Beus, A. A., 1966. *Geochemistry of beryllium and genetic types of beryllium deposits*. San Francisco: W. H. Freeman and Company.
- Bezerra, M. & Nesi, J., 2005. Berilo.. In: *Rochas e Minerais Industriais do Ceará*. s.l.:s.n.
- Biondi, J., 2003. *Processos Metalogenéticos e os Depósitos Minerais Brasileiros*.. São Paulo: Oficina de Textos.
- Blak, A. R., Isotani, S. & Watanabe, S., 1982. Optical absorption and electron spin resonance in blue and green natural beryl. *Physics and Chemistry of Minerals*, Volume 8, pp. 161-166.
- Bragg, W. & West, J., 1926. The structure of beryl.  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ . *Proc. Roy. Soc*, Volume 111, pp. 691-714.
- Bravais, A., 1850. Mèmoire sur les systèmes formés par des points distribués régulièrement sur un plan ou dans l'espace.
- Brito Neves, B., 1975. *Regionalização Geotectônica do Pré-Cambriano Nordestino*, s.l.: s.n.
- Brito Neves, B. & Cordani, U., 1991. Tectonic Evolution of South America during the Late Proterozoic. *Precambrian Research*, Volume 53, pp. 23-40.
- Burke, K., Dewey, J. F. & Kidd, W. S. F., 1977. World distribution of sutures – the site of former oceans. *Tectonophysics*, Volume 40, pp. 69-99.
- Caby, R. & Arthaud, M., 1986. Major Precambrian nappes of the Brazilian Belt Ceará, Northeast Brazil. *Geology*, Volume 14, pp. 871-874.
- Cameron, E. N., Jahns, R. H., McNair, A. H. & Page, L. R., 1949. *Internal structure of granitic pegmatites*, s.l.: s.n.

- Carvalho, D., 2004. *Estudos mineralógicos e microtermométricos de berilo dos pegmatitos Ipê, Ferreirinha, Jonas Lima e Escondido, Governador Valadares, Minas Gerais, Ouro Preto*: s.n.
- Cassedanne, J., 1991. Tipologia das jazidas brasileiras de gemas. In.: *Principais Depósitos Minerais do Brasil*. Brasília: DNPM/CPRM, pp. 17-36.
- Castaing, C. et al., 1994. Palaeogeographical reconstructions of the Pan-African/Brasiliano orogen: closure of an oceanic domain or intracontinental convergence between major blocks?. *Precambrian Research*, Volume 69 (1-4), pp. 327-344.
- Castañeda, C.; Oliviera, E. F., Gomes, N., Soares, A. C. P., 2000. Infrared study of OH sites in tourmaline from the elbaite-schorl series. *American Mineralogist*, Volume 85, pp.1503-1507.
- Castro, N. A., 2004. *Evolução geológica proterozóica da região entre Madalena e Taparuaba Domínio Tectônico Ceará Central (Província Borborema)*, São Paulo: s.n.
- Cavalcante, J. C. et al. Mapa geológico do Estado do Ceará – Escala 1:500.000. Serviço Geológico do Brasil MME/CPRM. 2003.
- Černý, P., 1975. Alkali variations in pegmatitic beryls and their petrogenetic implications. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*, Volume 123 (2), pp. 198-212.
- Černý, P., 1982. Anatomy and classification of granitic pegmatites. In.: *Mineralogical Association of Canada, Short Course Handbook 8*. s.l.:s.n., pp. 1-39.
- Černý, P., 1991a. Rare-element granitic pegmatites. Part I: Anatomy and internal evolution of pegmatite deposits.. *Geoscience Canada*, pp. 49-67.
- Černý, P., 1991b. Rare-element granitic pegmatites. Part II: Regional to global environments and petrogenesis.. *Geoscience Canada*, pp. 18: 68-81.
- Černý, P., 1993a. Rare-element granitic pegmatites. Part I: Anatomy and internal evolution of pegmatite deposits.. In.: *Ore Deposit Models*. 6 ed. s.l.:Geoscience Canada reprint series 6, pp. 29-47.
- Černý, P., 1993b. Rare-element granitic pegmatites. Part II: Regional global environments and petrogenesis. In.: *Ore Deposit Models*. s.l.:Geoscience Canada Reprint Series 6, pp. 49-62.
- Černý, P. & Ercit, T. S., 2005. The classification of granitic pegmatites revisited.. *The Canadian mineralogist*, Volume 43 n° 6, pp. 21: 2005-2026.
- Černý, P. & Hawthorne, F., 1976. Refractive indices versus alkali contents in beryl: general limitations and applications to some pegmatitic types. *Canadian Mineralogist*, Volume 14, pp. 491-497.

