



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

AROL JOSUE ROJAS

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICO-MINERALÓGICA E COMPORTAMENTO
TÉRMICO DAS ÁGUA-MARINHAS DA LAVRA TERRA BRANCA, SÃO JOSÉ DA
SAFIRA (MG)**

FORTALEZA

2021

AROL JOSUE ROJAS

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICO-MINERALÓGICA E COMPORTAMENTO TÉRMICO
DAS ÁGUA-MARINHAS DA LAVRA TERRA BRANCA, SÃO JOSÉ DA SAFIRA (MG)

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Geologia. Área de concentração: Geologia.

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

FORTALEZA

2021

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)

R645c Rojas, Arol Josue.
Caracterização Químico-Mineralógica e Comportamento Térmico das Água-marinhas da Lavra Terra Branca, São José da Safira (MG) / Arol Josue Rojas. – 2021.
127 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Geologia, Fortaleza, 2021.
Orientação: Prof. Dr. José de Araújo Nogueira Neto.

1. Berilo. 2. Pegmatito. 3. Água-marinha. I. Título.

CDD 551

AROL JOSUE ROJAS

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICO-MINERALÓGICA E COMPORTAMENTO TÉRMICO
DAS ÁGUA-MARINHAS DA LAVRA TERRA BRANCA, SÃO JOSÉ DA SAFIRA (MG)

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Geologia.
Área de concentração: Geologia.

Aprovada em: 22/01/2021.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dra. Irani Clezar Mattos
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Haroldo Monteiro Lima
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dra. Martha Noélia Lima
Universidade Federal de Goiás (UFG)

Prof. Dr. Marcelo Reis Rodrigues da Silva
Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)

Para todos aqueles que estiveram neste longo processo de aprendizagem e realização.

AGRADECIMENTOS

Escrever agradecimentos é uma tarefa difícil, pois sempre se comete injustiças, esquecendo-se de mencionar alguém, mesmo assim agradeço:

Ao meus pais Julia Rojas Diaz e Mario Antonio Ramirez (*in memoriam*) pela educação, incentivo e amor em todos os momentos.

A Yarlís Yaneth Conde Herrera, minha companheira que sempre ficou do meu lado neste longo andar.

Às minhas irmãs, Coromoto, Yulimaira e Ahilin, pelo apoio incondicional, compreensão e estímulo, principalmente nos momentos mais difíceis.

Aos meus irmãos Luis e Mario que sempre me proporcionaram uma grande força e estímulo.

Às minhas sobrinhas, Mikeisy, Krisser, Margim, Ayarith e sobrinhos, Jhon, EmJesus e Alberto, tenta-se ser um exemplo para eles.

Ao Programa de Pós Graduação em Geologia do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Ceará, pela oportunidade de desenvolver mais uma meta.

Ao meu Orientador Dr: José de Araújo Nogueira Neto, pelo acompanhamento e sugestões ao longo desta caminhada.

Ao Secretario do Programa de Pós Graduação em Geologia do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Ceará. Senhor: João Benício Junior, pela sempre disponibilidade para ajudar nos trâmites administrativos.

Ao Gestor de Turismo da Prefeitura de São José da Safira (MG), Licenciado: José Antônio Dias dos Santos pelo acompanhamento e sugestões no campo da pesquisa.

Ao Professor Dr: Edgar Batista de Medeiros Júnior, Coordenador do Laboratório de Difração de raios X do Departamento de Geologia da Universidade Federal de Ouro Preto, pela ajuda nas Análises de Difração de raios X.

Ao Professor Dr: Sukarno Olavo Ferreira do Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa pela realização das Análises de Micro Fluorescência de raios X.

Ao Professor Dr: Lincoln Carlos Silva de Oliveira do Instituto de Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, pela ajuda na Termogravimetria e Análises Térmicas Diferenciais.

A Professora Dra: Thaise Matte Manhabosco, Coordenadora do Laboratório de Tratamento Térmico do Departamento de Física da Universidade Federal de Ouro Preto, pela ajuda e acompanhamento nos Tratamentos Térmicos e Dilatometria.

Ao Professor Dr: Thiago Cazati, Coordenador do Laboratório de Materiais Optoeletrônicos (**LAMOE**) do Departamento de Física da Universidade Federal de Ouro Preto, pela realização das Análises de Espectroscopia de Absorção Óptica.

À Pesquisadora Me: Patricia Capelari de Oliveira do Laboratório Multiusuário do Programa de Pós Graduação em Ciências Farmacêuticas (**CiPharma**) do Instituto de Ciências Exatas e Biológicas (ICEB) da Universidade Federal de Ouro Preto, pela realização das Análises de Espectroscopia de Absorção no Infravermelho.

Ao Pesquisador Me: Kidney de Oliveira Gomes Neves, Vice Coordenador do Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear (**NMRLAB**) do Centro de Apoio Multidisciplinar (CAM) da Universidade Federal do Amazonas, pela ajuda e orientação nas Análises de Ressonância Magnética Nuclear.

Ao Professor Dr: Luciano de Moura Guimarães, Coordenador do Laboratório de Espectroscopia Raman do Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa pela obtenção das Análises de Espectroscopia Raman.

Ao Professor Dr: Andrea Paesano Júnior do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, pela ajuda nas Análises de Espectroscopia Mössbauer.

À Professora Me: Heidi Soraia Berg do Grupo de Pesquisa em Análise de Discurso e Ensino de Línguas (**GEADEL**) da Universidade Federal do Acre, pela disponibilização da Sala de Estudo para trabalhar na redação da Tese.

Ao Senhor Antônio Celso Torres do Laboratório de Geoquímica Ambiental (**LGqA**) do Departamento de Geologia da Universidade Federal de Ouro Preto, pela grande ajuda e boa disposição que sempre teve comigo na preparação das amostras.

Ao Fotografo Sr: Eduardo Troppia na Cidade de Ouro Preto pelas fotos das amostras estudadas.

Aos colegas do Programa de Pós Graduação em Geologia, Joni Gaspar Marques e Fabio André Martins que sempre foram os meus grandes parceiros.

Aos Professores da Banca Examinadora: Dra. Martha Noélia Lima, Dra. Irani Clezar Mattos, Dr. Haroldo Monteiro Lima e ao Dr. Marcelo Reis Rodrigues da Silva, pelas valiosas sugestões realizadas para a melhora do trabalho.

Finalmente ao Arquiteto de nosso Universo "**DEUS**" pela luz e sensatez nos momentos mais difíceis.

“O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001”.

Leve na sua memória para o resto de sua vida, as coisas boas que surgiram no meio das dificuldades. Elas serão uma prova de sua capacidade em vencer as provas e lhe darão confiança na presença divina, que nos auxilia em qualquer situação, em qualquer tempo, diante de qualquer obstáculo. (Chico Xavier).

RESUMO

A água-marinha é uma variedade de berilo com fórmula $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, sua cor varia desde o azul claro até o esverdeado. Suas características de cor e beleza tem contribuído para qualificar ela como um mineral de grande importância na indústria gemológica. A Lavra Terra Branca situa-se no Município de São José da Safira (MG). O pegmatito alvo do estudo está inserido em rochas do Grupo Rio Doce, Formação São Tomé que é definida como uma sequência de metamorfitos de fácies anfibolito. Na pesquisa foram aplicadas diversas técnicas analíticas na Caracterização Químico-Mineralógica e o comportamento térmico das água-marinhas da lavra, entre estas: Densimetria, Refratometria, Difração de raios X, Micro Fluorescência de raios X, Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial Simultâneas, as Espectroscopias de Absorção Óptica, de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier, de Ressonância Magnética Nuclear, Raman e Mössbauer, além de Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente, Dilatometria e Tratamento Térmico. Os resultados das análises da densidade relativa das amostras de água-marinhas da referida lavra estiveram no intervalo de 2,532 a 2,744g/cm³. A amostras estudadas apresentam um acréscimo nesse valor, possivelmente devido ao teor de álcalis presente na composição química dos cristais. Em relação aos índices de refração, n_o varia de 1,569 a 1,574, n_e de 1,572 a 1,579, enquanto a birrefringência varia de 0,003 a 0,006. As análises dos parâmetros de cela unitária mostraram que a_o varia de 9,183401 a 9,212630Å, c_o de 9,176362 a 9,205471Å, a razão c_o/c_a varia de 0,997942 a 1,000597 e o volume de cela unitária de 671,12 a 675,94Å³. A determinação da razão c_o/c_a indica que o berilo tem predominância para o Tipo N (normal). As curvas termogravimétricas indicaram uma primeira perda endotérmica de massa entre 0,01 a 0,27% no intervalo de temperatura 164-169°C, uma segunda perda endotérmica de massa de 0,01 a 1,08% no intervalo de temperatura de 631-665°C, e finalmente uma terceira perda endotérmica de massa mais representativa de 0,05 a 2,62% no intervalo de temperatura de 856-868°C. Esses valores estão associados a perda parcial de H₂O, perda maior de CO₂ e perda total de H₂O ou álcalis respectivamente. Os espectros de absorção óptica indicam a presença de duas absorções principais centradas em 370 e 820nm atribuídas a Fe³⁺ e Fe²⁺ respectivamente. Através das espectroscopias de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier e Raman foi evidenciada a presença dos componentes fluidos H₂O, Tipos I e II, e CO₂. Nesses componentes fluidos tiveram predominância as moléculas de água do Tipo II, que indicam a presença de íons alcalinos localizados nos canais abertos do berilo, e que podem ser ocupados por cátions e/ou

moléculas como, Cs^+ , K^+ , Li^+ Na^+ entre outros. Por meio da Espectroscopia Mössbauer foi relacionada a presença de Fe^{2+} , em três sítios cristalográficos (octaédrico, tetraédrico e nos canais estruturais) e pouco Fe^{3+} em sítios octaédricos. Sobre a origem da cor azul das água-marinhas tem se relacionado o elemento Fe como cromóforo, as análises químicas realizadas por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES), permitiram estabelecer a relação existente entre a intensidade da cor azul e o teor de ferro das amostras analisadas. Os valores de Fe_2O_3 , estiveram entre 0,39 e 0,99% em peso, dados que não representam teores altos considerando cristais de água-marinhas de outros locais do mundo. Mesmo assim merece destaque os teores de Na_2O_3 , entre 0,21 e 0,32% em peso, onde o sódio, trata-se do álcali mais representativo dentro da estrutura das amostras analisadas, essa relação poderia ser indicativa de berilos alcalinos. Finalmente a aplicação do tratamento térmico nas amostras, indicou que desde o ponto de vista óptico, a mudança da cor das água-marinhas pode ser alcançada, com aquecimentos de até quatro horas de duração e temperaturas entre 200 e 800°C aproximadamente. A maioria das amostras tratadas termicamente até os 800°C tiveram mudanças na sua cor, e suas propriedades químicas e mineralógicas permaneceram quase inalteradas. Entretanto a partir dos 800°C, especificamente aos 1000°C, ocorreram modificações mais radicais no que se refere as propriedades químicas e mineralógicas, atribuídas a uma possível transformação de fase do mineral.

Palavras-chave: Pegmatito. Berilo. Água-marinha.

ABSTRACT

Aquamarine, a variety of beryl with the formula $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, varies in color from light blue to greenish. Its color and beauty have contributed to qualifying it as an important mineral in the gemological industry. The Terra Branca Mine is located in the São José da Safira Municipality (MG). The object of study (pegmatite) is found in rocks of the Rio Doce Group, São Tomé Formation, defined as a sequence of metamorphites of amphibolite facies. Various analytical techniques were applied in the chemical-mineralogical characterization and thermal behavior of aquamarines from the mine, including densimetry, refractometry, X-ray diffraction, X-ray micro fluorescence, thermogravimetry and simultaneous differential thermal analysis, optical absorption spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance, Raman and Mössbauer spectroscopies, as well as inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, dilatometry and heat treatment. The relative density of the aquamarine samples from the aforementioned mine ranged from 2.532 to 2.744, with values increasing in the samples studied, possibly due to the alkali content of the crystals. The refractive indices do not vary between 1.569 and 1.574 or 1.572 and 1.579, while birefringence varies from 0.003 to 0.006. Analysis of the unit cell parameters showed that a varies from 9.183401 to 9.212630Å, c from 9.176362 to 9.205471Å, the c/a ratio from 0.997942 to 1.000597 and the cell volume unit from 671.12 to 675.94Å³. The c/a ratio indicates that beryl is predominantly type N (normal). The thermogravimetric curves indicated a first mass loss between 0.01 and 0.27% from 164 to 169 ° C, a second endothermic mass loss of 0.01 to 1.08% in the 631-665 ° C temperature range, and a third more representative endothermic mass loss of 0.05 to 2.62% between 856 and 868 ° C. These values are associated with partial loss of H₂O, greater loss of CO₂ and total loss of H₂O or alkalis, respectively. The optical absorption spectra indicate the presence of two main absorptions at 370 and 820nm, attributed to Fe³⁺ and Fe²⁺, respectively. The presence of the fluid components H₂O Types I and II, and CO₂ was detected by Fourier transform and Raman infrared absorption spectroscopies. Type II water molecules predominate in these fluid components, indicating the presence of alkali ions in the open channels of beryl, which can be occupied by cations and / or molecules such as Cs⁺, K⁺, Li⁺+ Na⁺, among others. Mössbauer spectroscopy revealed the presence of Fe²⁺ in three crystallographic sites (octahedral, tetrahedral and in the structural channels) and a small amount of Fe³⁺ in octahedral sites. In regard to the origin of the blue color of aquamarines, the element Fe has been reported as a chromophore, and the chemical analyses performed by inductively coupled plasma atomic

emission spectrometry (ICP-AES) made it possible to establish the relationship between the intensity of the blue color and the iron content of the samples analyzed. The Fe_2O_3 values were between 0.39 and 0.99% by weight, which are not high when compared to aquamarine crystals from other parts of the world. Likewise, it is worth highlighting the Na_2O_3 contents (between 0.21 and 0.32% by weight), where sodium is the most representative alkali within the structure of the analyzed samples. This relationship suggests the beryl is alkaline. Finally, the application of heat treatment to the samples indicates that from an optical standpoint, the color of aquamarines can be changed by heating them for up to four hours at temperatures between 200 and 800 ° C. Most of the samples heat treated up to 800 ° C experienced a change in color, and their chemical and mineralogical properties remained almost unchanged. However, at 1000 ° C, more marked modifications occurred in their chemical and mineralogical properties, due to a possible phase transformation in the mineral.

Keywords: Pegmatite. Beryl. Aquamarine.

RESUMEN

La aguamarina es una variedad de berilo con fórmula $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, su color varía desde azul claro hasta verdoso. Sus características de color y belleza han contribuido para calificarla como un mineral de gran importancia en la industria gemológica. La Mina Tierra Blanca se sitúa en el Municipio São José da Safira (MG). La pegmatita objeto de estudio está insertada en rocas del Grupo Rio Doce, Formación São Tomé que es definida como una secuencia de metamorfitas de facies anfibolita. En la pesquisa fueron aplicadas diversas técnicas analíticas en la Caracterización Químico-Mineralógica y el comportamiento térmico de las aguamarinas de la mina, entre estas: Densimetría, Refractometría, Difracción de rayos X, Micro Fluorescencia de rayos X, Termogravimetría y Análisis Térmico Diferencial Simultáneos, las Espectroscopias de Absorción Óptica, de Absorción en el Infrarrojo con Transformada de Fourier, de Resonancia Magnética Nuclear, Raman y Mössbauer, además de Espectrometría de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente, Dilatometría y Tratamiento Térmico. Los resultados de los análisis de la densidad relativa de las muestras de aguamarinas de la referida mina estuvieron en el intervalo de 2,532 a 2,744 gr/cm^3 . Las muestras estudiadas presentan un crecimiento en ese valor, posiblemente debido al contenido de álcalis presente en la composición química de los cristales. En relación a los índices de refracción, n_o varía de 1,569 a 1,574, n_e de 1,572 a 1,579, en cuanto que la birrefringencia varía de 0,003 a 0,006. Los análisis de los parámetros de celda unitaria mostraron que a_o varía de 9,183401 a 9,212630 Å, c_o de 9,176362 a 9,205471 Å, la relación c_o/c_a varía de 0,997942 a 1,000597 y el volumen de celda unitaria de 671,12 a 675,94 Å³. La determinación de la razón c_o/c_a indica que el berilo tiene predominancia para el Tipo N (normal). Las curvas termogravimétricas indicaron una primera pérdida de masa entre 0,01 a 0,27% en el intervalo de temperatura 164-169°C, una segunda pérdida endotérmica de masa de 0,01 a 1,08% en el intervalo de temperatura de 631-665°C, y finalmente una tercera pérdida endotérmica de masa más representativa de 0,05 a 2,62% en el intervalo de temperatura de 856-868°C. Esos valores están asociados a pérdida parcial de H_2O , pérdida mayor de CO_2 y pérdida total de H_2O o álcalis respectivamente. Los espectros de absorción óptica indican la presencia de dos absorciones principales centradas en 370 y 820 nm atribuidas a Fe^{3+} y Fe^{2+} respectivamente. A través de las espectroscopias de Absorción en el Infrarrojo con Transformada de Fourier y Raman fue evidenciada la presencia de los componentes fluidos H_2O Tipos I y II, y CO_2 . En esos componentes fluidos tuvieron predominancia las moléculas de agua del Tipo II, que indican la presencia de iones alcalinos localizados en los canales abiertos del berilo, y que

pueden ser ocupados por cationes y/o moléculas como, Cs^+ , K^+ , Li^+ Na^+ entre otros. Por medio de Espectroscopia Mössbauer fue relacionada la presencia de Fe^{2+} , en tres sitios cristalográficos (octaédrico, tetraédrico y en los canales estructurales) y poco Fe^{3+} en sitios octaédricos. Sobre el origen del color azul de las aguamarinas há sido relacionado el elemento Fe como cromóforo, los análisis químicos realizados con Espectrometría de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES), permitieron establecer la relación existente entre la intensidad del color azul y el contenido de hierro de las muestras analizadas. Los valores de Fe_2O_3 , estuvieron entre 0,39 e 0,99% en peso, datos que no representan contenidos altos considerando cristales de aguamarinas de otros lugares del mundo. Así mismo merece destacar los contenidos de Na_2O_3 , entre 0,21 e 0,32% en peso, donde el sodio, se trata del álcali más representativo dentro de la estructura de las muestras analizadas, esa relación podría ser indicativa de berilos alcalinos. Finalmente, la aplicación del tratamiento térmico en las muestras, indicó que desde el punto de vista óptico, el cambio de color de las aguamarinas puede ser alcanzado, con calentamientos de hasta cuatro horas de duración y temperaturas entre 200 y 800°C aproximadamente. La mayoría de las muestras tratadas térmicamente hasta los 800°C tuvieron cambios en su color, y sus propiedades químicas y mineralógicas permanecieron casi inalteradas. Entre tanto a partir de los 800°C, específicamente a los 1000°C, ocurrieron modificaciones más radicales en lo que se refiere a las propiedades químicas y mineralógicas, atribuidas a una posible transformación de fase del mineral.

Palavras-clave: Pegmatita. Berilo. Aguamarina.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Localização e vias de acesso da área de estudo.....	28
Figura 2	– Localização da lavra Terra Branca, Município São José da Safira, alvo do estudo.....	29
Figura 3	– Localização da Província Pegmatítica Oriental do Brasil destacando o Distrito Pegmatítico de São José da Safira.....	31
Figura 4	– Localização do Orógeno Araçuaí.....	32
Figura 5	– Distritos pegmatíticos de Minas Gerais e zonas adjacentes que compõem a Província Pegmatítica Oriental do Brasil.....	36
Figura 6	– Distribuição dos principais Distritos pegmatíticos em Minas Gerais.....	37
Figura 7	– Distrito Pegmatítico São José da Safira.....	38
Figura 8	– Geologia da área de estudo.....	40
Figura 9	– Vista da associação mineralógica na lavra Terra Branca.....	41
Figura 10	– Estrutura cristalina do berilo.....	45
Figura 11	– Estados do Brasil com ocorrências de água-marinhas.....	48
Figura 12	– Ocorrências de água-marinhas no Município Limoeiro de Anadia (AL).....	48
Figura 13	– Ocorrências de água-marinhas no Estado da Bahia.....	49
Figura 14	– Ocorrências de água-marinhas no Estado de Ceará, Municípios Quixeramobim, Solonópole e Milhã.....	51
Figura 15	– Ocorrências de água-marinhas no Estado de Espírito Santo.....	52
Figura 16	– Ocorrências de água-marinhas no Município Cavalcante (GO).....	53
Figura 17	– Ocorrências de água-marinhas no Estado de Minas Gerais.....	54
Figura 18	– Principais ocorrências de água-marinhas no município São José da Safira.....	55
Figura 19	– Ocorrências de água-marinhas no Estado da Paraíba.....	56
Figura 20	– Ocorrências de água-marinhas no Estado do Rio Grande do Norte.....	57

Figura 21 – Algumas amostras de água-marinhas utilizadas na pesquisa.....	58
Figura 22 – Mistura de pó de água-marinha com NaCl no moinho de ágata.....	60
Figura 23 – Espectrômetro Infravermelho Varian 640-IR.....	62
Figura 24 – Equipamento de corte ISOMET 1000.....	67
Figura 25 – Dilatometro Marca Linseis Modelo L75 Platinum Series.....	68
Figura 26 – Forno Tubular FlyEver.....	69
Figura 27 – Presença de moléculas de água do Tipo I e II na estrutura do berilo.....	89
Figura 28 – Amostras: A) sem tratamento térmico, B) após do tratamento térmico.....	103

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1	– Diagramas d vs n_e e d vs n_o , mostrando uma tendência de correlação positiva.....	72
Gráfico 2	– Razão c_o/a_o e número de amostras analisadas.....	74
Gráfico 3	– Difrátogramas de raios X das amostras estudadas.....	75
Gráfico 4	– Valores de c versus c_o/a_o de berilo azul de diferentes ocorrências do mundo.....	77
Gráfico 5	– Dados de porcentagens em peso para alguns óxidos selecionados nas amostras analisadas, observa-se uma correlação positiva entre o FeO e o Na ₂ O.....	79
Gráfico 6	– Dados de porcentagens em peso para o FeO e o Na ₂ O de amostras de berilo azul de diferentes lavras no Brasil, realizados por Micro fluorescência de raios X.....	80
Gráfico 7	– Curvas termogravimétricas de dez amostras de água-marinhas.....	82
Gráfico 8	– Espectros de absorção óptica em amostras de água-marinhas.....	84
Gráfico 9	– Espectros de FTIR, Região 1, de amostras de água-marinhas.....	87
Gráfico 10	– Espectros de FTIR, Região 2, de amostras de água-marinhas.....	87
Gráfico 11	– Espectros de FTIR, Região 3, de amostras de água-marinhas.....	88
Gráfico 12	– Espectros de amostras de água-marinhas na região de baixo deslocamento Raman.....	92
Gráfico 13	– Espectros de amostras de água-marinhas na região de alto deslocamento Raman.....	93
Gráfico 14	– Espectros Mössbauer de amostras de água-marinhas.....	96
Gráfico 15	– Análises químicas para óxidos por ICP-AES.....	99
Gráfico 16	– Curvas dilatométricas de duas amostras, indicando as temperaturas de transformação de fases ocorridas no mineral.....	102

Gráfico 17	– Espectros de absorção óptica em amostras: (a) sem tratamento e (b) após do tratamento térmico.....	107
Gráfico 18	– Espectros de FTIR de amostras de água-marinhas: (a) sem tratamento e (b) após do tratamento térmico.....	109
Gráfico 19	– Espectros Raman de amostras de água-marinhas: (a) sem tratamento e (b) após do tratamento térmico.....	110
Gráfico 20	– Espectros Mössbauer de amostras de água-marinhas: (a) sem tratamento e (b) após do tratamento térmico.....	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Datações realizadas nos pegmatitos do Estado de Minas Gerais e os diversos autores que os estudaram.....	34
Tabela 2 – Distritos Pegmatíticos da Província Pegmatítica Oriental do Brasil no Orógeno Araçuaí, com referências das idades pesquisadas.....	35
Tabela 3 – Classificação geológica, paragenética e geoquímica de pegmatitos graníticos segundo Černý e Ercit.....	43
Tabela 4 – Dados das Densidades relativas (d) obtidas nas amostras.....	70
Tabela 5 – Índices de refração e birrefringencia das amostras estudadas.....	71
Tabela 6 – Parâmetros <i>a</i> e <i>c</i> e volume da cela unitária (V).....	72
Tabela 7 – Micro fluorescência de raios X, de amostras estudadas.....	78
Tabela 8 – Perdas de massa em quinze amostras de água-marinhas estudadas.....	81
Tabela 9 – Teores de lítio e hidrogênio, obtidos por Ressonância magnética nuclear....	90
Tabela 10 – Bandas em amostras analisadas (cm ⁻¹), região de baixo deslocamento Raman.....	91
Tabela 11 – Bandas em amostras analisadas (cm ⁻¹), região de alto deslocamento Raman.....	94
Tabela 12 – Parâmetros hiperfinos das amostras estudadas.....	96
Tabela 13 – Porcentagens de óxidos obtidos pelo método de ICP-AES.....	97
Tabela 14 – Valores da variação de comprimento, dimensão linear relativa e coeficiente de expansão térmica de duas amostras analisadas por dilatométrica.....	101
Tabela 15 – Mudanças nas densidades relativas (d) após do tratamento térmico.....	105
Tabela 16 – Índices de Refração e Birrefringencia (B), nas amostras estudadas, antes e após do tratamento térmico.....	106
Tabela 17 – Parâmetros hiperfinos das amostras estudadas antes e após do tratamento térmico.....	112

Tabela 18 – Porcentagens das concentrações de óxidos obtidos pelo método de ICP-AES nas amostras antes e após do tratamento térmico.....	113
--	-----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

XRD	<i>X-Ray Diffraction</i> / Difração de raios X
EDXRF	<i>Energy Dispersive X-Ray Fluorescence</i> / Fluorescência de raios X por Dispersão de Energia
TG/DTA	<i>Thermogravimetry and Differential Thermal Analysis</i> / Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial Simultâneas
OAS	<i>Optical Adsorption Spectroscopy</i> / Espectroscopia de Absorção Óptica
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> / Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier
NMR	Nuclear Magnetic Resonance / Ressonância Magnética Nuclear
MS	<i>Mössbauer Spectroscopy</i> / Espectroscopia Mössbauer
ICP-AES	<i>Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry</i> / Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente
DIL	<i>Dilatometry</i> / Dilatometria
PPOB	Província Pegmatítica Oriental do Brasil
CPRM	Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais
SIGMINE	Sistema de Informações Geográficas da Mineração
DPSQ	Distrito Pegmatítico de Solonópole-Quixeramobim
IVCT	Transferência de carga intervalência

LISTA DE SÍMBOLOS

Δ	Birrefringência
λ	Comprimento de onda da radiação X
θ	Ângulo de Bragg entre o feixe incidente e os planos reticulares
\cong	Aproximadamente
Γ	Largura de linha à meia altura
δ	Desvio ou Deslocamento Isomérico
ΔE_q	Desdobramento Quadrupolar

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	27
1.1	Localização da Área de Estudo.....	28
1.2	Organização da Tese.....	29
2	CONHECIMENTO GEOLÓGICO REGIONAL.....	31
2.1	Província Pegmatítica Oriental do Brasil.....	31
2.2	Orógeno Araçuai.....	32
2.3	Distritos Pegmatíticos.....	34
<i>2.3.1</i>	<i>Distrito Pegmatítico São José da Safira.....</i>	<i>37</i>
2.4	Geologia Local.....	38
<i>2.4.1</i>	<i>Grupo Rio Doce.....</i>	<i>38</i>
2.5	Mineralogia da Lavra Terra Branca.....	40
3	BERILO.....	42
3.1	Propriedades Cristalográficas.....	45
<i>3.1.1</i>	<i>Estrutura cristalina.....</i>	<i>45</i>
<i>3.1.2</i>	<i>Geminação.....</i>	<i>45</i>
<i>3.1.3</i>	<i>Morfologia cristalina.....</i>	<i>46</i>
3.2	Propriedades Físicas.....	46
<i>3.2.1</i>	<i>Clivagem.....</i>	<i>46</i>
<i>3.2.2</i>	<i>Cor.....</i>	<i>46</i>
<i>3.2.3</i>	<i>Densidade relativa.....</i>	<i>46</i>
<i>3.2.4</i>	<i>Diafaneidade/Brilho.....</i>	<i>46</i>
<i>3.2.5</i>	<i>Dureza.....</i>	<i>46</i>
<i>3.2.6</i>	<i>Fratura.....</i>	<i>46</i>
<i>3.2.7</i>	<i>Traço.....</i>	<i>47</i>
3.3	Composição Química.....	47
3.4	Principais ocorrências de água-marinhas no Brasil.....	47
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	58
4.1	Densimetria.....	59
4.2	Refratometria.....	59
4.3	Difração de raios X.....	59
4.4	Micro Fluorescência de raios X.....	60

4.5	Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial Simultâneas.....	61
4.6	Espectroscopia de Absorção Óptica.....	62
4.7	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier.....	62
4.8	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.....	63
4.9	Espectroscopia Raman.....	63
4.10	Espectroscopia Mössbauer.....	65
4.11	Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES).....	65
4.12	Dilatometria.....	66
4.13	Tratamento Térmico.....	68
5	DISCUSSÃO E RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS E MINERALÓGICOS DAS ÁGUA-MARINHAS DA LAVRA TERRA BRANCA.....	70
5.1	Densimetria.....	70
5.2	Refratometria.....	71
5.3	Difração de raios X.....	72
5.4	Micro Fluorescência de raios X.....	77
5.5	Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial Simultâneas.....	80
5.6	Espectroscopia de Absorção Óptica.....	83
5.7	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier.....	86
5.8	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.....	90
5.9	Espectroscopia Raman.....	90
5.10	Espectroscopia Mössbauer.....	94
5.11	Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES)	97
6	DISCUSSÃO E RESULTADOS DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DAS ÁGUA-MARINHAS DA LAVRA TERRA BRANCA.....	101
6.1	Dilatometria.....	101
6.2	Tratamento Térmico.....	102
6.2.1	<i>Efeitos do tratamento térmico nas propriedades físicas das água-marinhas...</i>	103
6.2.1.1	<i>Densimetria.....</i>	105

6.2.1.2	<i>Refratometria.....</i>	106
6.2.2	<i>Efeitos do tratamento térmico nas propriedades químicas e mineralógicas das água-marinhas.....</i>	106
6.2.2.1	<i>Espectroscopia de Absorção Óptica.....</i>	107
6.2.2.2	<i>Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier...</i>	109
6.2.2.3	<i>Espectroscopia Raman.....</i>	110
6.2.2.4	<i>Espectroscopia Mössbauer.....</i>	111
6.2.2.5	<i>Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES).....</i>	113
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	114
	REFERÊNCIAS.....	118

1 INTRODUÇÃO

A área de estudo situa-se na Província Pegmatítica Oriental do Brasil, que abrange os estados da Bahia, Espírito Santo, Minas Gerais e Rio de Janeiro numa área aproximadamente de 150.000Km², sendo que mais de um 90% dessa área encontra-se na zona leste do Estado de Minas Gerais, ocupando a Unidade Geotectônica Orógeno Araçuaí. Rochas graníticas e pegmatitos de idades que variam desde o final do Neoproterozóico até o Cambro-Ordoviciano, cobrem 1/3 desta região (Pedrosa-Soares *et al.*, 2009).

Assim corpos graníticos da Província Pegmatítica Oriental do Brasil tem sido estudados em relação a sua importância econômica, mineralógica e controle estrutural (e.g. Paiva, 1946; Correia-Neves *et al.*, 1986; Cassedanne, 1991; Garibaldi, 1994; Gandini *et al.*, 1997a; Gandini *et al.*, 1997b; Gandini e Cesar-Mendes, 1998; Gandini *et al.*, 1998; Gandini, 1999; Gandini *et al.*, 2000; Nalini Jr *et al.*, 2000; Noce *et al.*, 2000; Gandini *et al.*, 2001; Dias, 2002; Dardenne e Shobbenhaus, 2003; De Carvalho *et al.*, 2003a, 2003b, 2003c; De Carvalho, 2004, 2009; Heilbron *et al.*, 2004; Kahwage e Mendes, 2005; Pedrosa-Soares *et al.*, 2008, 2011; Petitgirard *et al.*, 2009). A maioria desses estudos concentraram-se nos Distritos pegmatíticos de Araçuaí, Padre Paraíso, Malacacheta, Conselheiro Pena, Santa Maria de Itabira, Caratinga e Pedra Azul. Pouca atenção tem sido dada à corpos pegmatíticos localizados no Distrito de São José da Safira. Sabendo da existência de poucos trabalhos na região, o que indica escassos conhecimentos sobre dados físicos, químicos e mineralógicos dessas ocorrências gemológicas.

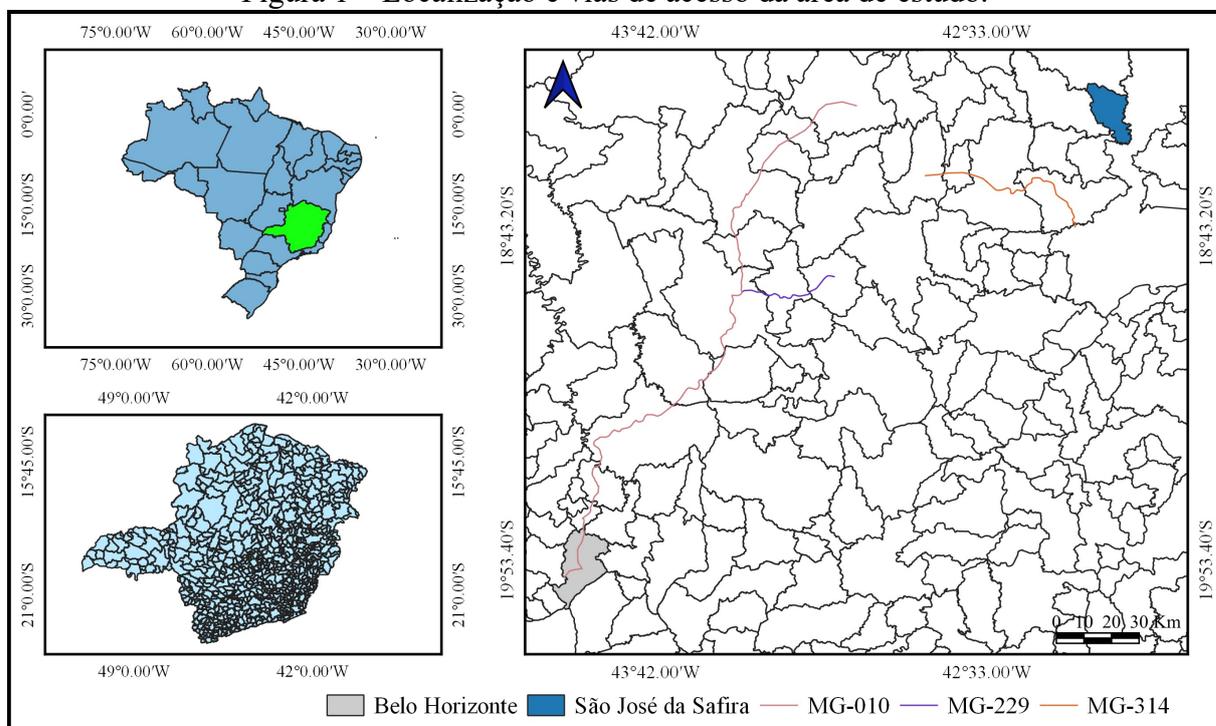
O objetivo da pesquisa é a Caracterização Químico-Mineralógica das água-marinhas da lavra Terra Branca no Município São José da Safira e seu comportamento ao serem submetidas ao tratamento térmico através da realização de diversas técnicas químicas, físicas e mineralógicas, além do estudo da geologia local.

Os resultados alcançados na pesquisa podem ser utilizados para o entendimento da química mineral das água-marinhas e realizar estudos comparativos com outras lavras existentes na região e do Brasil para uma melhor compreensão da gênese mineral. Além de compreender através do uso de tratamento térmico a importância ou não dos tratamentos realizados nas gemas e as possíveis melhorias na qualidade gemológica desse mineral, bem como às características da cor, visando uma melhor renda para os produtores locais da Região de São José da Safira.

1.1 Localização da área de estudo

A área da pesquisa encontra-se localizada no município São José da Safira (Figura 1), no leste do Estado de Minas Gerais. O acesso se faz a partir da capital do estado, Belo Horizonte, e é realizado em um percurso de aproximadamente 400,80km. A lavra Terra Branca é alcançada a partir de Belo Horizonte via a MG-010 na qual se percorre 163,30km até a localidade Conceição do Mato Dentro, depois pega-se a MG-229 por aproximadamente 59,70km até Senhora do Porto pela BR-120, seguidamente pela MG-314 por 250,50km até chegar em São José da Safira. A partir deste ponto, percorre por estrada de terra por aproximadamente 2km até chegar na denominada Fazenda Safirão/Safirinha.

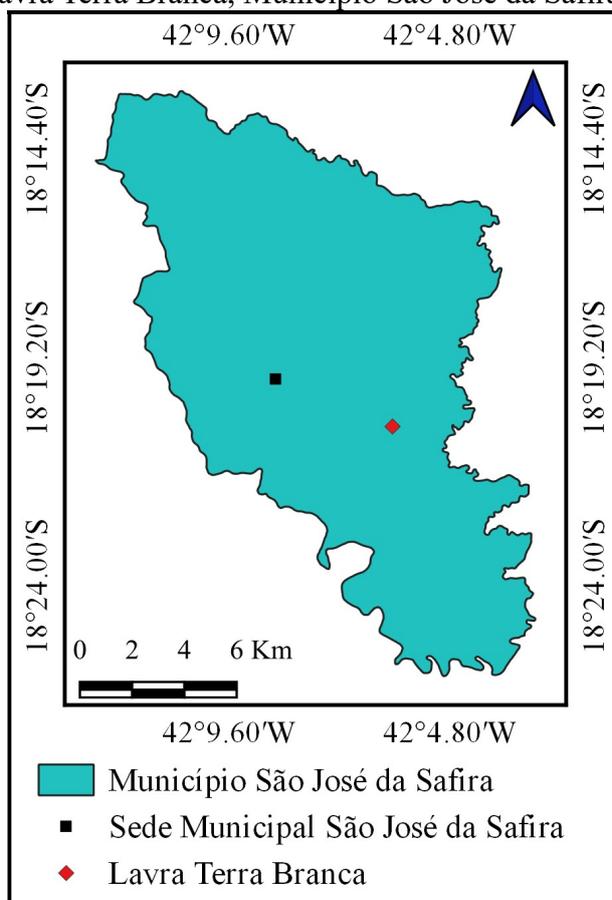
Figura 1 – Localização e vias de acesso da área de estudo.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

A Lavra Terra Branca possui uma área de 49,92 hectares e coordenadas geográficas: Latitude $18^{\circ}20'11''436$ e Longitude $42^{\circ}05'43''440$ (Figura 2).

Figura 2 – Localização da lavra Terra Branca, Município São José da Safira, alvo do estudo.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

1.2 Organização da Tese

A partir desta descrição pretende-se facilitar a leitura e compreensão do conteúdo da tese e de forma geral descrever a distribuição do trabalho de pesquisa desenvolvido.

Neste primeiro capítulo é apresentada a introdução referente à tese, englobando os objetivos do estudo, justificativas e a localização da área com suas vias de acesso.

Seguidamente no capítulo dois, apresenta-se uma breve descrição do conhecimento geológico regional.

O terceiro capítulo refere-se a informações das propriedades cristalográficas, propriedades físicas, composição química do berilo e um esboço das principais ocorrências de água-marinhas no Brasil.

Na sequência, é apresentada no quarto capítulo uma descrição detalhada dos materiais e métodos utilizados na execução desta pesquisa, que abarca uma síntese dos métodos analíticos utilizados para a caracterização física-química e mineralógica das amostras estudadas, além da descrição da tecnologia utilizada, dos respectivos laboratórios e entidades envolvidas na execução deste trabalho.

No quinto capítulo são apresentadas as discussões e resultados da caracterização físico-química e mineralógica, produto das análises realizadas nas amostras água-marinhas, associando com as informações obtidas neste trabalho. São apresentadas algumas descrições comparativas, podendo ser visualizadas sob a forma de gráficos e diagramas.

O capítulo seis versa sobre as discussões e resultados do comportamento das amostras quando submetidas ao tratamento térmico, tentando associar esses resultados aos já existentes, realizando alguns gráficos e diagramas para alcançar uma melhor compreensão da pesquisa.

As considerações finais são apresentadas no capítulo sete e; por último, as referências bibliográficas utilizadas ao longo desta pesquisa.

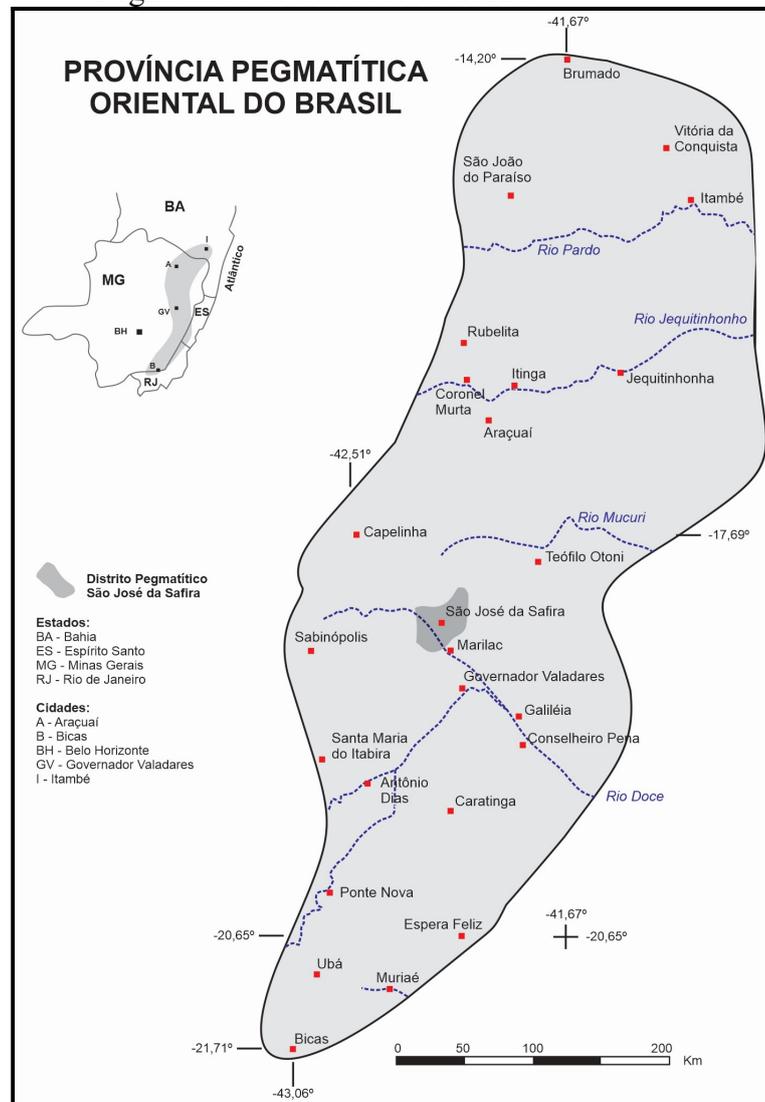
2 CONHECIMENTO GEOLÓGICO REGIONAL

A lavra objeto desta pesquisa encontra-se inserida geologicamente na Província Pegmatítica Oriental do Brasil (PPOB), porção leste do Estado de Minas Gerais, fazendo parte do Orógeno Araçuaí.

2.1 Província Pegmatítica Oriental do Brasil

Segundo Cassedanne, (1991) e Garibaldi, (1994) os pegmatitos portadores de berilo no estado de Minas Gerais estão inseridos em sua totalidade na Província Pegmatítica Oriental do Brasil constituindo a maior parte desta província pegmatítica (Figura 3).

Figura 3 – Localização da Província Pegmatítica Oriental do Brasil destacando o Distrito Pegmatítico de São José da Safira.



Fonte: adaptado de Correia-Neves (1997).

Essa província é portadora de um grande número de corpos pegmatíticos de origem ígnea, sendo cristalizados a partir de magmas graníticos residuais intrusivos, desenvolvido durante o evento Brasileiro (650 a 450Ma), por anatexia com mineralogia mais simples, formados a partir da fusão parcial e mobilização de material félsico (Correia-Neves *et al.*, 1986; Pedrosa-Soares *et al.*, 2001).

2.2 Orógeno Araçuaí

O Orógeno Araçuaí abrange uma grande área do estado de Minas Gerais (Figura 4), está localizado na margem sudeste do Cráton São Francisco e encontra-se orientado aproximadamente na direção N-S, com vergência para o oeste (Almeida, 1977). De acordo com Pedrosa-Soares *et al.*, (2007) sua estruturação é identificada por um conjunto de componentes geotectônicos que caracterizam um orógeno colisional sucessor de um orógeno acrecionário de margem continental ativa, tais como depósitos de margem passiva, lascas ofiolíticas, zona de sutura, arco magmático, granitos sin-colisionais e plutonismo pós-colisional.

O Orógeno Araçuaí constitui um sistema de dobramentos desenvolvido de forma paralela à margem leste do Cráton São Francisco e que se estende até a margem atlântica do Brasil (Almeida, 1977; Trompette, 1994). As principais unidades litoestratigráficas do orógeno Araçuaí presentes na região foram classificadas em cinco supersuítes e foram denominadas como G1, G2, G3, G4 e G5, considerando dados geocronológicos de U-Pb em zircões, características geoquímicas e petrológicas além das relações de campo (Pedrosa-Soares *et al.*, 2008, Pedrosa-Soares *et al.*, 2009).

Figura 4 – Localização do Orógeno Araçuaí.



Fonte: adaptado de Pedrosa-Soares *et al.*, (2011).

Pedrosa-Soares *et al.*, (2011), descreveram os estágios de desenvolvimento do plutonismo no Orógeno Araçuaí como:

G1 pré-colisional (630-585Ma).

G2 sin-colisional (585-560Ma).

G3 tardi a pós-colisional (560-530Ma).

G4 pós-colisional (530-500Ma).

G5 pós-colisional (500-480Ma).

A supersuíte G1 é representada majoritariamente por tonalitos e granodioritos e de forma subordinada granitos cálcio-alcalinos metaluminosos.

A supersuíte G2 é consituída pela granitogênese peraluminosa que ocorre na forma de batólitos, stocks e corpos tabulares com litotipos predominantes de biotita-cordierita-granada-sillimanita granito (Cavalcante *et al.*, 2014; Melo *et al.*, 2016).

A supersuíte G3 apresenta como produtos típicos leucogranitos autóctones a parautóctones que são provenientes da fusão parcial dos granitos da G2 deformados (De Campos *et al.*, 2004).

Os corpos ígneos representados na supersuíte G4 de composição peraluminosa e que são constituídos por biotita granito, muscovita-granada leucogranito e granitos (Pedrosa-Soares *et al.*, 2011).