Chakoumakos, B. & Lumpkin, G., 1990. Pressure temperature constraints on the crystallization of the Harding pegmatite, Taos County, New Mexico. *The Canadian Mineralogist*, Volume 28, pp. 287-298.

Charoy, B., 1998. Cristalochimie du béryl: l'état des connaissances. In *L'émeraude*, Association Française de Gemmologie-CNRS-ORSTOM, Groupe Rosay, Paris, France, pp. 47-54 (in French).

Chvátal, M., 2007. *Mineralogia para Principiantes - Cristalografia*. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Geologia.

Correia Neves, J., Monteiro, R. & Dutra, C., 1984. Composição química dos berilos pegmatíticos do Brasil e seu significado petrológico e metalogenético. *Revista Brasileira de Geociências*, Volume 14 (3).

Correia Neves, J., Pedrosa Soares, A. & Marciano, V., 1986. A Província Pegmatítica Oriental do Brasil à luz dos conhecimentos atuais. *Revista Brasileira de Geociências*, 16(1), pp. 106-118.

Dana, J. & Hurlbut Jr., C., 1976. *Manual de Mineralogia*. 3ª ed. rev. e atual. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos.

Dantas, J., 2016. *Mapeamento Geológico de uma Área a Sudeste de Quixeramobim, Distrito de Berilândia-CE*, s.l.: s.n.

Deer, W., Howie, R. & Zussman, J., 1966. *An introduction to the rock-forming minerals*. s.l.:Longman Group Limited.

Deer, W., Howie, R. & Zussman, J., 1992. *An introduction to the rock-forming minerals*. 2ª ed. Hong Kong: Longman Scientific & Technical.

Ebah [Online] Available at: Disponível em:

<<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAgbTYAL/aula-02-cm>> Acesso em: 09 jan 2017.

Eckert, M., 2012. Max von Laue and the discovery of X-ray diffraction in 1912. *Annalen der Physik*, Volume 524 (5), pp. 83-85.

Evangelista, H. J., 2002. *Mineralogia- conceitos básicos*. Ouro Preto: s.n.

Ferreira, M., Fonseca, M. & Pires, F., 2005. Pegmatitos Mineralizados em Água-Marinha e Topázio do Ponto do Marambaia, Minas Gerais: Tipologia e Relações com o Granito Caladão. *Revista Brasileira de Geociências*, Volume 35.

Fersman, A. E., 1931. *Les Pegmatites*. s.l.:Louvain.

Fetter, A., 1999. *U-Pb and Sm-Nd geochronological constraints on the crustal framework and geologic history of Ceará State, NW Borborema Province, NE Brazil: implications for the assembly of Gondwana*, Kansas: s.n.

- Fetter, A. et al., 2003. Evidence for Neoproterozoic continental arc magmatism in the Santa Quitéria Batholith of Ceará State, NW Borborema Province, NE Brazil: implications for the assembly of West Gondwana. *Gondwana Research*, Volume 6.
- Fetter, A. et al., 2000. U-Pb and Sm-Nd geochronological constrains on the crustal evolution and basement architecture of Ceará State, NW Borborema Province, NE Brazil: implications for the existence of the paleoproterozóico supercontinent Atlantica. *Revista Brasileira de Geociências*, Volume 30.
- Fontan, F. & Fronsolet, A. M., 1982. Lê beryl bleu riche em Mg, Fe et Na de la mine de Lassur, Ariège, France. *Bulletin of Mineralogy*, Volume 105, pp. 615-620.
- Foord, E. & Mills, B., 1978. Biaxiality in 'isometric' and 'dimetric' crystals. *American Mineralogist*, Volume 63, pp. 316-325.
- Frank-Kamenetskii, V. & Sosedko, T., 1958. The natural of isomorphism in alkali beryl. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, Volume 118, pp. 193-195.
- Freedman, R. & Kaufmann III, W., 2008. *Universe*. Eighth Edition ed. New York: W.H. Freeman and Company.
- Freitas, J., 2014. *Fluidos Hidrotermais em Pegmatitos Graníticos*, s.l.: s.n.
- Freitas, M. et al., 2014. Fluidos Hidrotermais em Pegmatitos Graníticos. *Comunicações Geológicas*, 101(Especial II), pp. 787-790.
- Fritsch, E. & Rossman, G., 1987. An update on color in gems. Part 1: Introduction and colors caused by dispersed metal ions. *Gems & Gemology*, Volume 23 (3), pp. 127-139.
- Fritsch, E. & Rossman, G. R., 1988. An update on color in gems. Part 3: Colors caused by band gaps and physical phenomena. *Gems & Gemology*, Volume 24 (2), pp. 81-102.
- Gaines, R. et al., 1997. *Dana's new mineralogy*. 8ª Ed. ed. New York: John Wiley & Sons.
- Gandini, A. et al., 2001. Berilo. In: *Gemas de Minas Gerais: esmeralda, turmalina, safira, topázio, quartzo, água-marinha, alexandrita*. Belo Horizonte: Sociedade Brasileira de Geologia – Núcleo de Minas Gerais, pp. 100-127.
- Gandini, A. L., 1999. *Aspectos da mineralogia, geoquímica, gêneses e potencialidade econômica do Campo Pegmatítico de Marilac, Minas Gerais.*, São Paulo: s.n.
- Gervais, F., Piriou, B. & Cabannes, F., 1972. Anharmonicity of infrared vibration modes in beryl. *Physics Status Solids*, Volume 51, pp. 701-712.
- Ginsburg, A., Timofeyev, I. & Feldman, L., 1979. Principle of geology of the granitic pegmatites. *Nedra Moscow*, p. 296.
- Goldman, D. S., Rossman, G. R. & Parkin, K. M., 1978. Channel constituents in beryl. *Physics and Chemistry of Minerals*, pp. 225-235.