Finalmente a supersuíte G5 esta composta de monzogranitos, charnockitos e sienogranitos que apresentam evidências de fluxos magmáticos sem sobreposição de deformação em estado sólido (De Campos *et al.*, 2004; Pedrosa-Soares *et al.*, 2011).

Os principais corpos pegmatíticos mineralizados que se encontram na Província Pegmatítica Oriental do Brasil são, em sua maioria, derivados dos granitos sin-colisionais pertencentes a supersuíte G2 e pós-colisionais das supersuítes G4 e G5 (Heilbron *et al.*, 2004). Para os mesmos autores os pegmatitos da supersuíte G2 são ricos em gemas, como as fantásticas amostras de rubelitas extraídas da lavra de Jonas, além dos depósitos conhecidos de espodumênio gemológico (kunzita e hiddenita) e de brazilianita (Pegmatito Itatiaia) e minerais industriais na região de Conselheiro Pena (Pegmatitos Candinho, Eduardo, Ciganinha e Morganita). A supersuíte G4 apresenta uma grande variedade de gemas principalmente turmalinas, água-marinhas e morganitas, além de minerais raros, minerais destinados às indústrias da cerâmica e o vidro e minerais de lítio (Pegmatitos Sexta Feira, Cavalito Morto, Marcelo, Mina do Cruzeiro). A supersuíte G5 caracterizada por pegmatitos ricos em água-marinhas e topázio (Pegmatitos Angico e Mucaia).

Diversos autores correlacionaram as idades dos corpos pegmatíticos na Província Pegmatítica Oriental do Brasil a manifestações pós-tectônicas tardias da Orógenia Brasileira (TABELA 1).

Tabela 1 – Datações realizadas nos pegmatitos do Estado de Minas Gerais e os diversos autores que os estudaram, * todas as idades Rb/Sr referem-se à $\lambda = 1,42 \times 10^{-11}$ anos⁻¹.

Autor/Ano	Local/ Mineral ou Rocha	Resultado obtido
Sá (1977)	Araçuaí - xistos, granitóides	Rb/Sr: 673Ma Rb/Sr: 538Ma
Moura (1977)	Araçuaí - muscovita	K/Ar: 480Ma
Andrade <i>et al.</i> , (1977)	Araçuaí - xistos, granitóides	Rb/Sr: 673Ma Rb/Sr: 538Ma
Cordani e Teixeira (1979)	Eugenópolis (Caparaó) - mica, feldspato	Rb/Sr*: 452±15Ma K/Ar: 469Ma Rb/Sr: 492±15Ma
Teixeira (1982)	João Monlevade - feldspatos alcalinos	Rb/Sr: 545Ma
Marciano (1985)	Governador Valadares - muscovita, microclínio	Rb/Sr: 501±14Ma Rb/Sr: 497±13Ma
Mascarenhas e Garcia (1989)	Vitória da Conquista - muscovita	K/Ar: 709±20 e 660±37Ma
Marciano <i>et al.</i> , (1993)	Santa Maria de Itabira - muscovita	K/Ar: 502±10Ma
Marciano (1995)	Santa Maria de Itabira (lavra Morro escuro) - muscovita	K/Ar: 519±10Ma
Gomes e Oliveira (2017)	Santa Maria de Itabira (lavra euxenita) - monazita	K/Ar: 462±33Ma

Fonte: adaptado de Correia-Neves *et al.*, 1986, Marciano, 1995 e Gandini 1999.

Mediante análises de dados geocronológicos obtidos na Província Pegmatítica Oriental do Brasil (Correia-Neves *et al.*, 1986; Pinto *et al.*, 2002), permitiram concluir que ao final do Ciclo Brasileiro houve uma geração de uma grande quantidade de material pegmatítico.

2.3 Distritos Pegmatíticos

Os distritos pegmatíticos são porções de uma província pegmatítica, essa denominação é utilizada devido a parâmetros como afinidades ígneas, mineralógicas, estruturais, geoquímicas e geocronológicas. (Pedrosa-Soares *et al.*, 2009) identificaram onze distritos pegmatíticos no Orógeno Araçuaí considerando a distribuição geográfica dos pegmatitos, assim como suas idades e principais recursos minerais, além das relações com as rochas encaixantes e os granitos parentais. Na Tabela 2, Pedrosa-Soares *et al.*, (2009)

identificaram as idades dos diferentes Distritos Pegmatíticos da Província Pegmatítica Oriental do Brasil no Orógeno Araçuaí, segundo diferentes autores.

Tabela 2 – Distritos Pegmatíticos da Província Pegmatítica Oriental do Brasil no Orógeno Araçuaí, com referências das idades pesquisadas por a) Pedrosa-Soares *et al.*, 2009, b) Noce *et al.*, 2000, c) Whittington *et al.*, 2001, d) Silva *et al.*, 2008, e) Petitgirard *et al.*, 2009, f) Nalini Jr *et al.*, 2000, g) Basílio *et al.*, 2000, h) Ribeiro-Althoff *et al.*, 1997, i) Fernandes, 2001, j) Queiroga *et al.*, 2007, k) Horn, 2006, l) De Campos *et al.*, 2004. ⁺Tamanho do corpo em relação à sua espessura: muito pequeno <0,5m; pequeno 0,5-5m; médio, 5-15m; grande, 15-50m; muito grande. ⁺⁺Baseado em Černý, 1991, Pedrosa-Soares *et al.*, 2009.

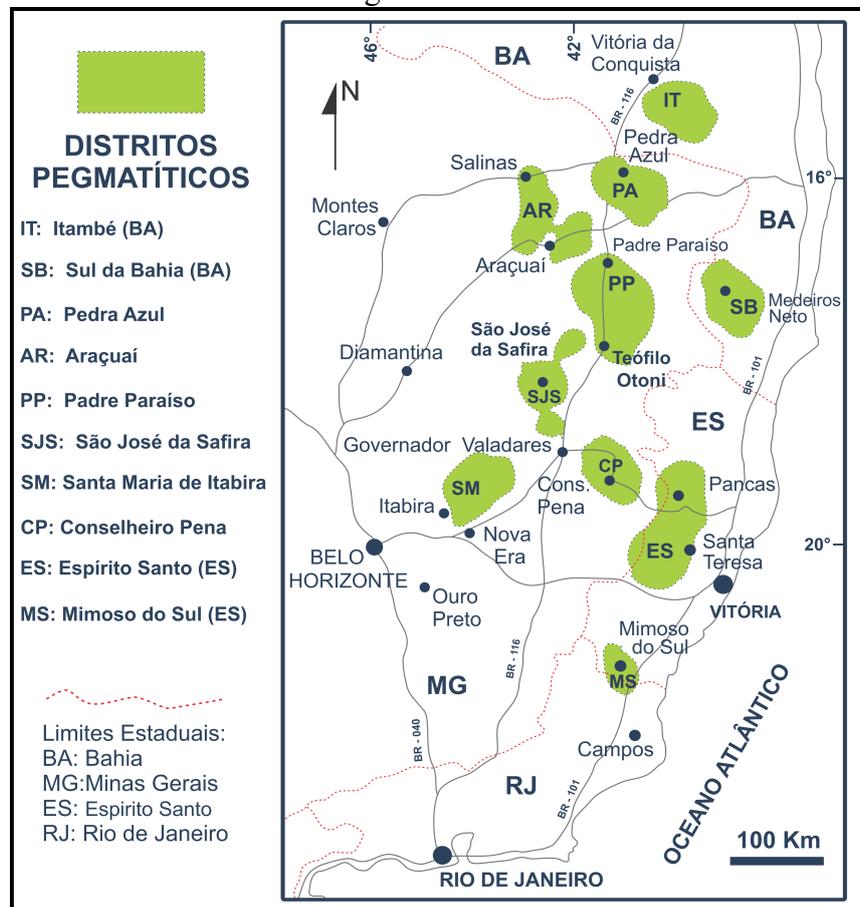
Distrito / Idade	Recursos Minerais	Tamanho do pegmatito⁺ /Tipo e classe⁺⁺	Rocha geradora ou hospedeira
Pedra Azul ^a 497Ma	Água-marinha, topázio, quartzo.	Muito pequeno a pequeno / residual a elementos raros.	Granitos.
Padre Paraíso ^b 519Ma	Água-marinha, topázio, quartzo, goshenita.	Muito pequeno a pequeno / residual a elementos raros.	Granitos e Charnockitos.
Araçuaí ^{c,d} 525-550Ma	Espodumênio, granito ornamental, variedades gemológicas de turmalina, berilo e quartzo, feldspato industrial, shorlita, ambligonita, albita, petalita, apatita, fosfatos raros, cassiterita, columbita-tantalita, bismutinita.	Muito grande a muito pequeno, residual, a elementos raros.	Granitos, micaxisto, metagrauvaca, quartzito, rocha meta-ultramáfica.
Ataléia ^b 519Ma	Água-marinha.	Muito pequeno a pequeno / residual a elementos raros.	Granitos.
São José da Safira ^e 535Ma	Feldspato industrial, turmalina, berilo (minério), muscovita, água-marinha, granada, albita, apatita, heliodoro, Mn-tantalita, bertrandita, microlita, zircão.	Muito grande a médio, residual, a elementos raros a muscovita.	Granitos, micaxisto, metagrauvaca, quartzito, rocha meta-ultramáfica.
Conselheiro Pena ^f 582Ma	Feldspato industrial, variedades gemológicas de turmalina, berilo e quartzo, berilo (minério), trifilita e fosfatos raros, kunzita	Muito grande a médio, residual, a elementos raros.	Granitos, micaxisto, metagrauvaca, quartzito, rocha meta-ultramáfica.
Malacacheta ^g 535Ma	Alexandrita, crisoberilo, muscovita, berilo	Possivelmente residual e sistemas hidrotermais.	Granitos; micaxisto, rocha metaultramáfica.

Santa Maria de Itabira ^{h,i} 650-500Ma	Esmeralda, alexandrita, água-marinha, amazonita, fenacita	Possivelmente anatóticos e sistemas hidrotermais.	Xisto ultramáfico, formação ferrífera, migmatito.
Caratinga ^j 575Ma	Caolim, coríndon, berilo (minério)	Possivelmente anatóticos, abissais.	Paragnaisse migmatítico.
Espera Feliz ^k 500Ma	Água-marinha, topázio, quartzo	Muito pequeno a pequeno, residual, a elementos raros.	Granitos.
Espírito Santo ^l 575-490Ma	Caolim, quartzo, água-marinha, topázio	Muito pequeno a pequeno, residual, em geral anatóticos	Paragnaisse migmatítico e granitos

Fonte: adaptado de Pedrosa-Soares *et al.*, 2009.

Cornejo e Bartorelli (2010) indicaram diferentes Distritos pegmatíticos em Minas Gerais e zonas adjacentes que compõem a Província Pegmatítica Oriental do Brasil (Figura 5), sendo produtores de minerais gemológicos de berílio (principalmente esmeralda, água-marinha, crisoberilo, fenacita, além de turmalinas e espodumênio).

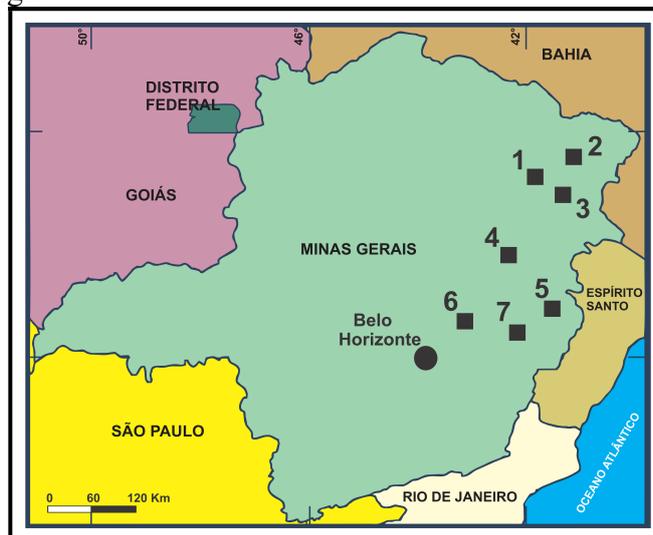
Figura 5 – Distritos pegmatíticos de Minas Gerais e zonas adjacentes que compõem a Província Pegmatítica Oriental do Brasil.



Fonte: adaptado de Cornejo e Bartorelli (2010).

Outro tipo de classificação da localização dos Corpos pegmatíticos no estado de Minas Gerais foi realizado por Castañeda *et al.*, (2001) eles descreveram sete grandes áreas de corpos pegmatíticos (Figura 6).

Figura 6 – Distribuição dos principais Distritos pegmatíticos em Minas Gerais, 1) Araçuaí-Itinga, 2) Pedra Azul, 3) Padre Paraíso, 4) São José da Safira, 5) Conselheiro Pena, 6) Santa Maria de Itabira, 7) Caratinga.



Fonte: adaptado de Castañeda *et al.*, (2001).

A Lavra Terra Branca alvo desta pesquisa encontra-se inserida no Distrito Pegmatítico de São José da Safira o qual será brevemente descrito.

2.3.1 Distrito Pegmatítico São José da Safira

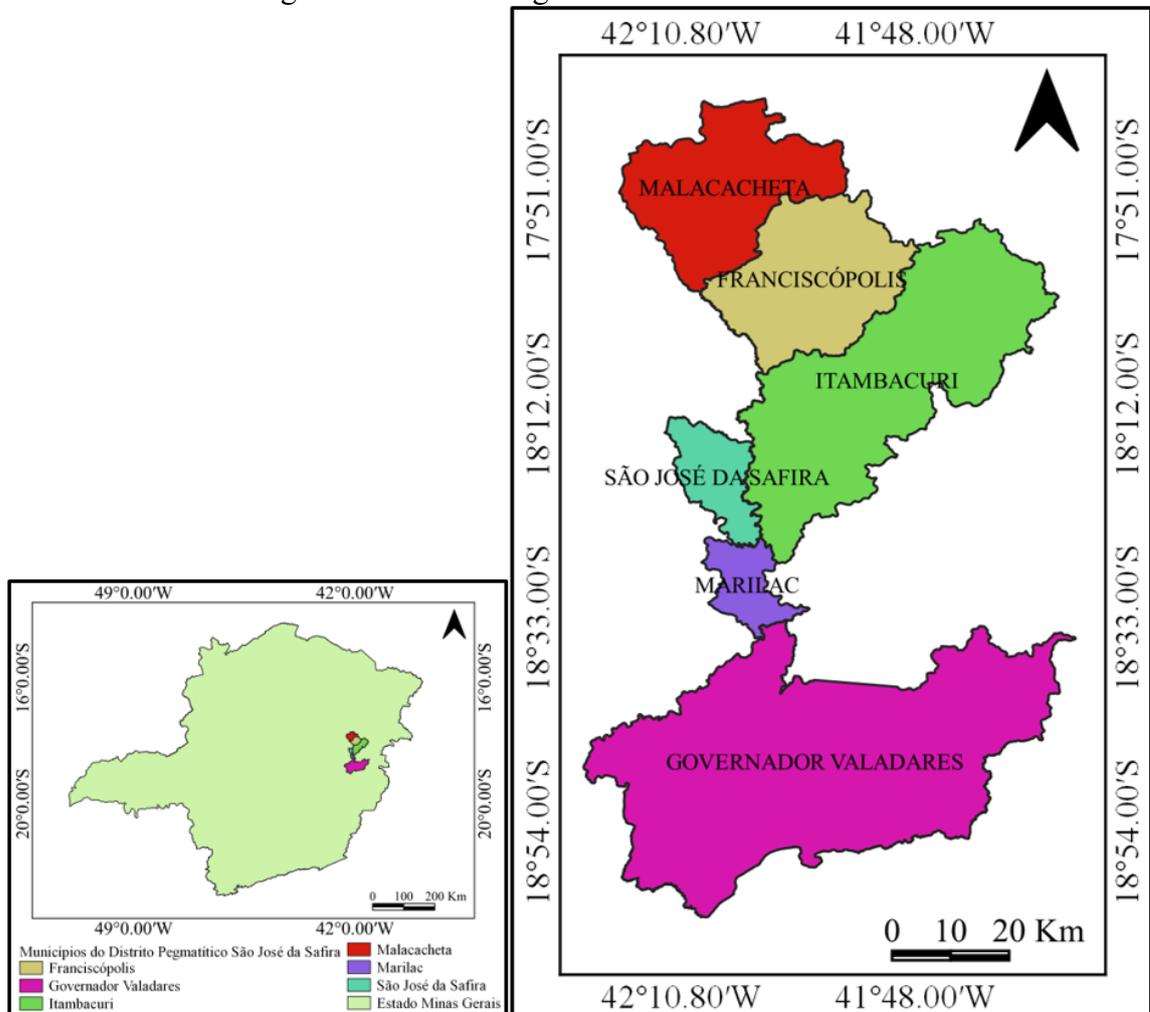
Neste Distrito estão localizados pegmatitos residuais da supersuíte G4 além de pegmatitos ricos em berilo e/ou muscovita. São descritas rochas encaixantes como granada-mica xistos de fácies anfíbolito, com silimanita e granada-biotita gnaiss presentes localmente, ambos com intercalações de rocha calciossilicática, quartzito do Grupo Macaúbas distal e rochas meta-ultramáficas (Pedrosa-Soares *et al.*, 2009).

Na região a maioria dos corpos pegmatíticos presentes são tabulares, tabulares ramificados ou lenticulares e muitos deles apresentam espessuras maiores a 50 metros sendo considerados muito grandes (Pedrosa-Soares *et al.*, 2009). Incluem-se neste distrito os municípios de Governador Valadares, Marilac, São José da Safira, Malacacheta, Franciscópolis e Itambacuri (Netto *et al.*, 1998, Figura 7).

O distrito é destaque pelas belíssimas elbaitas produzidas, dentre as principais minas mais conhecidas estão as lavras do Cruzeiro, Pederneira e Aricanga, além da lavra Santa Rosa que segundo Cornejo e Bartorelli (2010) é considerada uma das dez maiores

produtoras de turmalinas no mundo. Os depósitos aluvionares de Alexandrita (Corrego do Fogo) no município de Malacacheta, figura entre os principais garimpos dessa gema no mundo.

Figura 7 – Distrito Pegmatítico São José da Safira.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

2.4 Geologia Local

Os cristais de água-marinha na Lavra Terra Branca, se encontram no corpo pegmatítico encaixados concordantemente nas rochas metassedimentares da Formação São Tomé do Grupo Rio Doce (Figura 8).

2.4.1 Grupo Rio Doce

Barbosa *et al.*, (1966) usaram a denominação “Grupo Rio Doce” onde o Grupo foi dividido nas Formações São Tomé, composta de quartzo-biotita, xisto muscovítico e granatífero e a Formação Figueira, constituída por gnaisse bandado apresentando finas

camadas de quartzito e leitos de anfíbolito. Fanton *et al.*, (1978) propuseram denominar a Formação São Tomé descrita por Barbosa *et al.*, (1966) como Grupo São Tomé, englobando a Formação Tumiritinga e os micaxistos das Formações Córrego de Funil e Palmital. Silva e Veronese (1987) reclassificaram a Formação São Tomé como Grupo, subdividindo-o nas formações homônimas e a Formação Tumiritinga, considerando os Grupos São Tomé e Crenaque como coberturas neoproterozóicas, metamorfizadas e deformadas no Ciclo Brasileiro.

Vieira (1993) denominou de Complexo São Tomé e descreveu do topo para a base em: a) quartzo-muscovita-clorita-turmalina-estaurolita-granada-xisto, granada-muscovita-quartzo-xisto, estaurolita-granada-quartzo-biotita-muscovita-xisto e quartzo-muscovita-xisto, com intercalações de quartzito, granada-biotita gnaiss com turmalina e tremolita quartzito; b) gnaisses xistosos; c) quartzitos com bandas micáceas; e d) clorita-tremolita-actinolita-talco-xisto.

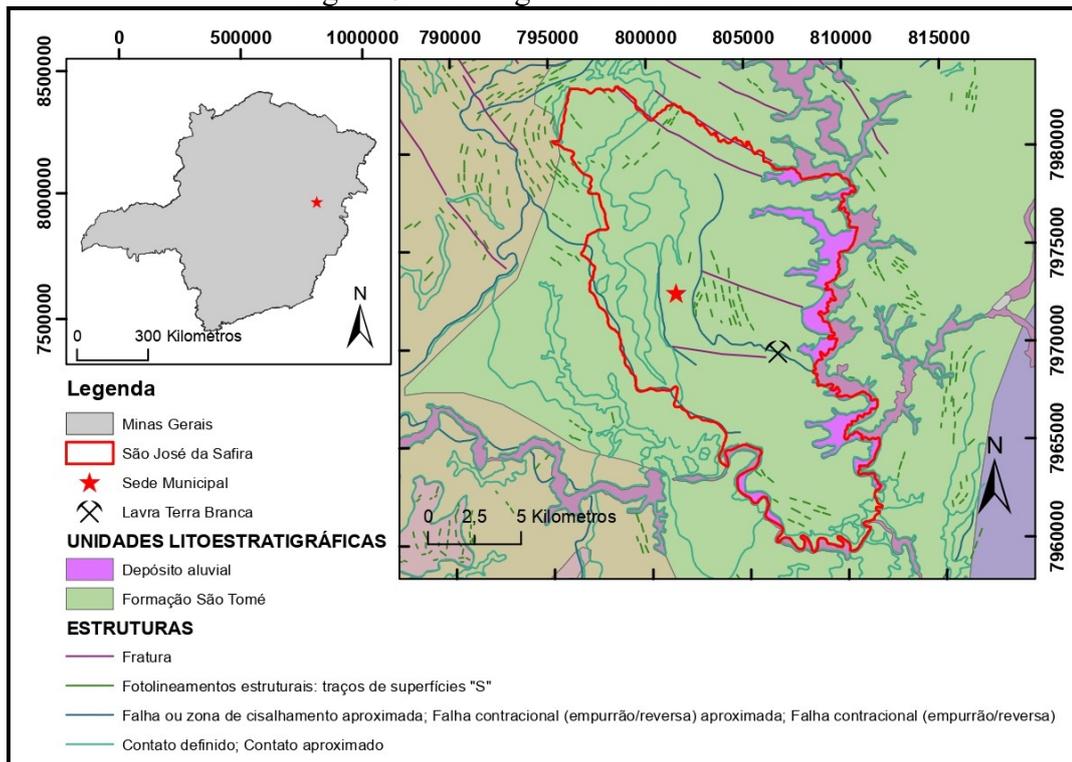
O termo Rio Doce foi usado por Pedrosa-Soares *et al.*, (1994) para descrever uma sucessão predominantemente psamo-pelítica, sem termos conglomeráticos e vulcânicos de idade proterozóica. Nalini Jr, (1997) indicou como parte do Grupo Rio Doce ao Xisto São Tomé (a biotita, muscovita, estaurolita e granada).

Rochas metassedimentares da Formação São Tomé foram interpretadas por Pedreira *et al.*, (1997) como turbiditos produtos de uma sucessão caracterizada por arenitos maciços (Ta), arenitos com laminação planar (Tb), arenitos finos com ondulações cavalgantes (Tc), siltitos com laminação planar (Td) e pelitos (Te).

Para Pinto *et al.*, (2001) a estratigrafia do Grupo Rio Doce na Região a oeste de Teófilo Otoni estaria composta pela Formação Concórdia junto com as Formações São Tomé e Tumiritinga. O Grupo Rio Doce foi dividido por Oliveira (2001) nas Formações São Tomé, Tumiritinga e João Pinto, lateralmente correlatas.

O Grupo Rio Doce foi subdividido por Vieira *et al.*, (2004) e Vieira *et al.*, (2006) do topo a base, nas Formações João Pinto (quartzito), Palmital do Sul (micaxisto e gnaiss), São Tomé (metagrauvaca, micaxisto e metadacito) e Tumiritinga (micaxisto, gnaiss e a descrição pela primeira vez de rochas vulcânicas neste grupo).

Figura 8 – Geologia da área de estudo.



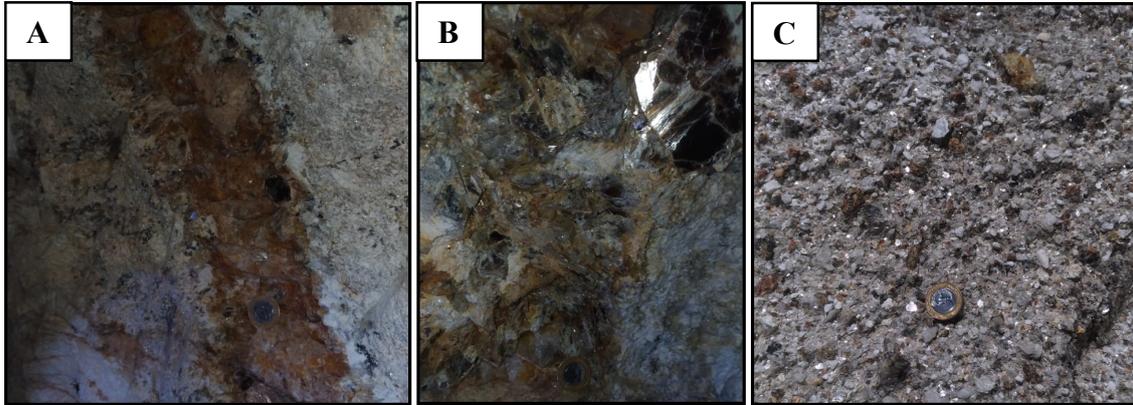
Fonte: elaborado pelo autor (2021).

2.5 Mineralogia da Lavra Terra Branca

O corpo pegmatítico da Lavra Terra Branca trata-se de um pegmatito de grande porte, apresentando 35m de altura, na parte aflorante, e comprimento superior a 200 metros. Possui morfologia tabular e está disposto concordantemente com a encaixante. Esse pegmatito é conhecido como produtor das variedades gemológicas, água-marinha e turmalina. Deve-se ressaltar que a exploração neste corpo é realizada em duas galerias.

A mineralogia da Lavra Terra Branca é simples, composta basicamente por quartzo, biotita, moscovita, albita, granada, espodumênio, ambligonita e turmalina (Gemológica e Industrial) (Figura 9).

Figura 9 – Vista da associação mineralógica na lavra Terra Branca. A e B) Veios do pegmatito Terra Branca formado por albita, quartzo, muscovita. C) Pegmatito Terra Branca com presença de muscovita.



Fonte: elaborado pelo autor (2021)

3 BERILO

O nome berilo tem origem antiga, sendo derivado da palavra grega *Beryllos*, que foi aplicado para designar as gemas verdes (esmeraldas). Ainda hoje a denominação berilo é aplicada a um mineral composto quimicamente por um silicato de alumínio e berílio que é utilizado como gema e recebe nomes específicos de acordo com as colorações que apresenta.

Em 1926, utilizando estudos mais avançados de sua estrutura interna, Bragg e West, caracterizaram segundo a disposição dos átomos na rede cristalina que o berilo pertence ao sistema cristalino hexagonal.

Klockmann e Ramdohr (1961) propuseram a existência de dois tipos de berilo: classificando-os de comum ou industrial e nobre ou de qualidade gema. Sendo que o berilo que tem qualidade gemológica pode apresentar-se límpido, transparente a translúcido, de brilho intenso, bem cristalizado, formado pelas variedades água-marinha (azul), esmeralda (verde), heliodoro (amarelo), goshenita (incolor), morganita (rosa) e bixbita (vermelho).

A geologia do berilo de qualidade gemológica está relacionada aos pegmatitos graníticos que são classificados segundo seu zoneamento interno. Na literatura existem duas classificações que já são consideradas clássicas quando se fala de pegmatitos.

A primeira de Johnston Jr (1945) que classificou os pegmatitos em homogêneos e heterogêneos e, a segunda realizada por Cameron (1949) classificando os pegmatitos em não diferenciados e diferenciados não zonados e zonados. Estes pegmatitos de maneira geral ocorrem na forma de diques, em tamanhos diversos que parecem estar ligados às manifestações pós-tectônicas tardias da Orogenia Brasileira encaixando em diversas litologias do embasamento cristalino pre-cambriano, do proterozóico ao arqueano.

Outra classificação mais atual é a de Černý e Ercit (2005) que apresenta cinco classes, dez subclasses, treze tipos e sete subtipos, com base nos aspectos petrológicos dos pegmatitos derivados de plútons graníticos. As classes são: abissal, muscovita, muscovita-elementos raros, elementos raros e miarolítica (TABELA 3).

Tabela 3 – Classificação geológica, paragenética e geoquímica de pegmatitos graníticos segundo Černý e Ercit (2005). ETRp: elemento terra rara pesado; ETRI: elemento terra rara leve.

Classe	Subclasse	Tipo	Subtipo	
Abissal (AB)	AB ETRp			
	AB ETRI			
	AB-U			
	AB-BBe			
Muscovita (MS)				
Muscovita-Elementos Raros (MSELR)	MSELR-ETR			
	MSELR-Li			
Elementos Raros (ELR)	ELR-ETR	Allanita-Monazita		
		Euxenita		
		Gadolinita		
	ELR-Li	Berilo	Berilo-Columbita	
			Berilo-Columbita-Fosfato	
		Complexo	Espodumênio	
			Petalita	
			Lepidolita	
			Elbaíta	
			Ambligonita	
Albita-Espodumênio				
Albita				
Miarolítica (MI)	MI-ETR	Topázio-Berilo		
		Gadolinita-Fergusonita		
	MI-Li	Berilo-Topázio		
		MI-Espodumênio		
		MI-Petalita		
		MI-Lepidolita		

Fonte: adaptado de Černý e Ercit (2005).

Segundo Černý e Ercit (2005) os pegmatitos da classe abissal (AB) ocorrem na maior parte da faixa de pressão e temperatura da fácies granulito, excluídos os extremos de maior pressão. A maioria destes pegmatitos corresponde a produtos de fusão parcial ou reequilíbrio metamórfico. Essa classe é dividida em quatro subclasses sendo que três delas estão caracterizadas por extremos nas relações geoquímicas de U e Th em relação ao Y: ETRI, ETRp e Nb. A quarta classe é considerada provisória, englobando pegmatitos enriquecidos em B e Be.

A classe muscovita (MS) apresenta pegmatitos que são amplamente concordantes com suas rochas encaixantes da fácies anfíbolito de altas pressões, e em parte deformados com elas (Černý e Ercit, 2005).

De acordo com Černý e Ercit (2005) os pegmatitos da classe muscovita-elementos raros (MSELR) ocorrem tipicamente hospedados em rochas de ambiente metamórfico intermediário, em relação às condições metamórficas das encaixantes das classes muscovita e elementos raros.

Os pegmatitos classificados na classe dos elementos raros (ELR) são corpos gerados pela diferenciação de plútons graníticos, em geral posicionados a profundidades intermediárias a relativamente rasas, e marcados por uma tendência a acumular concentrações econômicas de elementos litófilos raros nos tipos mais fracionados. Para Cerny e Ercit (2005) dividem esta classe em duas subclasses: ELR-ETR e ELR-Li. Sendo que os membros da subclasse ELR-ETR são derivados principalmente de granitos metaluminosos a peraluminosos, a profundidades crustais variáveis.

Černý e Ercit (2005) definiram as cavidades miarolíticas primárias como produtos resultantes do aprisionamento de bolhas de uma fase gasosa no corpo pegmatítico parental. Elas existem em geral em todas as categorias de pegmatitos graníticos, sendo que na maioria das vezes em tamanho e número insignificantes.

O sistema de classificação dos pegmatitos mais recente é o CMS (*Chemical composition–Mineral assemblage–Structural geology*), que foi proposto por Dill (2016). Essa classificação é um sistema binário, abordando o minério e a composição do minério. O corpo do minério é subdividido em tipos de pegmatitos (pseudopegmatito, metapegmatito, pegmatóide, pegmatito e pegmatito plutônico), forma e estrutura, enquanto a composição do minério é caracterizada pelos qualificadores químicos e mineralógicos que permitem um acesso aberto para todos os símbolos de elementos e nomes minerais.

No Brasil, os pegmatitos produtores de berilo de qualidade gemológica ocorrem principalmente em três províncias: Província Pegmatítica Oriental que corresponde a de maior extensão e mais rica em produção de gemas, dividida em vários distritos pegmatíticos, Província Pegmatítica Borborema-Seridó e a Província Pegmatítica de Solonópole.

Segundo Cassedanne (1991) na Província Pegmatítica Oriental do Brasil, encontram-se os seguintes tipos de pegmatitos produtores de água-marinha.

- Um tipo pouco evoluído com biotita, quartzo e grandes cristais de microclina, granada, magnetita, apatita e outros minerais.

- O segundo tipo com um pouco de albita e moscovita, podendo apresentar amazonita ou topázio incolor, neste tipo observa-se um zoneamento mais desenvolvido.

- Um terceiro tipo com albita e muscovita, já sem a presença de quartzo com a presença de um pouco de fosfatos de ferro e manganês.

3.1 Propriedades Cristalográficas

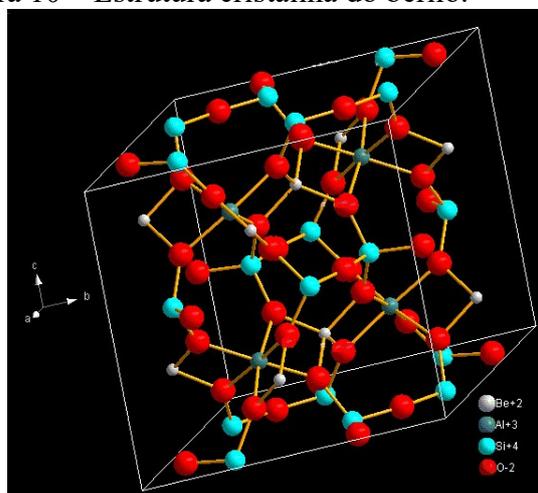
Todos os aspectos estruturais, geométricos e químicos são funções diretas da cela unitária. Para o berilo, isso corresponde a duas vezes à sua fórmula estrutural ($Z = 2$). As constantes dos valores dos parâmetros da cela unitária são $a_0 = 9,21 \text{ \AA}$ e $c_0 = 9,20 \text{ \AA}$.

Segundo Sampaio Filho *et al.*, (1973) o parâmetro a_0 sofre acréscimo com a entrada de outros elementos químicos como Fe, Mn, Mg ou alguns álcalis na estrutura do berilo, enquanto o parâmetro c_0 permanece constante.

3.1.1 Estrutura cristalina

O berilo pertence ao sistema hexagonal, grupo espacial P6/mcc, com o alto grau de simetria bipiramidal-dihexagonal. Segundo Deer *et al.*, (1966) a estrutura do berilo consiste na presença de anéis hexagonais compostos de seis tetraedros de Si-O. Aurisicchio *et al.*, (1994) indicaram que esses anéis são compostos de canais contínuos, paralelos ao eixo c do cristal e que podem estar preenchidos por íons ou moléculas como água (Figura 10).

Figura 10 – Estrutura cristalina do berilo.



Fonte: elaborado pelo autor, utilizando o Software Diamond Versão 4.1 (2021).

3.1.2 Geminação

Cristais geminados de berilo são raros.

3.1.3 Morfologia cristalina

Os cristais de berilo são prismáticos a colunares. Normalmente forma cristais grandes de hábito prismático, seções hexagonais, às vezes rômbricas, perpendiculares ao eixo *c*.

3.2 Propriedades Físicas

Talvez, dentre todas as propriedades do berilo, a cor seja a mais importante, pois a valorização se destaca dependendo dessa propriedade resultando mais cotados no mercado a água-marinha e esmeralda dentre às variedades do berilo.

3.2.1 Clivagem

O berilo apresenta uma direção de clivagem imperfeita {0001}, dificilmente observada.

3.2.2 Cor

Os cristais de berilo apresentam cores desde o azul (água-marinha), verde (esmeralda), rosa (morganita), vermelho (bixbita), amarelo (heliodoro). Na Região de São José da Safira ocorrem geralmente nas cores azul e verde. Representando a variedade do berilo de água-marinha, no entanto, encontram-se cristais de cor rosa (morganita), incolor (goshenita) e amarelo (heliodoro).

3.2.3 Densidade relativa

A densidade relativa do berilo varia de 2,63 a 2,97g/cm³.

3.2.4 Diafaneidade/Brilho

O brilho é vítreo a resinoso. Em relação à diafaneidade são cristais transparentes e às vezes translúcidos.

3.2.5 Dureza

O berilo apresenta uma dureza de 7,5-8,0 na escala de Mohs (Schumann, 2002).

3.2.6 Fratura

O berilo pode apresentar fratura irregular a conchoidal.

3.2.7 Traço

O berilo, por ter dureza maior a 7,0 na escala de dureza de Mohs ($D = 7,5-8,0$), tem que ser moído para se determinar o traço. A cor do pó do berilo triturado geralmente é branca (Hurlbut Jr, 1971).

3.3 Composição Química

Segundo Deer *et al.*, (1966) as variedades minerais do Grupo do berilo são silicatos de berílio e alumínio, representado pela fórmula cristaloquímica geral $Be_3Al_2Si_6O_{18}$. Sendo que na composição química do berilo são comuns traços de Ba, Ca, Cr, Fe, Mg, Mn, Sc, Sr, P, Ti, V e Zn. De acordo com Schaller *et al.*, (1962), os elementos usuais são metais alcalinos como Cs, K, Li, Na e Rb além de Ca, Fe, He, H_2O , Mg, Mn.

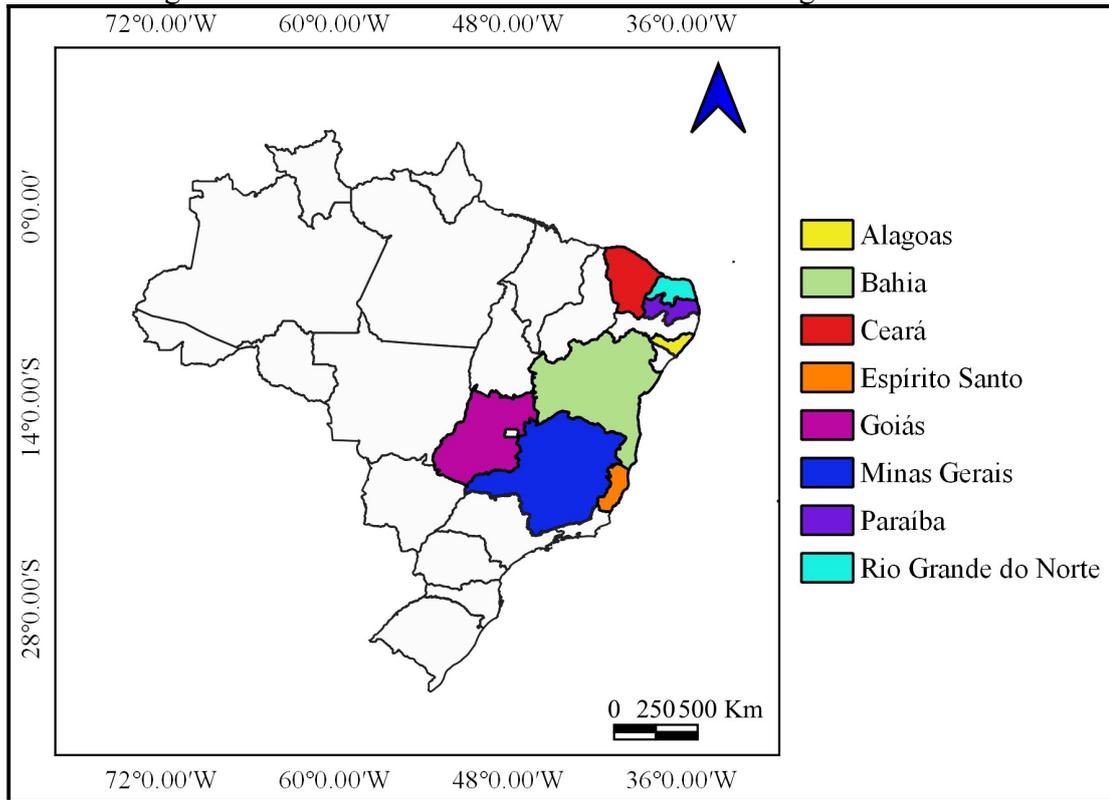
Segundo Beus (1966) as diferentes variações na composição química do berilo, no que se refere ao conteúdo de álcalis e H_2O estão intimamente relacionadas com as características geoquímicas e paragenéticas dos sistemas geológicos onde as variedades de berilo são geradas.

A utilização desse parâmetro foi a base para a classificação de pegmatitos portadores de berilo, aplicada por autores como (Černý, 1975 e Correia-Neves *et al.*, 1984).

3.4 Principais ocorrências de água-marinhas no Brasil

No Brasil encontram-se um número importante de ocorrências de berilo, aqui descrevemos as principais produtoras da variedade de água-marinha, baseado em trabalhos de pesquisa, além de informes do CPRM e no sistema SIGMINE. Essas Ocorrências estão presentes em oito estados do Brasil (Figura 11). Sendo localizadas na grande maioria em áreas da Província Pegmatítica Oriental do Brasil e na Província Borborema.

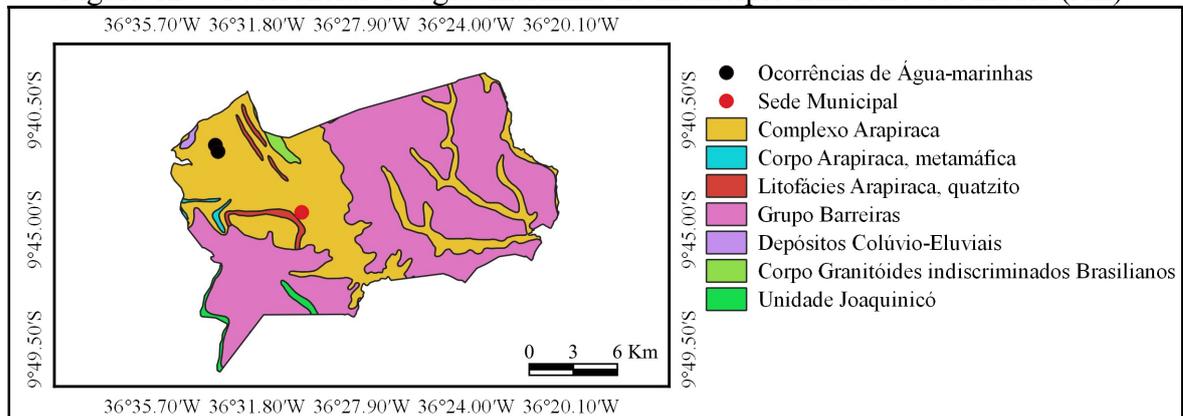
Figura 11 – Estados do Brasil com ocorrências de água-marinhas.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Alagoas: as ocorrências de berilo no estado constituem garimpos antigos, na atualidade abandonados, desenvolvidos em diques pegmatíticos onde foram extraídos cristais de berilo através de poços e pequenas galerias. Os corpos pegmatíticos encontrados no estado de Alagoas estão inseridos no Domínio Rio Coruripe, encaixados nos gnaisses quartzo feldspáticos e biotita do Complexo Arapiraca, que foi submetido a metamorfismo alto chegando a atingir a fácies granulito (Mendes, 2017). O município Limoeiro de Anadia no estado destaca-se como produtor de água-marinhas de boa qualidade gemológica (Figura 12).

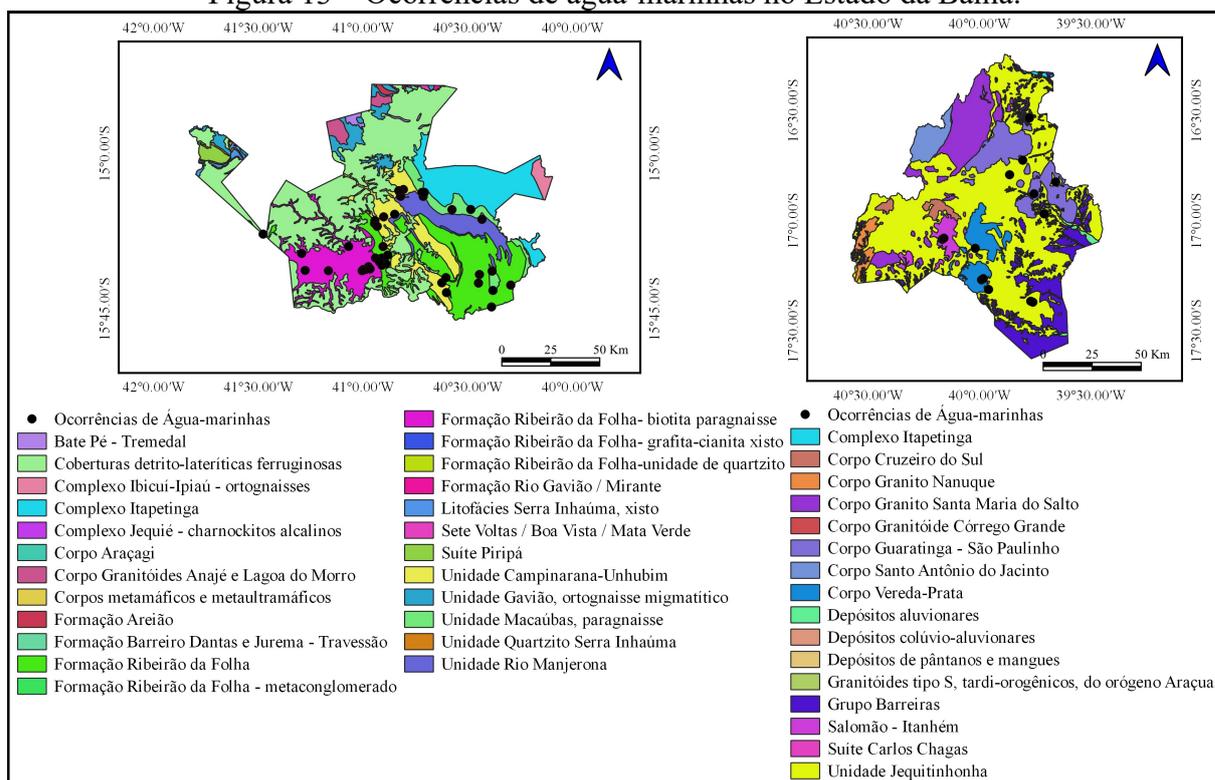
Figura 12 – Ocorrências de água-marinhas no município Limoeiro de Anadia (AL).



Fonte: elaborado pelo autor, através de dados de SIGMINE (2021).

Bahia: As ocorrências de água-marinhas no estado encontram-se localizadas ao sul, são treze municípios produtores, podendo ser divididos em duas faixas, a integrada pelos municípios Cândia Sales, Encruzilhada, Itambé, Macarani, Piripá, Ribeirão do Largo e Vitória da Conquista, no outro extremo os municípios de Guaratinga, Itamaraju. Itanhém, Jucuruçu, Teixeira de Freitas e Vereda (Figura 13).

Figura 13 – Ocorrências de água-marinhas no Estado da Bahia.



Fonte: elaborado pelo autor, através de dados de SIGMINE (2021).