Gomes, P., 2015. *Caracterização de Materiais: uma Abordagem das Possibilidades de Algumas Técnicas Instrumentais*, São João Del Rei: s.n.

Gonçalves, A. D., 1949. As principais pedras e elementos outros considerados como preciosos. In: *As pedras preciosas na economia mineral*. Rio de Janeiro: Gráfica Olímpio Editora, p. 239.

Hanson, R., Wilson, I. & Wardlaw, M., 1988. Deformed Batholiths in the Pan-African Zambezi Belt, Zambia. Age and Implications for Regional Proterozoic Tectonics.. *Geology*, Volume 16, pp. 1134-1137.

Harben, P. & Bates, R., 1990. *Industrial Minerals. Geology and World Deposits*, s.l.: s.n.

Heilbron, M. et al., 2008. Correlation of Neoproterozoic terranes between the Ribeira Belt, SE Brazil and its African counterpart: comparative tectonic evolution and open questions. *West Gondwana: Pre-Cenozoic Correlations Across the South Atlantic Region*, 294(Special Publications), pp. 211-237.

Heinrich, E., 1948. Pegmatites of Eight Mile Park, Fremont County, Colorado. *American Mineralogist*, Volume 33, pp. 420-448, 550-588.

Heinrich, E., 1964. Tin – Tantalum – Lithium Pegmatites of the São João Del Rei District, Minas Gerais, Brazil.. *Economic Geology*, Volume 59, pp. 982-1002.

Hofmeister, A., Hoering, T. & Virgo, D., 1987. Vibrational spectroscopy of beryllium aluminosilicates: heat capacity calculations from band assignment. *Physics and Chemistry of Minerals*, Volume 14, pp. 205-224.

Issa Filho, A., Moura, O. & Fanton, J., 1980. Reconhecimentos dos pegmatitos da Província Oriental Brasileira, entre Aimorés e Itambacuri, MG.. *Anais do 31º Congresso Brasileiro de Geologia*, Volume 3, pp. 1552-1563.

Jackson, N. & Ramsay, C., 1980. Time-Space Relationship of Upper Precambrian Volcanic Arc and Sedimentary Unit in the Central Arabian Shield. *Journal of the Geological Society of London*, Volume 137, pp. 617-628.

Jahns, R. & Burnham, C., 1969. Experimental studies of pegmatite genesis: A model for the derivation and crystallization of granitic pegmatites. *Economic Geology*, Volume 64, pp. 843-864.

Jahns, R. H., 1955. The study of pegmatites. In: *Economic Geology*, 50th. Anniversary. Volume 2, pp.1025-1130.

Jahns, R. H., 1982. Internal evolution of pegmatite bodies. In: *Granitic Pegmatites in Science and Industry*.. s.l.:Short Course Handbook, pp. 293-327.

Jardim de Sá, E. & Fowler, F., 1981. A orogênese brasileira e suas relações com faixas supracrustais no sudoeste do Ceará. *Atas do 10º Simpósio de Geologia do Nordeste*, pp. 337-350.

- Jasinevicius, R., 2009. *Characterization of vibrational and electronic features in the Raman spectra of gem minerals*, s.l.: s.n.
- Johnston Jr., W., 1945. *Os pegmatitos berilo-tantalíferos da Paraíba e Rio Grande do Norte, no Nordeste do Brasil*, Rio de Janeiro: s.n.
- Keller, P., 1990. *Gemstones and their origins*. 1 ed. New York: Van Nostrand and Reinhold.
- Kennedy, W., 1964. The Structural Differentiation of Africa in the PanAfrican (500 m.y.) Tectonic Episodes. *Research Institute of African Geology, University of Leeds.*, Volume 8th Annual Report, pp. 197-225.
- Klein, C. & Hurlbut Jr, C., 1993. *Manual of mineralogy (after James Dana)*. 21th ed. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc..
- Kröner, A., 1977. Precambrian Mobile Belt of Southern and Eastern Africa - Ancient Sutures or Sites of Ensilic Mobility? A Case for Crustal Evolution Towards Plate Tectonics. *Tectonophysics*, Volume 40, pp. 101-135.
- Kröner, A., 1985. Ophiolites and the Evolution of Tectonic Boundaries in the Late Proterozoic Arabian-Nubian Shield of Northeast Africa and Arabia. *Precambrian Researches*, Volume 27, pp. 277-300.
- Kunasz, I., 1982. Foote Mineral Company – Kings Mountain Operation. *Short Course Handbook, Min. Assoc. Canada.*, Volume 8, pp. 505-511.
- Landes, K. K., 1933. Origin and classification of pegmatites. *American Mineralogist*, pp. 18 (33-56): 95-103..
- Lazzarelli, H. N., 2002. Blue Chart - Gem Identification: Natural / Treated / Synthetic / Imitation.
- Leal Neto, A., 2005. *Pegmatito Várzea Torta: Caracterização Geoquímica e Relações com os Granitos de Anatexia Adjacentes*, Fortaleza: s.n.
- Leal Neto, A., Melo, O. & Nogueira Neto, J., 2008. Pegmatito Várzea Torta: Evolução Interna, Relações com os Granitos de Anatexia Adjacentes e Potencial Metalogenético.. *Revista de Geologia da Universidade Federal do Ceará*, Volume 21, nº 2, pp. 233-249.
- Lima, M., 2008. *Caracterização Litoquímica do Granito Banabuiú e seu Encaixante (Brasil)*, s.l.: s.n.
- Lima, M. et al., 2009. Rb-Sr and K-Ar ages for pegmatites from the Banabuiú region, Borborema Province, Brazil. *Estudos Geológicos*, Volume 19 (2), pp. 188-192.
- Lindgren, W., 1933. *Mineral Deposits*. 4th ed. ed. New York: McGraw-Hill Book Co..
- Loeffler, B. M. & Burns, R. G., 1976. Shedding light on the color of gems and minerals. *American Scientist*, Volume 64, nº 06, pp. 636-647.

- London, D., 1986a. Magmatic-hydrothermal transition in the Tanco rare-element pegmatite: evidence from fluid inclusions and phase-equilibrium experiments. *American Mineralogist*, Volume 71, pp. 376-395.
- London, D., 1986b. Formation of tourmaline-rich gem pockets in miarolitic pegmatites. *American Mineralogist*, Volume 71, pp. 396-405.
- London, D., 1992. The application of experimental petrology to the genesis and crystallization of granitic pegmatites. *Canadian Mineralogist*, pp. 499-540.
- London, D., 1999. Stability of tourmaline in peraluminous granite systems: the boron cycle from anatexis to hydrothermal aureoles. *European Journal of Mineralogy*, Volume 11, nº 2, pp. 253-262.
- London, D., 2004. Geochemistry of alkali and alkaline earth elements in ore-forming granitic, pegmatites and rhyolites. In: *Rare elements geochemistry of ore deposits. Mineralogical Association of Canada short course notes.* s.l.:s.n., pp. 17-43.
- London, D., 2005. Granitic pegmatites: an assessment of current concepts and directions for the future. In: s.l.:s.n., pp. 281-303.
- London, D., 2008. Pegmatites. *Mineralogical Association of Canada.*, p. 347p..
- London, D. & Evensen, J., 2002. Beryllium in silicic magmas and the origin of beryl-bearing pegmatites. *Reviews in mineralogy & geochemistry: Beryllium, mineralogy, petrology and geochemistry*, Volume 50, pp. 445-486.
- London, D., Morgan, G. & Hervig, R., 1989. Vapor-undersaturated experiments in the system macusanite-H<sub>2</sub>O at 200 MPa. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, Volume 102, pp. 1-17.
- Lum, J. E., Viljoen, K. S. and Cairncross, B., 2016. Mineralogical and Geochemical Characteristics of Emeralds from the Leydsdorp area, South Africa. *South African Journal of Geology*, Volume 119 (2). pp.359-378.
- Makreski, P. & Jovanovski, G., 2009. Minerals from Macedonia XXIII. Spectroscopic and structural characterization of schorl and beryl cyclosilicates. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Volume 73, pp. 460-467.
- Manier-Glavinaz, V., Couty, R. & Lagache, M., 1989b. Removal of alkalis from beryl. Structural adjustments. *Canadian Mineralogist*, Volume 27, pp. 663-671.
- Marciano, V. et al., s.d. Berilos de Pegmatitos de Santa Maria de Itabira, Minas Gerais - Brasil. *GEONOMOS*, Volume 2 (2), pp. 41-50.
- Marques Jr., F., 1992. *Geologia do Campo pegmatítico de Berilândia – CE*, São Paulo: s.n.
- Marques Jr., F. & Nogueira Neto, J. A., 1992. Considerações Petrográficas do Campo Pegmatítico de Berilândia (CE). *Anais do 37º Congresso Brasileiro de Geologia*, Volume 2, pp. 53-54.