Ceará: No estado praticamente todos os pegmatitos encontrados são produtores de berilo, ocorrendo geralmente nas Zonas 3 e 2, dentro de corpos de substituição ou incrustado em feldspato e quartzo. Esses berilos se apresentam em cristais prismáticos hexagonais, medindo de 1 a 10cm de comprimento e cor azul esverdeada.

Souza (1985) realizou a divisão da Subprovincia Pegmatítica do Ceará em dois grandes distritos: 1) Distrito de Solonópole-Quixeramobim, incluiu os municípios de Jaguaribe, Solonópole, Quixadá e Milhã; e 2) Distrito de Cristais-Russas, abrangendo os pegmatitos dos municípios de Cascavel, Aracoiaba, Russas e Morada Nova. Além destes, o autor, realçou distritos menores como os de Parambu, Icó e Itapiúna, também, com minerais de pegmatitos.

Segundo Vidal e Nogueira Neto (2005) o Distrito Pegmatítico de Solonópole-Quixeramobim (DPSQ), é conhecido como o de maior amplitude econômica, localizado na região centro-oeste do Estado do Ceará, compreende uma área de 2.375Km², é constituído essencialmente por uma grande variedade de minerais gemas (turmalina, água-marinha e granada) incluindo quartzo, feldspatos e micas.

Está composto por cinco campos pegmatíticos diferentes. O primeiro destes campos, de sul para norte, corresponde ao campo de Nova Floresta-Feiticeiro, situado no município de Jaguaribe, ao sul de Solonópole, depositário, principalmente, de cassiterita e tantalita. O segundo campo a NE de Solonópole é representado por pegmatitos lítio-berilo-tantalíferos, com ocorrência de veios pegmatíticos com fluorita.

O terceiro campo pegmatítico, a oeste e noroeste de Solonópole, é o maior detentor de pegmatitos lítio-berilo-tantalíferos do Distrito Pegmatítico Solonópole-Quixeramobim. O quarto, designado de campo de Berilândia-Carnaubinha, detém pegmatitos portadores de berilo industrial, em sua maioria. O quinto campo, chamado de Rinaré-Banabuiú, possui pegmatitos ricos em turmalina e berilo, situado ao norte da cidade de Banabuiú. Os pegmatitos do Distrito Solonópole-Quixeramobim são de natureza granítica, a maioria heterogêneos, com formas tipicamente tabulares e dimensões variáveis de centenas de metros até dezenas de metros. São discordantes em relação às encaixantes (biotita-gnaisses), orientados, predominantemente segundo as direções SW-NE e E-W com mergulhos verticais e subverticais.

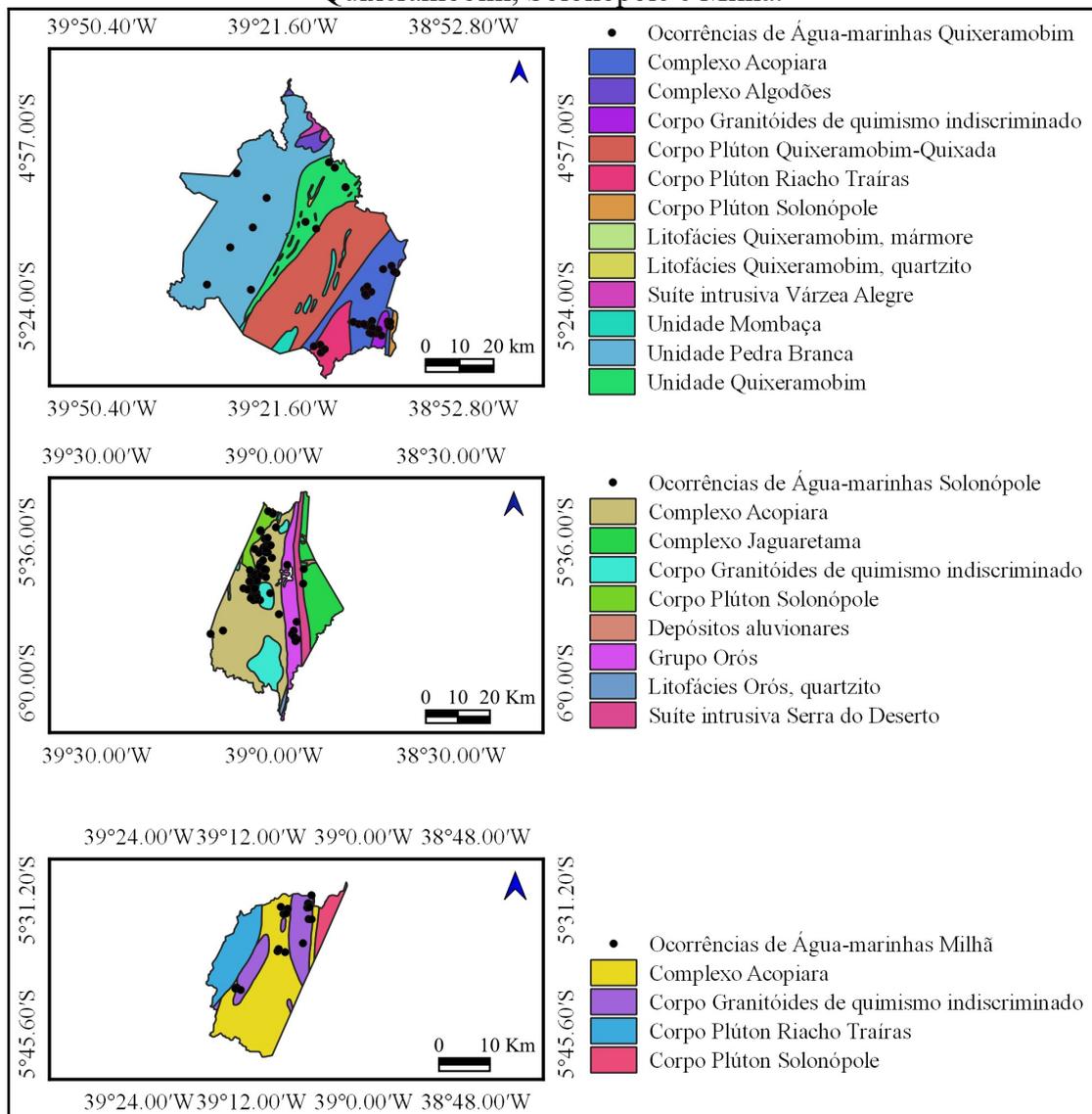
Segundo Marques Jr (1992) o Distrito Pegmatítico de Solonópole-Quixeramobim corresponde ao distrito com mais ampla ocorrência de pegmatitos com mineralizações economicamente importantes. Sendo a região de Quixeramobim com presença de corpos mais berilíferos, onde destaca a produção de pedras coradas, principalmente, água-marinha.

De acordo com Vidal e Nogueira Neto (2005) existem cerca de 200 pegmatitos abertos no Distrito Pegmatítico de Solonópole-Quixeramobim, destacando-se os de Belém, Belo Horizonte, Bom Jesus, Logradouro, Olho d'água, Poços dos Cavalos, Soledade, Várzea Torta e Lapinha.

Leal Neto (2005), estudando pegmatitos pertencentes ao Distrito Pegmatítico de Solonópole-Quixeramobim, (Pegmatitos, Alfredo e Isidoro, Alto do Mineiro, Bom Jesus, Carneiro e Várzea Torta). O mesmo autor indicou para o Pegmatito Bom Jesus que se refere, a um pegmatito heterogêneo, de forma tabular onde identificou quatro zonas, sendo a zona intermediária e zona de substituição, formada pela alteração metassomática parcial da zona intermediária, tendo como alvo principal de lavra a extração de cristais de água-marinhas.

Sabendo isso no estado tem sido reportados muitos corpos pegmatíticos produtores de água-marinhas destacando-se três municípios: Quixeramobim, Solonópole e Milhã (Figura 14).

Figura 14 – Ocorrências de água-marinhas no Estado de Ceará, Municípios Quixeramobim, Solonópole e Milhã.



Fonte: elaborado pelo autor, através de dados de SIGMINE (2021).

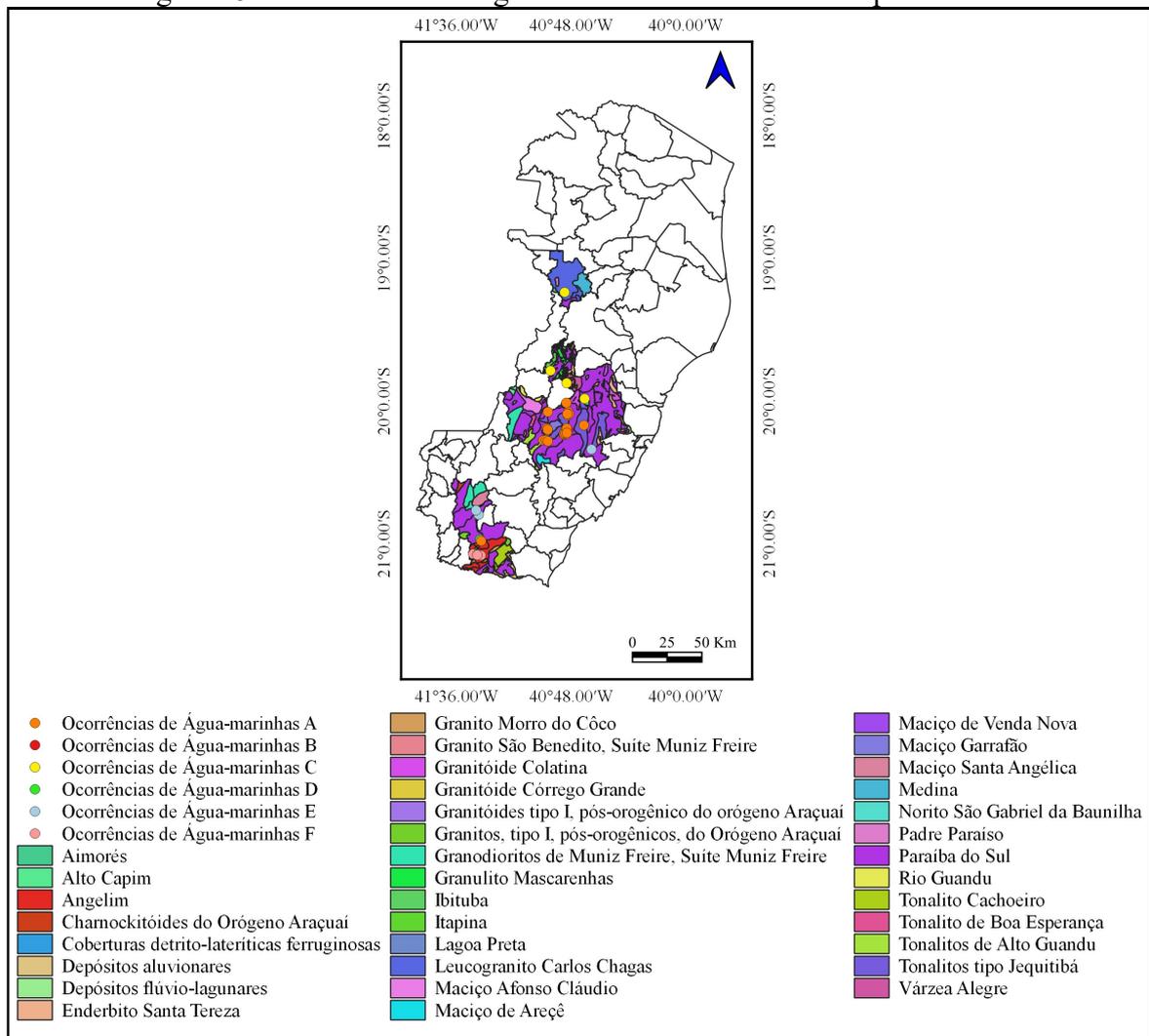
Espírito Santo: Segundo Taufner (2013) as ocorrências de berilo (água-marinha) encontram-se espalhadas por vários locais do estado. Nos Municípios Afonso Claudio, Alegre, Domingos Martins, Itaguaçu, Mimoso do Sul, Muqui, Pancas, Santa Leopoldina, Santa Maria de Jetibá e Santa Teresa (Figura 15). Pegmatitos no município Santa Teresa ocorrem intrusivos em microclina granitos porfiríticos, que formam o Maciço Várzea Alegre,

uma intrusão relacionada a um magmatismo calcialcalino do tipo I, pós-colisional do Orógeno Araçuai.

No município Pancas encontram-se níveis mineralizados associados à paleocascalheiras e menos comumente em depósitos coluvionares.

Segundo Horn (2006) no município Mimoso do Sul os pegmatitos são relacionados às porções apicais da intrusão ácida, alojados em fraturas assimétricas e simétricas. Nos municípios Domingos Martins e Santa Maria de Jetibá as principais fontes de água-marinhas seriam depósitos fluviais.

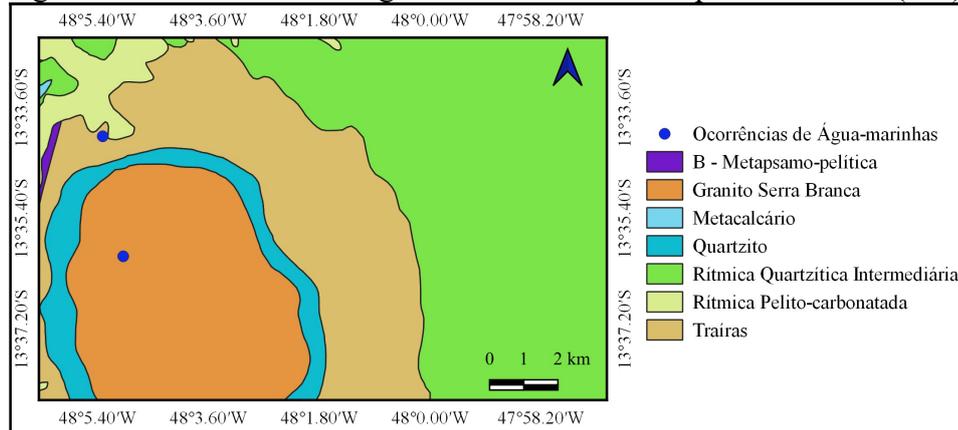
Figura 15 – Ocorrências de água-marinhas no Estado de Espírito Santo.



Fonte: elaborado pelo autor, através de dados de SIGMINE (2021).

Goiás: no município Cavalcante foram reportadas ocorrências de heliodoro provenientes de processos de greisenização e pegmatização (Figura 16). Os principais jazimentos de heliodoro estão localizados na região da Serra da Mesa, onde observam-se em veios pegmatíticos marginais ao Granito Serra Branca, associados a cristais de água-marinhas. Lacerda Filho *et al.*, (1999).

Figura 16 – Ocorrências de água-marinhas no Município Cavalcante (GO).

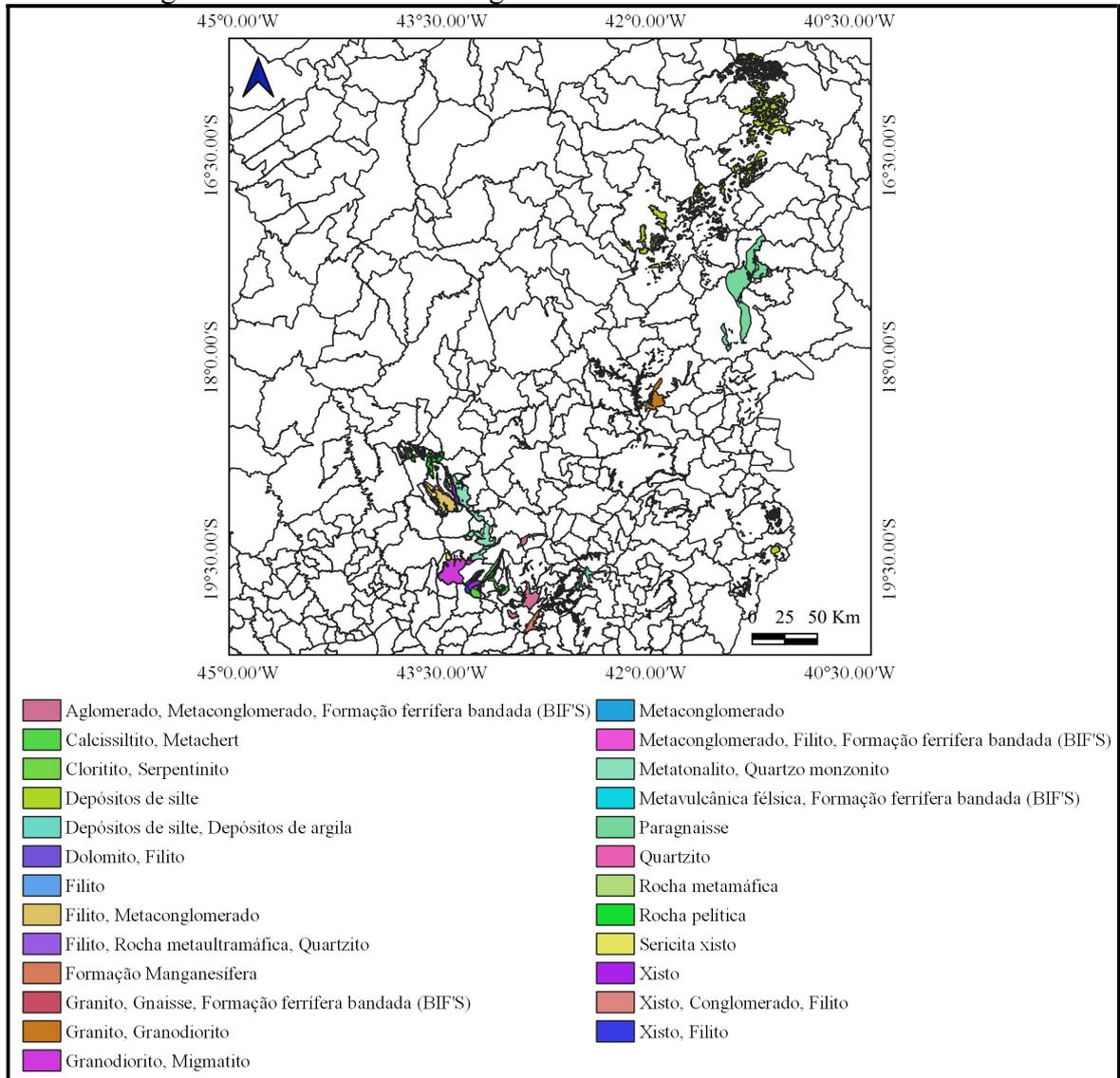


Fonte: elaborado pelo autor, através de dados de SIGMINE (2021).

Minas Gerais: o estado representa o maior produtor de gemas do Brasil e o de variedades de berilo, na longa extensão da Província Pegmatítica Oriental que pertence ao estado, segundo Pedrosa-Soares *et al.*, (2001) ocorrem corpos pegmatíticos que estão associados a variedades de berilo, desde corpos pouco diferenciados relacionados geneticamente a granitóides tardi-tectônicos do tipo “P”.

De acordo com Pedrosa-Soares *et al.*, (2001) por outro lado ocorrem pegmatitos diferenciados a muito diferenciados derivados de granitóides sin a tardi-tectônicos do tipo “S”. Historicamente o estado é conhecido como produtor de muitos cristais de grande tamanho e qualidade ao longo do tempo, também representa o estado com maior número de lavras de água-marinhas no Brasil (Figura 17). Ao todo são 45 municípios no estado que tem ocorrências de água-marinhas destacando entre eles, Caraí, Conselheiro Pena, Governador Valadares, Itabira, Medina, São José da Safira, Padre Paraíso e Pedra Azul.

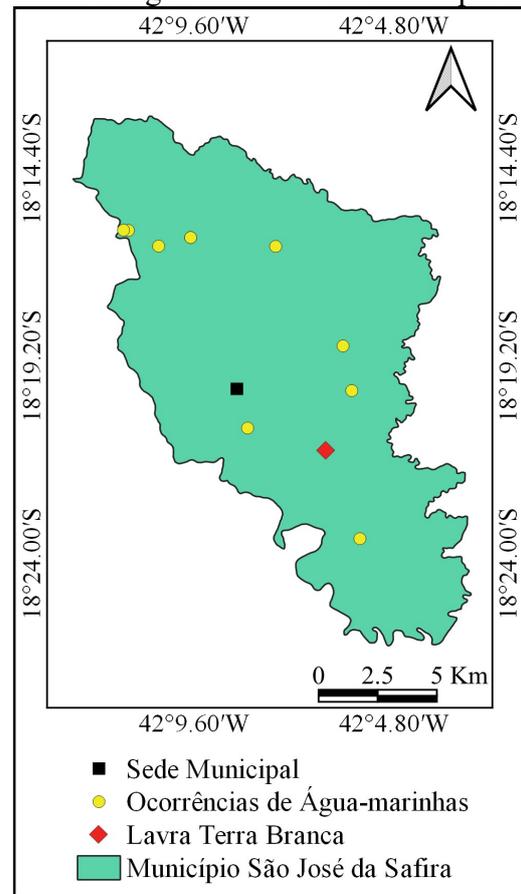
Figura 17 – Ocorrências de água-marinhas no Estado de Minas Gerais.



Fonte: elaborado pelo autor, através de dados de SIGMINE (2021).

No estado de Minas Gerais o município São José da Safira destacasse dentre os municípios pertencentes ao Distrito Pegmatítico São José da Safira como o maior produtor de água-marinhas dessa região pegmatítica (Figura 18).

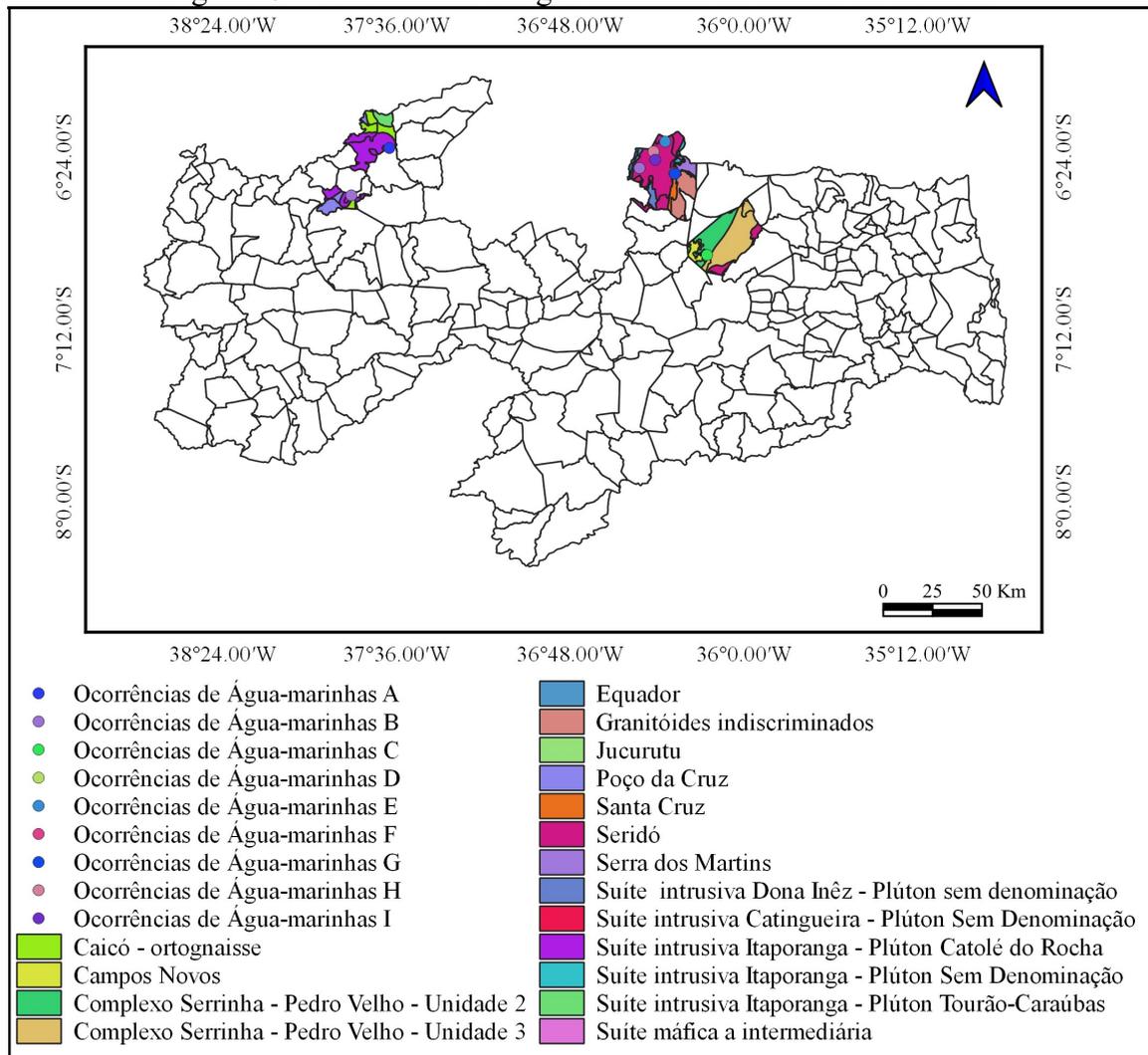
Figura 18 – Principais ocorrências de água-marinhas no município São José da Safira.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Paraíba: No estado apresentam-se diversas ocorrências com presença de água-marinhas nos municípios de Barra de Santa Rosa, Catolé do Rocha, Frei Martinho, Lagoa e Picuí (Figura 19).

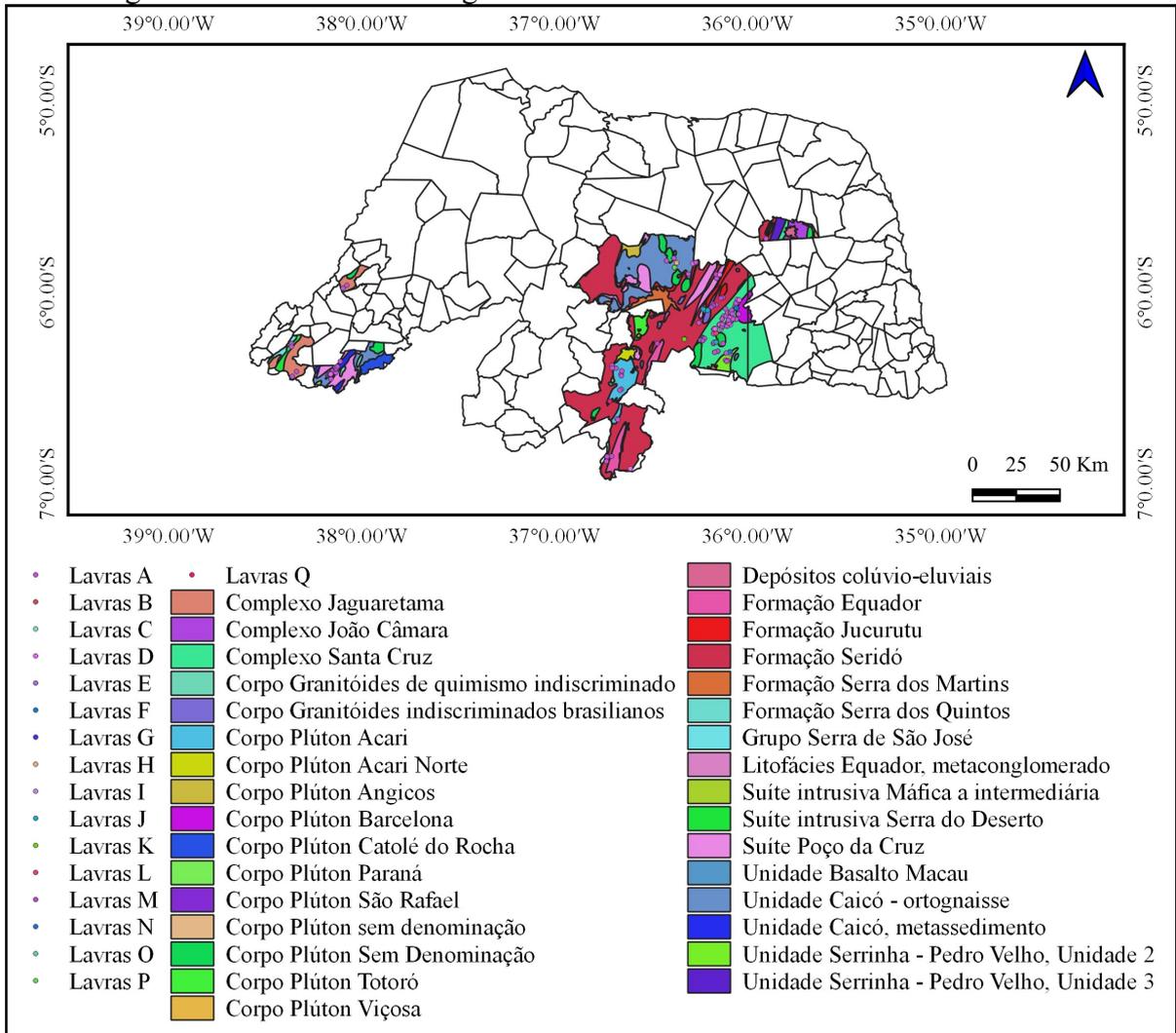
Figura 19 – Ocorrências de água-marinhas no Estado da Paraíba.



Fonte: elaborado pelo autor, através de dados de SIGMINE (2021).

Rio Grande do Norte: Segundo Moraes (1999) os pegmatitos no estado estão concentrados predominantemente na Faixa Seridó, encaixados nos micaxistos da Formação Seridó. Estes corpos são filoneanos geralmente constituídos por megacrístais de microclina, quartzo, plagioclásio e muscovita com menor frequência de biotita. Entre as principais mineralizações destacam-se as de água-marinhas, nos municípios Parelhas, Tenente Ananias, Lajes Pintadas, Equador, São Tomé, Taboleiro Grande, Santana do Matos, Bento Fernandes, Cerro Corá, Riacho de Santana, Jardim do Seridó, Luis Gomes e Major Sales (Figura 20).

Figura 20 – Ocorrências de água-marinhas no Estado do Rio Grande do Norte.



Fonte: elaborado pelo autor, através de dados de SIGMINE (2021).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A presente pesquisa foi dividida nas seguintes etapas de trabalho: 1) Pesquisa bibliográfica; 2) Pesquisa de campo; 3) Realização de parte laboratorial e; 4) Tratamento e interpretação das informações obtidas, os quais estão sendo apresentados nesta tese de doutorado, além da elaboração de artigos técnico-científicos.

Na primeira etapa, de **Pesquisa bibliográfica** foram coletados dados bibliográficos sobre as informações geológicas, geoquímicas e gemológicas de outros depósitos de água-marinhas no Brasil e no mundo com o intuito de alcançar o maior número de referências científicas mais atualizadas. Esses conhecimentos referem-se a artigos de revistas, dissertações e teses.

A etapa de **Pesquisa de campo** foi realizada em um período de 7 dias (17 ao 23 de dezembro de 2018) na qual foi desenvolvido um reconhecimento geológico da lavra e no seu entorno, acompanhado da coleta de amostras de água-marinhas. Foram recolhidas ao redor de 60 amostras, as mesmas apresentaram características de diafanidade transparente a translúcida, a cor no geral era azul para todas as amostras, com tamanho das amostras desde 1,5cm até 5cm aproximadamente. As amostras, em sua maioria, são procedentes da zona mural do pegmatito.

A etapa de **Pesquisa laboratorial** concentrou a maior disponibilidade de tempo. Primeiramente nesta etapa foram selecionadas e identificadas as amostras (Figura 21), após desse procedimento as amostras foram lavadas com água para retirar resíduos de outros minerais do depósito. Em seguida as amostras foram analisadas com lupas de 10X e microscópio óptico com a finalidade de verificar a presença de possíveis tipos de inclusões.

Figura 21 – Algumas amostras de água-marinhas utilizadas na pesquisa.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Posteriormente foi realizada uma análise macroscópica e óptica das amostras com o objetivo de determinar características físicas, morfológicas e ópticas. Realizado este procedimento básico as amostras foram submetidas às seguintes análises:

4.1 Densimetria

Quando nos referimos à identificação de um mineral a densidade relativa é uma das propriedades físicas mais importantes para alcançar esse objetivo. A densidade relativa é obtida baseada no Princípio de Arquimides “qualquer corpo mergulhado num líquido sofre um empuxo de baixo para cima, igual ao peso do líquido deslocado”. As densidades relativas das 20 amostras foram obtidas num Densímetro Digital DSL900 Marca GEHAKA Versão 1.2 do Laboratório de Gemologia da Universidade Federal de Ouro Preto.

4.2 Refratometria

Na identificação gemológica, as propriedades físicas mais importantes são o índice de refração e a birrefringência. O índice de refração (n) é a razão entre o valor da velocidade de propagação da luz no vácuo ou aproximadamente no ar e o valor da velocidade de propagação da luz no interior do mineral. Para obter as medidas dos índices de refração das 20 amostras, as mesmas foram serradas num plano inclinado em relação ao eixo c cristalográfico e posteriormente polidas. As medidas dos índices de refração foram efetuadas num refratômetro gemológico, *Topcon*, no Instituto Nacional de Geologia da Venezuela. Além disso, foram obtidos os valores da birrefringência (Δ) e o sinal óptico de cada amostra.

4.3 Difração de raios X (XRD - X-Ray Diffraction)

W.H. Bragg e W.L. Bragg no ano 1914 conseguiram difratar os raios X em cristais (Formoso, 1984). Esse fenômeno é expresso na equação de Bragg; $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{Sen} \theta$

$n =$ é um número inteiro.

$\lambda =$ é o comprimento de onda da radiação X.

$d =$ é a distância interplanar e

$\theta =$ é o ângulo de Bragg entre o feixe incidente e os planos reticulares.

Na difração de raios X, a radiação utilizada é a monocromática, pelo que (θ) pode ser obtido no difratograma; o valor de (n) também é conhecido sendo o número de ordem de difração. Sendo que o valor de (d), é o único dado não determinado.

Os ângulos (θ), em que o cristal pode difratar raios X, vão depender dos espaçamentos interplanares d_{hkl} do retículo. Os valores de (d) dependem das dimensões da

estrutura, o que significa que as posições de todas as reflexões de raios X de um cristal dependem somente das dimensões da cela unitária. Foram analisadas 15 amostras, preparadas utilizando o método do pó.

As mesmas foram fragmentadas inicialmente com auxílio de um Morteiro de Abich e posteriormente pulverizadas em um moinho de ágata até alcançar uma granulometria inferior a 200mesh. Adicionalmente, cada amostra foi misturada com aproximadamente, 10% em peso de NaCl como padrão interno (Figura 22).

Figura 22 – Mistura de pó de água-marinha com NaCl no moinho de ágata.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Os difratogramas de raios X das 15 amostras de água-marinhas foram obtidos em um difratômetro, PANalytical EMPYREAN nas seguintes condições: Radiação Tubo de Cu $K\alpha$ (45kV/40mA), com passo de $0.0170^\circ 2\theta$, tempo de contagem de 10.16 segundos por passo com detector do Tipo X Celerator, coletados de 2.0084 a $69.9914^\circ 2\theta$, do Laboratório de Difração de raios X do Departamento de Geologia da Universidade Federal de Ouro Preto.

4.4 Micro Fluorescência de raios X (ED-XRF - Energy Dispersive X-Ray Fluorescence)

A análise multielementar por fluorescência de raios X é baseada na medição de intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos que compõem a amostra quando a mesma é excitada. Com o desenvolvimento do detector semi-condutor de Si(Li), é capaz de discriminar raios X de energias próximas, neste sentido foi possível o surgimento da fluorescência de raios X por dispersão de energia, também conhecida como fluorescência de raios X não dispersiva, que têm como vantagem uma instrumentação menos

dispendiosa e emprego mais prático. Como desvantagem da técnica é que não consegue detectar elementos leves como B, Be, C, F, H, He, Li, N, Ne e O.

Foram analisadas 15 amostras de água-marinhas, as medidas foram feitas utilizando o microscópio eletrônico de varredura marca JEOL Modelo JSM-6010-LA, equipado com detetor de eletrons secundários Everhart Thornley além de microsonda para análise química por Espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDS) com detetor de estado sólido com resolução de 133 eV do Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa.

4.5 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial Simultâneas (TG-DTA - Thermogravimetry and Differential Thermal Analysis)

A maioria das mudanças físicas, químicas ou físico-químicas que pode sofrer um sólido, geralmente estão associadas às variações de massa da amostra. A técnica TG-DTA (Thermogravimetry and Differential Thermal Analysis) na mineralogia é usada porque permite a verificação de mudanças nas propriedades físicas e/ou químicas do mineral, em função das variações de temperatura. A técnica de DTA (Differential Thermal Analysis) consiste no aquecimento e resfriamento controlados da amostra pulverizada normalmente de forma linear em relação ao tempo, utilizando um material inerte como referência ou padrão.

Os resultados obtidos podem ser apresentados sob a forma de uma curva termogravimétrica TG (Thermogravimetry) que expressa a mudança de peso (%) em função da temperatura e de uma curva termogravimétrica derivada DTG (Derivate Thermogravimetry) que significa a primeira derivada da TG em função do tempo (%/min) ou temperatura (%/°C) e ainda de uma curva de análise térmica diferencial (DTA) que fornece a diferença de temperatura entre a substância e o material de referência (°C/mg).

As amostras analisadas foram moídas até obter uma granulometria inferior à 200mesh, utilizando-se um moinho de ágata. O equipamento utilizado foi o TGA Q50 V20.13 Build 39, da TA Instruments, com uma taxa de aquecimento de 20°/min, com fluxo de 60 mL/min (forno). Atmosfera: nitrogênio e suporte das amostras um cadinho de Platina, equipamento pertencente ao Instituto de Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. Para cada ensaio foi gerado um gráfico com tres curvas, cujos resultados foram tratados no Software Universal Analisis Versão V3.9A.

4.6 Espectroscopia de Absorção Óptica (OAS - Optical Adsorption Spectroscopy)

Segundo Rossman (1988) a espectroscopia de absorção óptica permite identificar os estados de valência dos elementos cromóforos com base na quantificação da absorção, seja emissão ou reflexão da luz no espectro. Foram analisadas 20 amostras de água-marinhas, cada amostra foi cortada em lâminas, posteriormente desbastadas até alcançar 1,5 a 2,0mm de espessura e polidas as duas faces maiores.

Os espectros de absorção foram obtidos em um espectrômetro Ocean Optics USB-2000 na faixa espectral de 190nm a 910nm do Laboratório de Materiais Optoeletrônicos (LAMOe) do Departamento de Física da Universidade Federal de Ouro Preto.

4.7 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR - Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

Segundo Farmer (1974) a técnica de FTIR é uma ferramenta ideal na pesquisa de minerais pois fornece dados sobre os níveis de energia, estrutura molecular, impurezas na rede cristalina e ligações químicas dos minerais. De acordo com Bello *et al.*, (2000) é uma técnica que utiliza o método do pó e pode ser aplicada na identificação dos possíveis grupamentos moleculares presentes nas inclusões fluidas ou canais de berilo, tais como H₂O tipo I, II e III, CO₂ e CH₄, além disso fornece dados para a determinação dos polítipos de berilo. Foram analisadas 20 amostras utilizando um Espectrômetro Infravermelho Varian 640-IR do Laboratório multiusuário do programa de pós-graduação em ciências farmacêuticas (CiPharma), do Instituto de Ciências Exatas e Biológicas da Universidade Federal de Ouro Preto (Figura 23).

Figura 23 – Espectrômetro Infravermelho Varian 640-IR.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

O equipamento antes de começar as leituras faz um background coletando um espectro da H₂O e CO₂ no ambiente como medida de calibração. Os espectros foram obtidos na região compreendida entre 400cm⁻¹ e 6000cm⁻¹ com 16 varreduras e resolução de 4cm⁻¹.

4.8 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (NMR - Nuclear Magnetic Resonance)

As primeiras aplicações da ressonância magnética nuclear foram registradas no ano 1946, sendo uma das técnicas mais procuradas em diferentes campos do conhecimento (Becker, 1993). A principal limitação da ressonância magnética nuclear refere-se a baixa sensibilidade na detecção e ao maior consumo de tempo quando é comparada com outras técnicas.

A ressonância é a troca de energia entre dois sistemas numa frequência específica. Na ressonância magnética nuclear essa troca de energia é atribuída entre os spins nucleares dos átomos da amostra e o aparelho. Esse fenômeno ocorre quando os núcleos de certos átomos são imersos num campo magnético estático e são expostos num segundo campo magnético oscilante, tendo a consideração que nem todos os núcleos atômicos experimentam esse fenômeno. A ressonância magnética nuclear de sólidos é um método de muita utilidade na caracterização de materiais sólidos tanto orgânicos como inorgânicos representando uma importante ferramenta no controle de processos pela grande variedade de informação que oferece. Na pesquisa foi utilizada com o intuito de conhecer os teores de lítio (mg Li/gr de amostra) sabendo da possível presença de lítio como elemento alcalino na estrutura do berilo. Além dos teores de hidrogênio (mg H/gr de amostra).

Aproximadamente 30mg de cada amostra em pó de água-marinha foi solubilizada em 560 microlitros de água deuterada e em seguida cada amostra foi transferida para um tubo de RMN de 5mm e analisadas num espectrômetro da marca Bruker modelo ASCEND 500, do Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear da Universidade Federal do Amazonas, em todas as amostras foram medidos o hidrogênio e o lítio.

4.9 Espectroscopia Raman

As primeiras informações conhecidas sobre a espectroscopia Raman são do final da década de 1920, onde foram publicados os resultados pioneiros da técnica que deve seu nome ao físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman. O efeito Raman caracteriza-se por uma alteração na frequência de uma pequena fração da radiação incidente quando esta é espalhada por moléculas ou estruturas cristalinas. Basicamente o espalhamento ocorre através

da interação das moléculas de uma amostra com uma luz monocromática eletromagnética. Nessa interação, os fótons incidentes excitam a molécula que está inicialmente em um nível vibracional do estado eletrônico fundamental para um estado virtual (intermediário), do qual ela se recupera imediatamente (cerca de 10 a 14seg). Nesse espectro Raman a energia desse fóton espalhado dá origem a uma linha chamada de “*Stokes*” caso que a amostra, devido à excitação térmica, já se encontrava em um nível vibracional mais elevado, o laser pode elevá-la a outro nível virtual e o decaimento ocorre para o estado fundamental. Esse resultado é denominado “anti-*Stokes*” que no geral é muito menos intensa que os “*Stokes*” mas traz as mesmas informações sobre as características vibracionais. Esse espectro vibracional é uma característica individual de cada mineral, ou seja, uma “impressão digital” que nenhum outro material pode apresentar um espectro igual. Em outras palavras o efeito “*Stokes*” ocorre quando as moléculas recebem a energia no seu estado fundamental, e o “anti-*Stokes*” a molécula já está em estado excitado.

Em termos gerais para obter um Espectro Raman a amostra é iluminada com um laser e a luz refletida é coletada e analisada. A maioria dos minerais apresenta um espectro Raman inconfundível em poucos segundos. Porém em alguns minerais esta análise é dificultada pela resposta fluorescente muito intensa apresentada em certos minerais, podendo obliterar o espectro tênue do efeito Raman.

As primeiras pesquisas utilizando espectroscopia Raman em minerais e materiais gemológicos foram levadas a cabo pelos pesquisadores (e.g. Dhamelincourt e Bisson, 1977; Dele-Dubois *et al.*, 1980; Dele-Dubois *et al.*, 1986; Pinet *et al.*, 1992).

Ostrooumov, (2001, 2011) realizou estudos sofisticados, aplicando espectroscopia Raman em minerais abrangendo características cristaloquímicas, geoquímicas e petrológicas assim como também na área da gemologia.

Das e Hendry (2011) e Nasdala *et al.*, (2004) referem-se a técnica como uma ferramenta muito importante e que pode ser empregada na identificação de diversos minerais e pedras preciosas, pois fornece informações sobre a composição molecular, estrutura e as interações intermoleculares da amostra. Trata-se de uma técnica não destrutiva e não invasiva e que requer um preparo mínimo da amostra.

Segundo Roach e Reddy (2004) a técnica apresenta alta resolução e representa como uma “impressão digital” do material analisado concedendo detalhes estruturais que possibilitam a identificação de um determinado mineral e de outros materiais sólidos.

Os espectros da pesquisa foram obtidos em um espectrômetro micro Raman da Renishaw InVia do Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa (UFV). Este

espectrômetro possui um microscópio normal e confocal, com excitação em 785nm e resolução espectral de $\pm 1\text{cm}^{-1}$.

4.10 Espectroscopia Mössbauer (MS - Mössbauer Spectroscopy)

A Espectroscopia Mössbauer é uma técnica baseada na emissão e na absorção de raios gamas pelo núcleo dos átomos. O efeito foi descoberto por Rudolf Mössbauer quando efetuava medidas da vida média no nível de 129keV do ^{191}Ir . Ele observou que ao abaixar a temperatura para reduzir a seção de choque de absorção gama, esta aumentava, resultado que foi corretamente interpretado e sendo conhecido como o “efeito Mössbauer”. A técnica é utilizada para a determinação das valências de ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}), além de conhecer as posições estruturais dos átomos de ferro e os estados de oxidação.

Segundo Vandenberghe, (1991) um espectro Mössbauer poderia-nos informar quatro parâmetros:

- a) **Campo Hiperfino (Hhf)** relacionado com os momentos magnéticos dos átomos envolvidos na ressonância.
- b) **Deslocamento Isomérico (δ)** relacionado com o estado de oxidação dos átomos que compõe a amostra.
- c) **Desdobramento Quadrupolar (ΔEQ)** relacionado com o potencial eletrostático local dos átomos e
- d) **Fator-f e deslocamento Doppler de 2ª ordem** relacionados com a dinâmica de vibração do reticulado cristalino.

Os espectros Mössbauer (*MS*), foram obtidos em temperatura ambiente no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá. Para as análises foi utilizado um monitor de aceleração constante com sinal de referência triangular, 1.024 ou 512 canais e variação de velocidade de -4 a +4mm/s. A velocidade de calibração foi alcançada a partir do *MS* de um α -Fe metálico padrão a temperatura ambiente, e os desvios isoméricos estão relacionadas ao α -Fe (ferro metálico).

4.11 Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES - Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry)

A determinação de impurezas no berilo é muito importante para alcançar uma classificação verdadeira do mineral, não apenas precisamos de dados dos elementos maiores

como Si, Al e o Be, além destes é necessário conhecer os elementos denominados menores como: Cr, V, Ti, Ca, Mn, Mg, Fe, Sc, Na, K, Li, Rb e Cs.

Essa técnica é baseada no fenômeno de excitação de átomos ou íons livres no estado gasoso e a posterior emissão electromagnética que é ocasionada pelo retorno das espécies ao seu estado fundamental.

Uma das vantagens desta técnica é a boa aplicabilidade na análise de elementos como o berílio, boro, lítio, fósforo, enxofre e o silício. Aqui podem ser determinados três grupos de elementos, sendo eles: Os elementos maiores em forma de óxidos, os elementos traços e os elementos do grupo das terras raras.

As análises foram realizadas com o intuito de determinar a composição química fundamental das amostras. Utilizou-se para tal o espectrômetro marca SPECTRO modelo SPECTROFLAME do Instituto Nacional de Geologia da Venezuela.