- Marques Jr., F., Nogueira Neto, J. A. & Neri, T. F. O., 1988. Contribuição à Geologia do Campo Pegmatítico de Berilândia (CE). *Anais do 35º Congresso Brasileiro de Geologia*, Volume 1, pp. 329-337.
- Mashkovtsev, R. & Lebedev, A., 1992. Infrared spectroscopy of water in beryl. *Journal of Structural Chemistry*, Volume 33, pp. 930-933.
- Mathew, R. V., Karanth, T. K., Gundu, R. & Desphande, R. S., 1998. Maxixe type colour center in natural colourless beryl from Orissa, India: an ESR and OA investigation. *Journal of Gemmology*, Volume 26 (4), pp. 238-251.
- Mauriño, C., 1976. Silicatos. In: *Iniciación práctica a la mineralogía*. Madrid: Alhambra, pp. 366-511.
- McBirney, A., 1987. Constitutional Zone Refining of Layered Intrusions. *Origins of Igneous Layering*, Volume 196, pp. 437-452.
- Merino, E., 1999. Origin of agates and other supposed vesicle fillings; an overlooked reaction to produce silica gels in basalt flows. *EOS Trans Am Geophys Union*, Volume 80, p. 1122.
- Merritt, C., 1924a. *The function of gels in the formation of pegmatites and of quartz and carbonate veins*, Manitoba, Canada: s.n.
- Merritt, C., 1924b. The function of colloids in pegmatitic growths. *Transactions of the Royal Society of Canada*, Volume 17, pp. 61-68.
- Moenke, H., 1974. Silica, the three-dimensional silicates, borosilicates and beryllium silicates. In: V. Farmer, ed. *The infrared spectra of minerals*. London: Adlard and Son Ltd., pp. 365-382.
- Morgan, G. & London, D., 1999. Crystallization of the Little Three layered pegmatite-aplite dyke, Ramona District, California.. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, pp. 310-330.
- Nasdala, L., Smith, D. C., Kaindl, R. & Ziemann, M. A., 2004. Raman spectroscopy: Analytical perspectives in mineralogical research. In: *Spectroscopic Methods in Mineralogy*. s.l.:s.n., pp. 281-343.
- Nassau, K., 1994. *Gemstone enhancement: history, science, and state of the art*. 2ª ed. ed. s.l.:utterworth-Heinemann Ltd..
- Neiva, A. & Leal Gomes, C., 2010. Geoquímica das Turmalinas do Grupo Pegmatítico Granítico Li-Cs-Ta de Napa, Alto Ligonha, Moçambique. *Revista Eletrônica de Ciências da Terra Geosciences On-line Journal*, 13, nº 04(VIII Congresso Nacional de Geologia).
- Neri, T., 2014. *Relações Petrogenéticas entre Pegmatitos e Rochas Encaixantes do Contexto dos Domínios Ceará Central e Orós Jaguaribe, Subprovíncia Pegmatítica do Ceará, Região de Cristais-Russas*, Fortaleza: s.n.
- Neves, H. T., 1987. *Berílio - Brasil exportador de minério ou produtor de óxido e liga metálica*.. Rio de Janeiro: s.n.