Utilizando 0,5gr de pó fino (200mesh) de cada amostra de água-marinha misturado com ácido bórico (H_3BO_3), carbonato de sódio (Na_2CO_3) e tetraborato de lítio ($Li_2B_4O_7$) e 0,4gr de carbonato de potássio (K_2CO_3), em um cadinho de platina por 30min a $1.000^\circ C$, essa mistura foi levada ao processo de digestão por fusão (100mg). Depois de resfriado o resíduo foi dissolvido em 60 ml de HCl - 50% e transferido para um balão volumétrico de 250ml para a leitura. O ácido clorídrico juntamente com o pó muito fino é levado ao fogo até secar em cadinho de Pt, repetindo-se esse procedimento mais quatro vezes. Efetua-se a acidulação e posteriormente foi realizada uma fusão alcalina oxidante (mais agressiva) onde o carbonato de sódio é misturado ao carbonato de potássio (1:1) mais nitrato de potássio (1:3) da mistura acima, em cadinho de Pt para fundir, dissolve-se essa mistura em água quente e a mesma é acidulada novamente.

4.12 Dilatometria (DIL - Dilatometry)

Os materiais sólidos geralmente aumentam suas dimensões (expandem) ao serem aquecidos e se contraem quando são submetidos a um resfriamento. Esse fenômeno acontece quando o material absorve energia na forma de calor e as vibrações atômicas aumentam, podendo assim mudar suas dimensões.

Segundo Ionashiro e Giolito (1980) a dilatometria é a técnica na qual as dimensões de uma substância são medidas em função da temperatura, enquanto essa substância é submetida a uma programação controlada de temperatura (aquecimento). Os mesmos autores Ionashiro e Giolito (1988) classificaram a dilatometria num grupo de análises chamadas de técnicas termoanalíticas individuais.

A finalidade da realização da Dilatometria é produzir informações importantes a respeito da expansão e contração térmicas das amostras durante o tratamento térmico. Dentre os parâmetros oferecidos pela dilatometria temos o coeficiente de expansão térmica, dimensão linear relativa e variação de comprimento da amostra.

O coeficiente de expansão térmica (α) trata-se de um dos parâmetros mais importantes obtido e é definido como a propriedade do material que indica o grau, segundo o qual, ocorrem mudanças nas suas dimensões em função da temperatura.

Foram cortadas duas amostras de água-marinha e facetadas em forma de prismas com dimensões de 6mm de diâmetro e 11mm de comprimento aproximadamente, segundo o eixo c do cristal para ser analisados.

Para isto foi utilizado o equipamento de precisão *ISOMET 1000* (Figura 24). Com disco diamantado e 800rpm do Laboratório de Difusão do Departamento de Física (DEFIS), da Universidade Federal de Ouro Preto. Este equipamento permite o corte das amostras na espessura desejada e com as faces perfeitamente paralelas.

Figura 24 – Equipamento de corte ISOMET 1000.

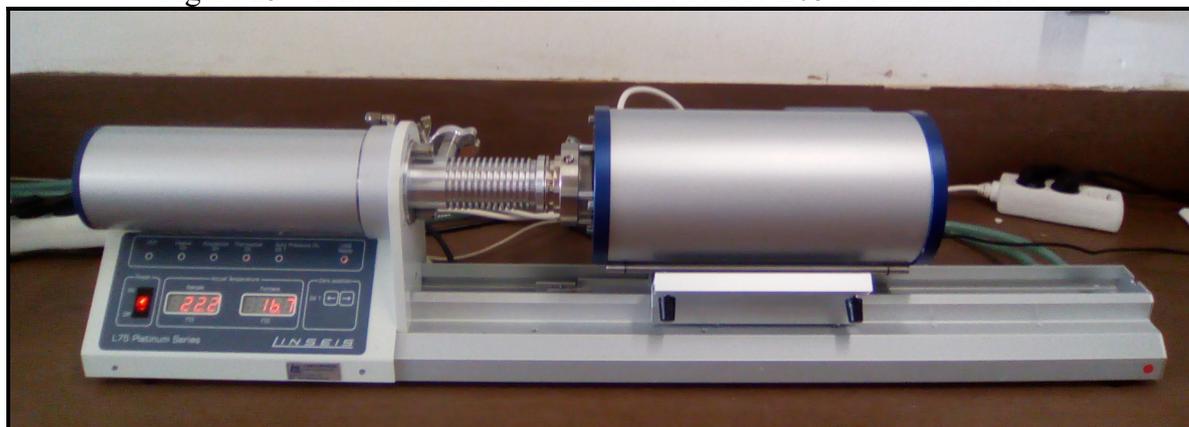


Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Posteriormente as amostras foram encaminhadas ao Laboratório de Tratamento Térmico do Departamento de Física da Universidade Federal de Ouro Preto para obtenção das análises de dilatometria utilizando um dilatometro marca Linseis Modelo L75 Platinum Series com capacidade de aquecimento até 1600°C (Figura 25).

As análises dilatométricas foram realizadas entre a temperatura ambiente $\pm 20^{\circ}\text{C}$ até 1150°C com uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto. Os dados gerados pelo equipamento foram tratados no Software *WIN-TA* da Linseis.

Figura 25 – Dilatometro Marca Linseis Modelo L75 Platinum Series.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

4.13 Tratamento Térmico

O tratamento térmico é usado geralmente para melhorar a cor das gemas e consiste na aplicação de aquecimento das amostras com a finalidade de provocar alterações nas propriedades físicas e químicas. Segundo Sabioni e Ferreira (1996) é um processo que consiste na aplicação de calor que permita a transformação de gemas de qualidade inferior em gemas de qualidade gemológica de maior valor unitário. Para Kammerling e Moses (1995) os resultados obtidos variam de acordo com o material gemológico tratado. De acordo com Sabioni e Ferreira (1996) o tratamento térmico realizado em gemas naturais procura atingir um ou mais dos seguintes objetivos: melhorar a cor, obter uma uniformização da cor, provocar mudanças de cor, adicionar cor, desenvolver ou eliminar o fenômeno de asterismo e melhorar a transparência na gema. Para conseguir esses objetivos ao longo da história tem sido utilizado desde aparelhos rudimentares até fornos sofisticados.

Para os ensaios de tratamento térmico foram utilizadas 50 amostras de água-marinhas, sendo algumas cortadas em prismas para facilitar a colocação dentro do forno e outras tratadas em bruto. Essas amostras foram aquecidas a temperaturas de 200, 400, 600, 800 e 1000°C por espaço de tempo de 240 minutos com uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto. Utilizando um forno tubular FlyEver (Figura 26) do Laboratório de Tratamento Térmico do Departamento de Física da Universidade Federal de Ouro Preto.

Figura 26 – Forno Tubular FlyEver.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

O tratamento térmico realizado possivelmente foi o ensaio que abarcou mais tempo na pesquisa já que foram muitas provas com diferentes tempos de duração até alcançar o que foi considerado o melhor em condições de trabalho e resultados.

Sabendo que o tratamento térmico pode viabilizar mudanças microscópicas, macroscópicas, químicas ou físicas nas amostras, tentou-se escolher a temperatura adequada com o tempo de duração do tratamento apropriado decorrente dos resultados.

5 DISCUSSÃO E RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS E MINERALÓGICOS DAS ÁGUA-MARINHAS DA LAVRA TERRA BRANCA

São apresentados neste capítulo os resultados e discussões das diversas técnicas e métodos aplicados na pesquisa.

5.1 Densimetria

Os valores da densidade relativa do berilo já foram discutidos por muitos pesquisadores. Segundo Černý e Turnock (1975) e Černý e Hawthorne (1976) os valores da densidade relativa do berilo tem relação com os índices de refração. A densidade aumenta com o índice de refração e que este cresce quando é incorporado álcalis e água na estrutura do berilo. De acordo com Graziani e Di Giulio (1979) a densidade relativa da água-marinha é de $2,69\text{g/cm}^3$.

Em seu estado puro, pode apresentar uma densidade relativa que varia de 2,62 a $2,67\text{g/cm}^3$ e dependendo do acréscimo no teor de álcalis presente na composição química do mineral pode chegar até $2,91\text{g/cm}^3$ (Correia-Neves, *et al.*, 1986). Para amostras de água-marinhas do nordeste de Minas Gerais (Viana *et al.*, 2001) demonstraram que existe uma fraca correlação entre os valores da densidade obtidos ($2,72$ a $2,80\text{g/cm}^3$) e o teor de álcalis na estrutura, esse fato já tinha sido observado por (Schaller *et al.*, 1962) e Narendra e Sebastian, (1998).

Estudos realizados em água-marinhas de Madagascar indicaram densidades relativas entre 2,66 até $2,75\text{g/cm}^3$, Chankhantha *et al.*, (2016).

Nas análises realizadas de vinte amostras de água-marinhas da lavra Terra Branca, constatou-se que a densidade relativa dessas amostras variou de 2,532 a $2,744\text{g/cm}^3$ (TABELA 4).

Tabela 4 – Dados das Densidades relativas (d) obtidas nas amostras.

Amostras	Densidade (g/cm^3)
AK ₁₀	2,668
AK ₂₀	2,730
AK ₃₀	2,704
AK ₄₀	2,699
AK ₅₀	2,716
AK ₆₀	2,744
AK ₇₀	2,712
AK ₈₀	2,694
AK ₉₀	2,699
AK ₁₀₀	2,718
AK ₁₁₀	2,676

AK ₁₂₀	2,693
AK ₁₃₀	2,662
AK ₁₄₀	2,532
AK ₁₅₀	2,615
AK ₁₆₀	2,726
AK ₁₇₀	2,650
AK ₁₈₀	2,693
AK ₁₉₀	2,671
AK ₂₀₀	2,722

Fonte: elaborado pelo autor.

5.2 Refratometria

Os índices de refração e a birrefringência são as propriedades físicas mais importantes para a identificação não destrutiva de uma gema.

A variação dos índices de refração pode estar influenciada pelo conteúdo de BeO (Beus, 1966). Os índices de refração das água-marinhas já foram muito pesquisados (e.g. Gandini, 1999; Viana *et al.*, 2001; Bocchio *et al.*, 2009; Chankhantha *et al.*, 2016). Os valores dos índices de refração obtidos em vinte amostras (TABELA 5), variaram de 1,569 a 1,574 para n_o , de 1,572 a 1,579 para n_e e sua birrefringência variou entre 0,003 e 0,006.

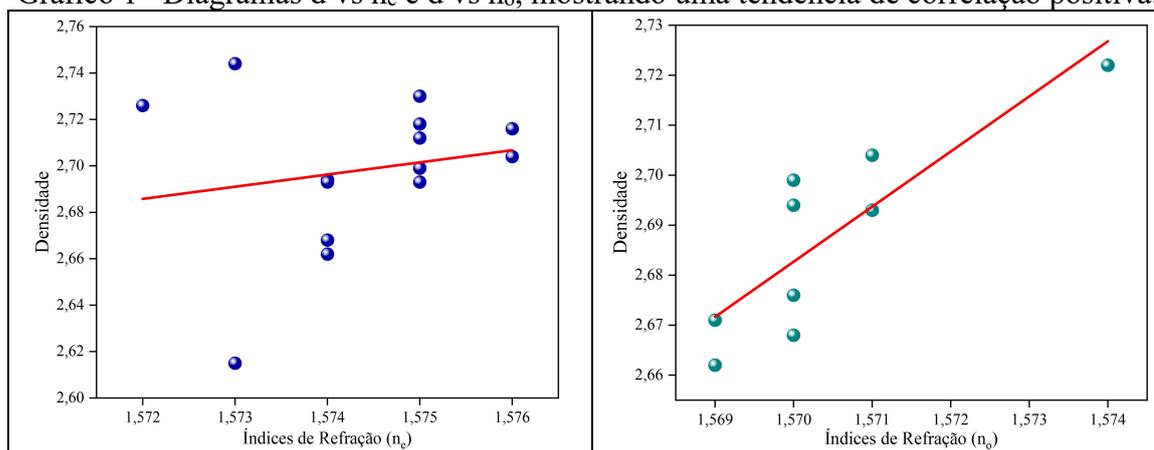
Tabela 5 – Índices de refração e birrefringencia das amostras estudadas.

Amostras	n_o	n_e	Birrefringência ($n_e - n_o$)
AK ₁₀	1,570	1,574	0,004
AK ₂₀	1,569	1,575	0,006
AK ₃₀	1,571	1,576	0,005
AK ₄₀	1,570	1,575	0,005
AK ₅₀	1,572	1,576	0,004
AK ₆₀	1,570	1,573	0,003
AK ₇₀	1,572	1,575	0,003
AK ₈₀	1,570	1,574	0,004
AK ₉₀	1,573	1,578	0,005
AK ₁₀₀	1,572	1,575	0,003
AK ₁₁₀	1,570	1,576	0,006
AK ₁₂₀	1,571	1,574	0,003
AK ₁₃₀	1,569	1,574	0,005
AK ₁₄₀	1,572	1,575	0,003
AK ₁₅₀	1,570	1,573	0,003
AK ₁₆₀	1,569	1,572	0,003
AK ₁₇₀	1,573	1,579	0,006
AK ₁₈₀	1,571	1,575	0,004
AK ₁₉₀	1,569	1,573	0,004
AK ₂₀₀	1,574	1,578	0,004

Fonte: elaborado pelo autor.

A partir dos índices de refração (n_e e n_o) juntamente com os dados da densidade das amostras estudadas permitiram correlacionar esses dois parâmetros (d vs n_e e d vs n_o), representados no (Gráfico 1), onde foi observada uma correlação positiva entre esses dois parâmetros. Essa correlação positiva estaria relacionada ao acréscimo observado nos teores de álcalis.

Gráfico 1– Diagramas d vs n_e e d vs n_o , mostrando uma tendência de correlação positiva.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Segundo Liu *et al.*, (2007) o acréscimo nos teores dos álcalis nos canais estruturais do berilo, faz que os índices de refração e densidades apresentem um aumento.

Finalmente as amostras estudadas nenhuma apresentou sinal e caráter ópticos anômalos. Neste sentido, pode-se afirmar que os cristais analisados são uniaxiais negativos.

5.3 Difração de raios X

A presença de álcalis na estrutura do berilo tem sido objeto de muitos estudos (e.g. Bakakin *et al.*, 1970; Sampaio Filho *et al.*, 1973; Manier-Glavinaz *et al.*, 1989).

Para as água-marinhas da lavra Terra Branca os valores encontrados nos parâmetros de cela unitária foram a_o variou entre 9,183401 e 9,212630Å e o c_o entre 9,176362 e 9,205471Å. A razão c_o/a_o indicou valores entre 0,997942 e 1,000597. Por fim, o valor do volume da cela unitária variou entre 671,12 e 675,94 Å³ (TABELA 6).

Tabela 6 – Parâmetros a e c e volume da cela unitária (V).

Amostras	a_o (Å)	c_o (Å)	c_o/a_o	V (Å ³)
AK ₁₀	9,204071	9,186033	0,998040	673,94
AK ₂₀	9,206165	9,200827	0,999420	675,33
AK ₃₀	9,183401	9,188890	1,000597	671,12
AK ₄₀	9,190889	9,193190	1,000250	672,53
AK ₅₀	9,192827	9,196619	1,000412	673,07
AK ₆₀	9,203490	9,199887	0,999608	674,87

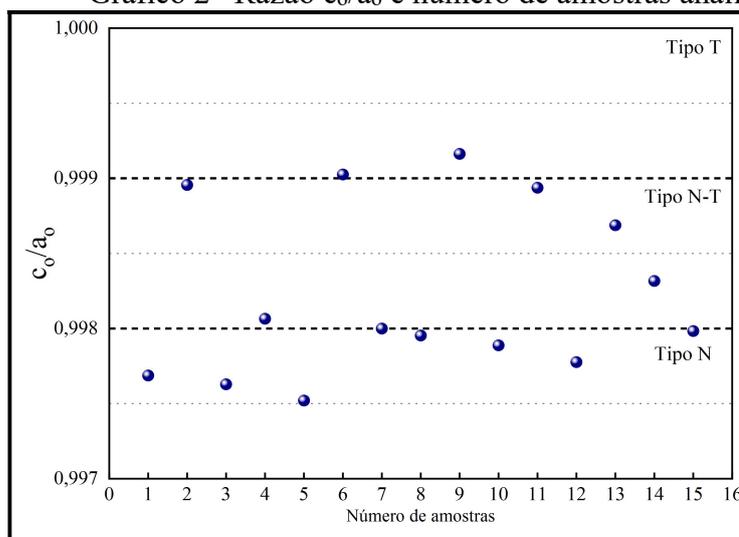
AK ₇₀	9,195285	9,176362	0,997942	671,94
AK ₈₀	9,212630	9,196288	0,998226	675,94
AK ₉₀	9,208948	9,202416	0,999290	675,85
AK ₁₀₀	9,200831	9,190452	0,998871	673,79
AK ₁₁₀	9,205630	9,198444	0,999219	675,08
AK ₁₂₀	9,202064	9,183587	0,997992	673,46
AK ₁₃₀	9,207579	9,205471	0,999771	675,88
AK ₁₄₀	9,198760	9,190022	0,999050	673,45
AK ₁₅₀	9,202821	9,185553	0,998123	673,72

Fonte: elaborado pelo autor.

Sosedko (1957) indicou que a presença de álcalis causa um aumento no parâmetro c , perdurando quase constante o valor de a . Para Bakakin *et al.*, (1970) o aumento dos parâmetros a e c poderiam estar relacionados por uma substituição parcial de Be por Li na estrutura do berilo, sendo o aumento do parâmetro c maior.

Bakakin *et al.*, (1970) propuseram uma classificação do berilo a partir de dados de difração de raios X somados a dados de análises químicas em berilos procedentes de vários locais do mundo, sendo classificados em três tipos isomórficos que eles representam pelas letras “n” para o berilo de composição próxima ao ideal, “o” para o berilo que apresenta uma substituição parcial do Al por Fe, Sc, Mn, Mg e outros elementos e finalmente o tipo “t”, onde existe uma substituição do Be por Li. Para esses autores eram indicativos nos berilos tipo “o” um notável aumento no parâmetro a_0 e no tipo “t” o aumento era para o parâmetro c_0 .

Os dados observados nas análises realizadas de difração de raios X de quinze amostras de água-marinha da lavra Terra Branca somados aos resultados de refratometria, classificam a maioria de amostras no berilo N (normal), próximo ao ideal, sendo o 53,34% das amostras classificadas como berilo “normal”, 33,33% como berilo de transição e 13,33% classificados como berilo tetraédrico. (Gráfico 2).

Gráfico 2– Razão c_0/a_0 e número de amostras analisadas.

Fonte: elaborado pelo autor (2021).

De acordo com Deer *et al.*, (1992) as constantes de cela unitária para amostras de berilo são para $a_0 = 9,21\text{Å}$, e para $c_0 = 9,20\text{Å}$. Esses autores sugerem que o parâmetro a_0 apresenta um acréscimo com a entrada de outros elementos químicos como Fe, Mg, Mn, dentre outros álcalis na estrutura do berilo e o parâmetro c_0 permanece constante.

Nguyen e Nguyen (2008) em trabalhos realizados com água-marinhas de Thuong Xuan no Vietnã, indicaram valores estáveis para a_0 de $9,2073\text{Å}$ e uma diminuição no valor c_0 de $9,1973\text{Å}$. A correlação c_0/a_0 foi de $0,9989$ considerando-se valores dentro do normal.

Groat *et al.*, (2010) estudaram cristais de água-marinhas da Província de Yukon no Canadá observando valores de $9,2782\text{Å}$ para a_0 , $9,1882\text{Å}$ para c_0 , $685,00\text{Å}^3$ para o volume de cela unitária e a correlação c_0/a_0 foi de $0,989$, o parâmetro a_0 e o volume de cela unitária são altos por enquanto a correlação c_0/a_0 é baixa quando são comparados com outras ocorrências.

Kati *et al.*, (2012) analisaram cristais de água-marinhas da Província de Manisa no Distrito de Gördes na Turquia, encontrando valores de cela unitária para a_0 de $9,2207\text{Å}$ e $9,2218\text{Å}$ para c_0 .

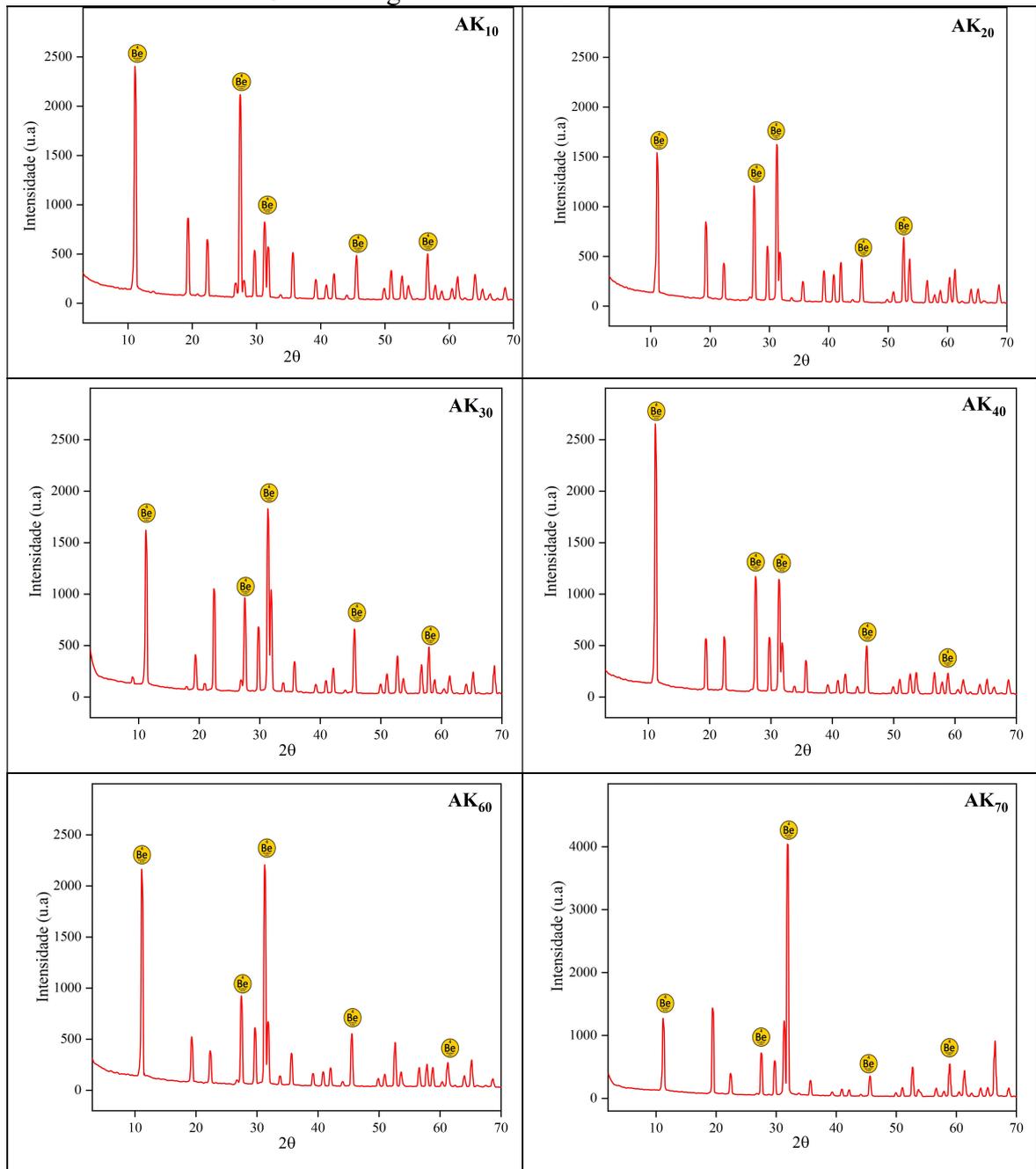
Segundo Sardi e Heimann (2014) a existência de pouca variação nos valores de a e c , nos berilos estaria indicando uma incorporação muito limitada de Li, Na e Cs na estrutura do mineral.