- Neves, S. P., Vauchez, A. & Feraud, G., 2000. Tectono-thermal evolution, magma emplacement, and shear zone development in the Caruaru area (Borborema Province, NE Brazil). *Precambrian Research*, Volume 99, pp. 1-32.
- Newman Carvalho, D. d. et al., 2007. Berilo dos Pegmatitos Ipê. Ferreirinha, Jonas Lima e Escondido, Governador Valadares, MG: Dados Cristalquímicos. *Geochimica Brasiliensis*, Volume 21, nº 2.
- Newman Carvalho, D. et al., 2013. Berilo do Pegmatito Dada do Campo Pegmatítico de Galiléia-Conselheiro Pena, MG: Dados Químico-Mineralógicos.
- Novák, M. et al., 1999. Boron-bearing 2M 1 polyolithionite and 2M (sub 1+) 1M boromuscovite from an elbaite pegmatite at Recice, western Moravia, Czech Republic. *European Journal of Mineralogy*, Volume 11 (4).
- O'Connor, P. J., Gallagher, V. & Kennan, P., 1991. Genesis of lithium pegmatites from the leinster granite margin, southeast ireland: Geochemical constraints. *Geological Journal*, Volume 26, pp. 295-305.
- Paiva, G., 1946. *Províncias Pegmatíticas do Brasil*, Rio de Janeiro: s.n.
- Parente, C., Almeida, A. & Arthaud, M., 2008. *Geologia da Folha Itatira SB.24-V-B-V. escala 1:100.000.*, Fortaleza: s.n.
- Parente, C. & Arthaud, M., 1995. O Sistema Orós – Jaguaribe no Ceará, NE do Brasil.. *Revista Brasileira de Geociências*, Volume 25 (4), pp. 297-306.
- Parkin, K. M., Loeffler, B. M. & Burns, R. G., 1977. Mössbauer spectra of kyanite, aquamarine, and cordierite showing intervalence charge transfer. *Physics and Chemistry of Minerals*, Volume 1, pp. 301-311.
- Periodini Glossary [Online] Available at: Disponível em: <<http://glossary.periodni.com/glossary.php?en=hexagonal+lattice>> Acesso em: 26 jan 2017.
- Pignatelli, I., et at., 2015. Colombian Trapiche Emeralds: Recent Advances in Understanding Their Formation. *Gems & Gemology*, fall 2015, Volume 51, nº 3.
- Pimentel, M. et al., 2000. The basement of the Brasilia Fold belt and the Goiás Magmatic Arc. In: *Tectonic Evolution of South America*. Rio de Janeiro: s.n., pp. 195-229.
- Pinillos, M. & Gavrilenko, E., 2009. *Curso Básico de Gemologia On-line*. [Online] Available at: Disponível em: <<http://www.ige.org/gemologia/curso-basico-gemologia-online/>> Acesso em: 15 jun 2016.
- Pinto, C., Drumond, J. & Féboli, W., 2002. *Projeto Leste - MG. Geologia, Etapa 1*, Belo Horizonte: s.n.
- Polli, G., 2006. Tratamento Térmico de Berilo Incolor (Goshenita) e Colorido (Água-marinha, Heliodoro e Morganita).. *Contribuição às Ciências da Terra, Série D, nº 24*, Volume 16.

Polli, G. et al., 2006. Análise da Composição Química em Variedades de Berilo, por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA). *Geochimica Brasiliensis*, Volume 20 (2), pp. 191-207.

Polli, G. et al., 2006. Comportamento Físico-Químico do Berilo a Altas Temperaturas. *Revista Brasileira de Geociências*, Volume 36 (4), pp. 593-602.

Porada, H., 1979. The Damara-Ribeira Orogen of the Pan-African/Brasiliano Cycle in Namibia (Southwest Africa) and Brazil as Interpreted in Term of Continental Collision. *Tectonophysics*, Volume 57, pp. 237-265.

Price, D. C. et al., 1976. Mössbauer effect studies of beryl. *Journal Physical Colloquium C6, Supplement 12*, Volume 37, pp. 811-817.

Radeliffe, D. & Campbell, F. A., 1966. Beryl from Birch Portage, Saskatchewan. *Canadian Mineralogist*, Volume 8, pp. 493-505.

Roberts, W. L., Rapp, G. & Weber, J., 1974. *Encyclopedia of Minerals*. s.l.:Van Nostrand Reinhold Co.

Rocha, J. C., s. d. Cor Luz, Cor Pigmento e os Sistemas RGB e CMY. *Revista Belas Artes*. pp.19.

Roda, E., 1993. *Características, distribución y petrogénesis de las pegmatitas de La Fregeneda (Salamanca, Spain)*, Vasco, Spain: s.n.

Roda, E., Pesquera, A., Velasco, F. & Fontan, F., 1999. The granitic pegmatites of the Fregeneda area (Salamanca, Spain):characteristics and petrogenesis. *Mineralogical Magazine*, Volume 63 (4), pp. 535-558.

Rolff, P., 1946. *Minerais dos pegmatitos da Borborema*, Rio de Janeiro: s.n.

Rudenko et al., S., 1975. Conditions of formation and controls of distribution of muscovite objects of the North-Baikal muscovite province, and some general problem of pegmatite consolidation.. *Muscovite Pegmatites of the URSS*, pp. 174-182.

RRUFF Database. Banco de Dados RRUFF [Online] Available at: Disponível em: <<http://rruff.info/tags=720/R050305>> Acesso em: 15 dez 2016.

RRUFF Database. Banco de Dados RRUFF [Online] Available at: Disponível em: <<http://rruff.info/tags=720/X050031>> Acesso em: 15 dez 2016.

Sampaio Filho, H. A., Sighinolfi, G. P. & Galli, E., 1973. Contribution to the crystal chemistry of the beryl. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, Volume 38, pp. 279-290.

Santiago, C., 2015. *Caracterização Mineralógica e Gemológica das Ocorrências de Opala Verde, Localmente com efeito Olho-de-Gato, na Região de Socotó, Bahia*, Rio de Janeiro: s.n.

Santos, E. & Brito Neves, B., 1984. A Província da Borborema. In.: F. Almeida & Y. Hasui, eds. *O Pré- Cambriano do Brasil*. São Paulo: s.n., pp. 123-186.

- Santos, T. et al., 2004. Evidências de crosta juvenil neoproterozóica no Ceará. *Anais Digitais do 42º Congresso Brasileira de Geologia*, Volume trabalho 1175.
- Sauer, J., 1982. Berilos. In: *Brasil, paraíso das pedras preciosas*. São Paulo: Hamburgo, pp. 19-34.
- Schaller, W., Stevens, R. & Jahns, R., 1962. An unusual beryl from Arizona. *American Mineralogist*, Volume 47, pp. 672-699.
- Schmetzer, K., Berdesinski, W. & Bank, H., 1974. Über die Mineralart und Absorptionsspectra. *Zeitschrift der Deutschen Gemmologischen Gesellschaft*, Volume 23, pp. 5-39.
- Schumann, W., 1995. *Gemas do Mundo*. s.l.:Ao Livro Tecnico.
- Schumann, W., 2006. *Gemas do Mundo*. 9 ed. São Paulo: Disal.
- Schwarz, D., 1987. *Esmeraldas: inclusões em gemas*. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Imprensa Universitária.
- Shearer, C., Papike, J. & Jolliff, B., 1992. Petrogenetic links among granites and pegmatites in the Harney Peak Rare-Element granite-pegmatite system. *Canadian Mineralogist*, Volume 30, pp. 785-809.
- Shigley, J. & Kampf, A., 1984. Gem-Bearing Pegmatites: A Review. In: *Gems & Gemology*. s.l.:Gemological Institute of America GIA.
- Silveira, F., Kindlein Jr., W. & Juchem, P., 2012. Seleção de Materiais para o Design de Joias: Esmeralda natural, sintética e imitação. *Estudos em Design, Revista online*, Volume 20, nº 1.
- Simmons, S., s.d. *A Look at Pegmatite Classifications*, Louisiana: s.n.
- Simmons, W., Webber, K., Falster, A. & Nizamoff, J., 2003. *Pegmatology – pegmatite mineralogy, petrology and petrogenesis*. Nova Orleans, EUA: Rubellite Press.
- Sinkankas, J., 1981. *Emerald and other beryls*. Radnor Pennsylvania: Chilton Book Company.
- Sinkankas, J. & Read, P., 1986. *Bery*. s.l.:Butterworths gem books.
- Skoog, D., Holler, F. & Nieman, T., 2009. *Princípios de Análise Instrumental*. 6ª Edição ed. São Paulo: Bookman.
- Souza, C., 1999. *Caracterização Mineralógica e Geoquímica dos Pegmatitos da Pederneira na Região de Santa Maria do Suaçuí, Minas Gerais*, s.l.: s.n.
- Souza, J., 1985. *Geologia dos Pegmatitos de Metais Raros da Região W e NW de Solonópole – CE (Brasil)*, Fortaleza: s.n.

- Sowerby, J. & Keppler, H., 2002. The effect of fluorine, boron and excess sodium on the critical curve in the albite - H<sub>2</sub>O system. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, Volume 143, pp. 32-37.
- Stewart, D., 1978. Petrogenesis of lithium-rich pegmatite. *American Mineralogist*, Volume 63, pp. 970-980.
- Streckeisen, A., 1976. To each plutonic rock its proper name. *Earth Science Review*, Volume 12, pp. 1-33.
- Strong, D. & Hanmer, S., 1981. The leucogranites of southern Brittany: origin by faulting, frictional heating fluid flux and fractional melting. *Canadian Mineralogist*, Volume 19, pp. 163-176.
- Taylor, B. E. & Friedrichsen, H., 1983. Oxygen and hydrogen isotope disequilibria in the Landsverk I pegmatite, Evje, southern Norway: Evidence for anomalous hydrothermal fluids.. *Norsk Geologisk Tidsskrift*, Volume 63, pp. 199-209.
- Taylor, M. et al., 2002. Petrogenesis of rare-element granitic aplite–pegmatites: a new approach. *International Mineralogical Association General Meeting Program with Abstracts*, Volume 18, p. 260.
- Teixeira, J. et al., 2010. Geotectonic setting and metallogeny of the northern São Francisco craton, Bahia, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, Volume 30 (2), pp. 71-83.
- Thomas, R. & Klemm, W., 1997. Microthermometric Study of Silicate Melt Inclusions in Variscan Granites from SE Germany: Volatile Contents and Entrapment Conditions.. *Journal of Petrology*, Volume 38, pp. 1758-1765.
- Thomas, R., Webster, J. & Heinrich, W., 2000. Melt inclusions in pegmatite quartz: complete miscibility between silicate melts and hydrous fluids at low pressure. *Contrib Mineral Petrol*, Volume 139, pp. 394-401.
- Thomas, R. et al., 2006. The transition from peraluminous to peralkaline granitic melts: evidence from melt inclusions and accessory minerals. *Lithos*, Volume 91, p. 137–149.
- Thompson, E., 1992. Novel Colours. *Philosophical Studies*, Volume 67, pp. 105-133.
- Trueman, D.L. & Cerný, P., 1982. Exploration for rare-element granitic pegmatites. In: Cerný (ed.). *Granitic pegmatites in science and industry. Miner. Ass. Can. Short Course Handbook*, Volume 8: pp. 463-493.
- Tröger, W., 1979. *Optical determination of rock forming minerals*. Stuttgart: E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung Science Publishers.
- Trompette, R., 1994. *Geology of Western Gondwana (2000-500 Ma)*. Balkema, Rotterdam: s.n.
- Vauchez, A. et al., 1995. The Borborema shear zone system, NE Brazil.. *Journal of South American Earth Sciences*, Volume 8 (3,4), pp. 247-266.

- Viana, R., 2002. *Estudo comparativo de pegmatitos dos distritos de Araçuaí e Governador Valadares (MG): geocronologia e caracterização físico-química de água-marinha e moscovita*, Ouro Preto: s.n.
- Viana, R. et al., 2001a. The unusual Mössbauer spectrum of beryl. *Hyperfine Interactions*, Volume 134 (1), pp. 193-197.
- Viana, R., Jordt-Evangelista, H. & Costa, G., 2001b. Caracterização químico-mineralógica e espectroscopia Mössbauer de água-marinha da região de Pedra Azul, nordeste de Minas Gerais. *Revista Brasileira de Geociências*, Volume 31 (1), pp. 89-94.
- Viana, R. R. et al., 2002a. Characterization of beryl (aquamarine variety) by Mössbauer spectroscopy. *Physics and Chemistry of Minerals*, Volume 29, pp. 78-86.
- Viana, R. R., Jordt-Evangelista, H., da Costa, G. M. & Stern, W. B., 2002b. Characterization of beryl (aquamarine variety) from pegmatites of Minas Gerais, Brazil. *Physics and Chemistry of Minerals*, Volume 29 (10), pp. 668-679.
- Vidal, F. W. H. & Nogueira Neto, J. A., 2005. Minerais de Pegmatitos. In: *Rochas e Minerais Industriais do Ceará*. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral-CETEM, editado em Fortaleza, pp. 67-81.
- Vieira, R. A., 2010. *Aplitopegmatitos com elementos raros da região entre Almendra (V.N. de Foz-Côa) e Barca D'Alva (Figueira de Castelo Rodrigo). Campo aplitopegmatito da Fregeneda-Almendra.*, Portugal: s.n.
- Walton, L., 2004. Exploration criteria for coloured gemstone deposits in the Yukon. *Yukon Geological Survey*, p. 184.
- Webber, K., Simmons, W., Fauster, A. & Foord, E., 1999. Cooling rates and crystallization dynamics of shallow level pegmatite-aplite dykes, San Diego Country, California. In: *American Mineralogist*. s.l.:s.n., pp. 708-717.
- Webster, R., 1983. *Gems: their sources, descriptions and determination*. 4<sup>a</sup> Ed. ed. London: Butterworth & Co. (Publishers) Ltd..
- Winkler, H., 1979. *Petrogenesis of Metamorphic Rocks*. São Paulo: Springer-Verlag.
- Wood, D. & Nassau, K., 1967. The infrared spectra of foreign molecules in beryl. *Journal of Chemistry and Physics*, Volume 47, pp. 2220-2228.
- Wood, D. & Nassau, K., 1968. The characterization of beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy. *American Mineralogist*, Volume 53 (5/6), pp. 777-800.