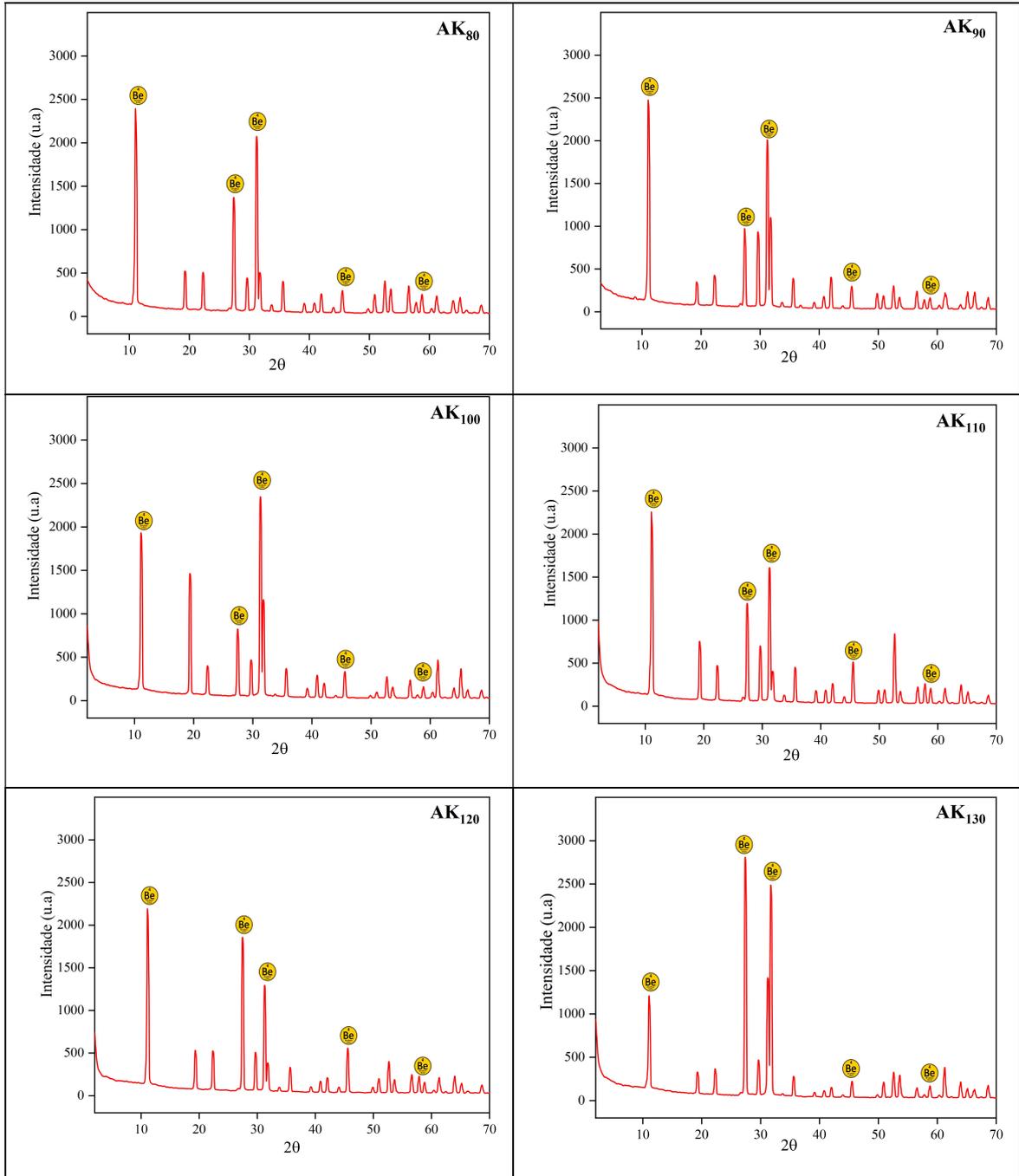
Fridichová *et al.*, (2015) estudaram água-marinhas da Província Than Hoa no Vietnã classificando como berilos “normais” com valores de $9,2225\text{Å}$ para a_0 , $9,1912\text{Å}$ para c_0 , $677,02\text{Å}^3$ para o volume de cela unitária e a razão c_0/a_0 foi de $0,9966$.

Badar *et al.*, (2017) acharam em cristais de água-marinhas de Shigar no Vale Skardu no Paquistão valores para a_0 de 9,214Å e para c_0 9,202Å eles concluíram que as desviações nas dimensões da cela unitária “especialmente o acréscimo do valor de a_0 ” é atribuída a presença adicional de componentes (Cr, Fe, Na e Mg).

Além disso, os difratogramas obtidos na pesquisa (Gráfico 3) mostram as fases maiores do mineral sendo evidente o berílio.

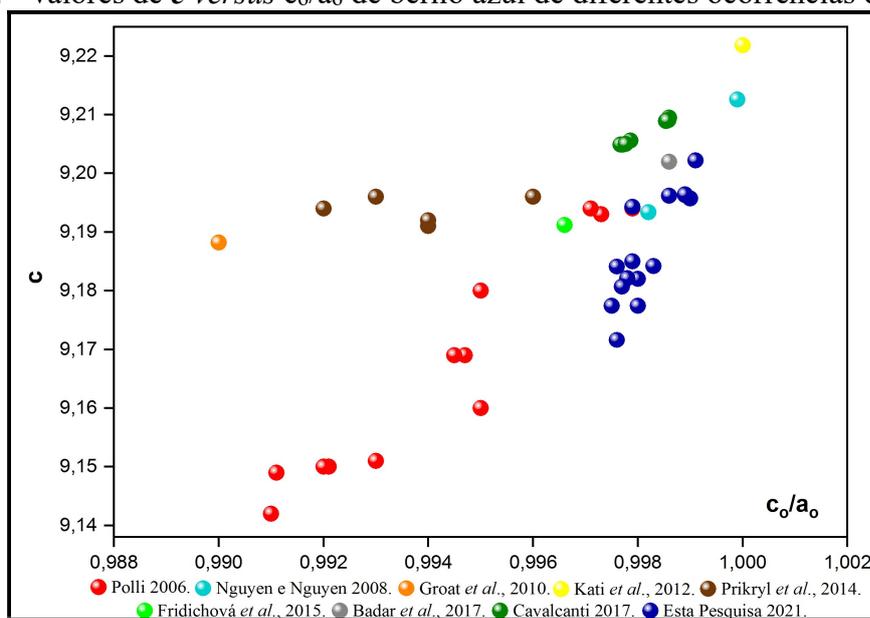
Gráfico 3– Difratogramas de raios X das amostras estudadas.





Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Finalmente é necessário indicar que os valores dos parâmetros de célula unitária a_0 , c_0 e V obtidos nas amostras analisadas de água-marinhas da lavra Terra Branca são consistentes com aqueles obtidos em amostras de berilo de outros lugares do mundo (Gráfico 4).

Gráfico 4– Valores de c versus c_0/a_0 de berilo azul de diferentes ocorrências do mundo.

Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Comparando com dados de cristais estudados e encontrados na literatura a característica mais significativa das amostras da lavra Terra Branca é o pequeno tamanho do parâmetro de cela unitária (c_0) que resultou em valores inferiores a 0,920 para a maioria das amostras.

5.4 Micro Fluorescência de raios X

Por meio da Micro Fluorescência de raios X foram obtidos dados sobre a composição química das amostras de água-marinha. Sabendo das desvantagens da técnica e conhecendo que esses resultados correspondem à 86% da porcentagem teórica do berilo. Essa porcentagem resulta pelo fato de a técnica não conseguir obter os teores do Be que corresponderia a $\cong 13\%$ e de outros elementos leves. Pelo que essa proporção de 86% é um resultado ótimo de trabalho. No entanto, foram obtidas além das quantidades dos elementos maiores a presença de álcalis na composição dessas amostras (TABELA 7).

Tabela 7 – Micro fluorescência de raios X, das amostras estudadas.

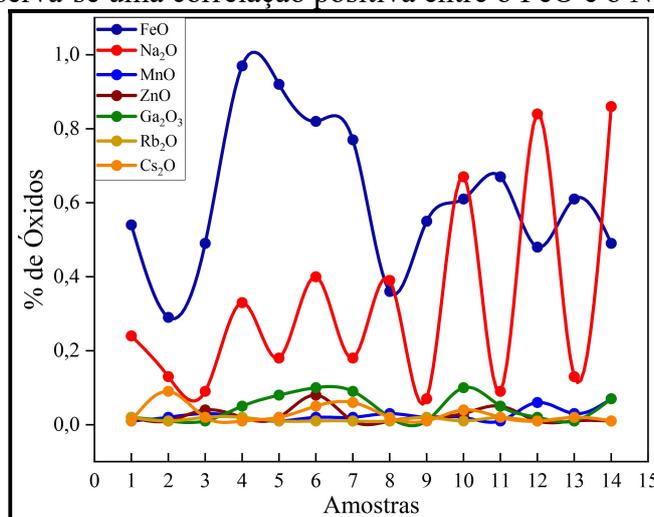
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	MnO	FeO	ZnO	Ga ₂ O ₃	Rb ₂ O	Cs ₂ O	TOTAL
AK ₁₀	66,29	18,79	0,24	0,02	0,01	0,54	0,02	0,02	0,02	0,01	85,98
AK ₂₀	66,57	18,84	0,13	0,02	0,02	0,29	0,01	0,01	0,01	0,09	85,99
AK ₃₀	67,52	17,79	0,09	0,01	0,03	0,49	0,04	0,01	0,02	0,02	86,02
AK ₄₀	66,99	17,57	0,33	0,03	0,02	0,97	0,02	0,05	0,02	0,01	86,01
AK ₅₀	66,44	18,28	0,18	0,01	0,01	0,92	0,02	0,08	0,01	0,02	85,98
AK ₆₀	66,35	18,23	0,40	0,01	0,02	0,82	0,08	0,10	0,01	0,05	86,87
AK ₇₀	67,82	17,02	0,18	0,01	0,02	0,77	0,01	0,09	0,01	0,06	85,99
AK ₈₀	67,37	17,74	0,39	0,01	0,03	0,36	0,01	0,02	0,01	0,02	85,96
AK ₉₀	67,14	17,91	0,07	0,02	0,02	0,55	0,02	0,01	0,02	0,01	85,77
AK ₁₀₀	66,87	17,64	0,67	0,01	0,02	0,61	0,03	0,10	0,01	0,04	86,00
AK ₁₁₀	66,91	18,20	0,09	0,02	0,01	0,67	0,05	0,05	0,02	0,02	86,04
AK ₁₂₀	67,29	16,96	0,84	0,02	0,06	0,48	0,01	0,02	0,01	0,01	85,70
AK ₁₃₀	67,04	17,75	0,13	0,01	0,03	0,61	0,01	0,01	0,02	0,02	85,63
AK ₁₄₀	66,69	17,25	0,36	0,04	0,07	0,49	0,01	0,07	0,01	0,01	85,50

Fonte: elaborado pelo autor.

Segundo Deer *et al.*, (1966) a porcentagem de silício, alumínio e berílio é de 67, 19 e 13% respectivamente. Levando em conta os resultados obtidos para os elementos maiores na composição das água-marinhas, a quantidade de SiO₂ apresentou-se dentro dos parâmetros normais não existindo nem excesso nem deficiência nas amostras estudadas. Para a quantidade de Al₂O₃ os valores apresentam uma deficiência em todas as amostras. Segundo Cavalcanti (2017) essa deficiência relacionada em amostras de berilo, pode ser compensada pelo menos em parte pela entrada de Fe em sua estrutura, sendo provalmente Fe³⁺ na posição octaédrica. Para a autora, no caso dessa deficiência não ser compensada pela entrada de Fe ou de outros cátions como Cr³⁺, Mg²⁺, Mn²⁺ e Sc³⁺, poderia existir ainda a entrada de Li⁺. Esta entrada não substituiria o Fe, mas sim ocuparia algumas vacâncias no equilíbrio dessa deficiência.

Nas amostras estudadas da lavra Terra Branca observa-se (Gráfico 5), uma tendência linear ascendente na maioria das amostras, demonstrando uma correlação positiva entre o conteúdo de FeO e o Na₂O presentes na estrutura das amostras analisadas através de micro fluorescência de raios X.

Gráfico 5– Dados de porcentagens em peso para alguns óxidos selecionados nas amostras analisadas, observa-se uma correlação positiva entre o FeO e o Na₂O.

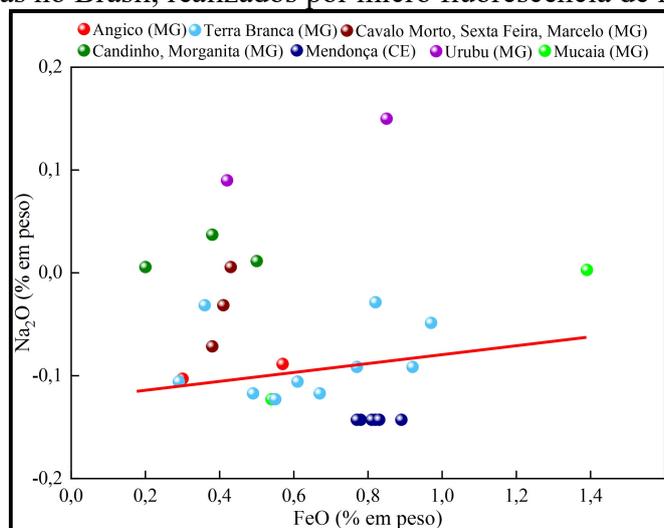


Fonte: elaborado pelo autor (2021).

As amostras apresentaram teores de FeO entre 0,29 e 0,97% em peso, tendo como destaque as amostras AK₆₀, AK₅₀ e AK₄₀, com teores de 0,82, 0,92 e 0,97 respectivamente, sendo considerados os três valores maiores, esses teores são coerentes no que diz à causa de cor nas água-marinhas analisadas. Onde as cores de azul claro, azul intermediario e azul escuro dessas três amostras se relacionam ao teor de FeO, com teores crescentes nessa mesma ordem.

Resultados de micro fluorescência de raios X, de amostras de berilos azuis de diferentes lavras produtoras no Brasil, foram correlacionados tendo em consideração os teores de FeO e o Na₂O (Gráfico 6), mostrando uma correlação positiva entre o conteúdo desses óxidos, catalogados como o possível cromóforo (FeO) e o álcalis (Na₂O) mais representativo das amostras analisadas.

Gráfico 6– Dados de porcentagens em peso para o FeO e o Na₂O de amostras de berilo azul de diferentes lavras no Brasil, realizados por micro fluorescência de raios X.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

A correlação de Fe nas amostras é coerente no que diz respeito à causa de cor no berilo, sugerindo que a cor azul é condicionada pela presença de Fe²⁺.

5.5 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial Simultâneas

Os resultados de termogravimetria e análise térmica diferencial simultâneas (TG-DTA) foram importantes para identificar as perdas de massa e a faixa de temperatura correspondente à mesma com o intuito de correlacioná-las com a maior ou menor concentração de álcalis nos cristais de água-marinhas.

Viana *et al.*, (2001) identificaram em amostras de água-marinha três possíveis perdas de massa. A primeira acima dos 120°C (\cong 0,2%) podendo estar relacionada à evaporação da umidade natural adsorvida. A segunda perda de massa entre 170 e 600°C (\cong 0,5%) que está associada a remoção de carbono e outras substâncias não identificadas e a terceira perda de massa acima de 700°C sendo considerada a mais importante e que está relacionada à depleção de água estrutural.

Segundo Aines e Rossman, 1984; Taylor *et al.*, 1992; Viana *et al.*, 2001, a terceira perda de massa em água-marinhas que ocorre acima de 700°C está relacionada à redução/diminuição de água estrutural.

De acordo com De Carvalho (2004) amostras de berilo dos pegmatitos Ipê e Ferreirinha (MG) apresentaram uma perda de massa muito menor do que as amostras dos pegmatitos Jonas Lima e Escondido (MG), sendo que as temperaturas mínimas necessárias para as amostras de berilo dos pegmatitos de Ipê e Ferreirinha começassem a perder massa foi de 220°C e para as amostras de berilo de Jonas Lima e Escondido foi à 230°C, concluindo que

esse fato deve-se à maior presença de água e/ou álcalis nas amostras dos pegmatitos Jonas Lima e Escondido quando comparados com os pegmatitos de Ipê e Ferreirinha, sendo estes últimos, classificados como menos diferenciados.

De Carvalho (2004) identificou três perdas de massa em exemplares de água-marinhas sendo considerada da seguinte forma: A primeira perda ocorrida até os 220°C (0,5 a 1,5%) indicando um possível início da desidratação do berilo pela perda parcial de H₂O; a segunda perda de massa entre 230 e 650°C (0,5 a 0,8%) referida a uma maior perda de CO₂ e menor perda de H₂O; e a última perda de massa ocorrida entre 700 a 1100°C (0,5 a 3,0%) caracterizada como uma perda total de H₂O e/ou álcalis.

Nas quinze amostras analisadas na pesquisa (TABELA 8), foram identificados três intervalos de perda de massa, sendo que as curvas termogravimétricas, indicaram uma primeira perda endotérmica de massa entre 0,01 a 0,27% no intervalo de temperatura 164-169°C, uma segunda perda endotérmica de massa de 0,01 a 1,08% no intervalo de temperatura de 631-665°C, e finalmente uma terceira perda endotérmica de massa mais representativa de 0,05 a 2,62% no intervalo de temperatura de 856-868°C (Gráfico 7). Esses valores estão associados a perda parcial de H₂O, perda maior de CO₂ e perda total de H₂O ou álcalis respectivamente.

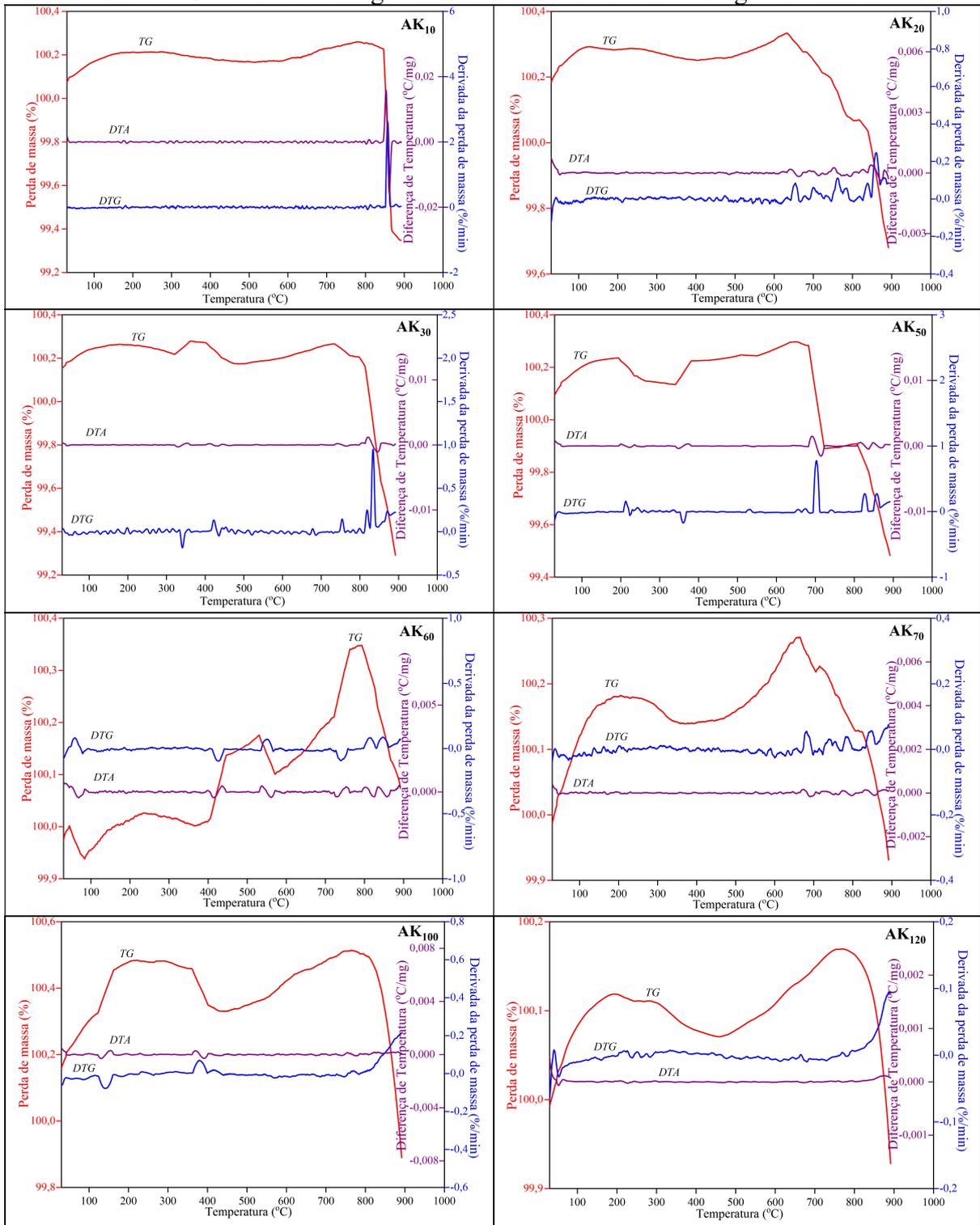
Tabela 8 – Perdas de massa em quinze amostras de água-marinhas estudadas.

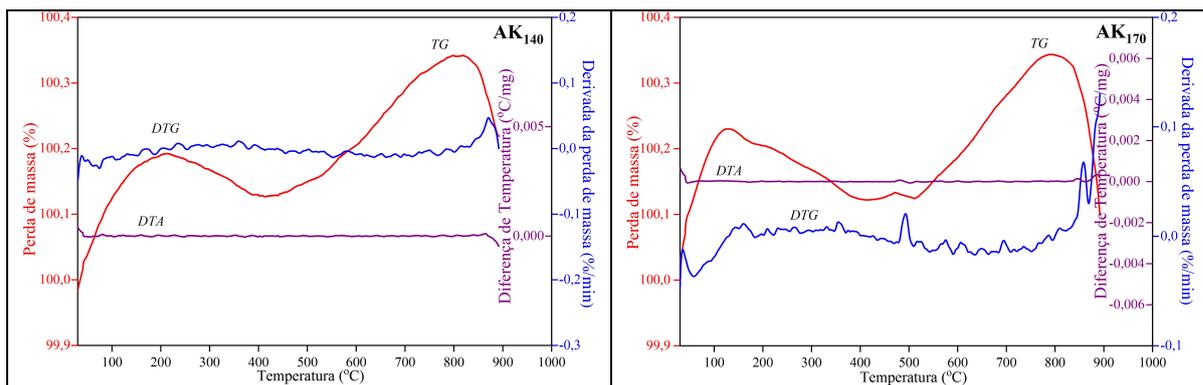
Amostras	Atmosfera	1 ^{ra} Perda		2 ^{da} Perda		3 ^{ra} Perda	
		T (°C)	%	T (°C)	%	T (°C)	%
AK ₁₀	N ₂	180,96	0,05	648,88	0,04	856,85	2,62
AK ₂₀	N ₂	164,09	0,01	652,53	0,11	859,86	0,32
AK ₃₀	N ₂	154,61	0,06	678,52	0,08	834,10	1,87
AK ₅₀	N ₂	154,45	0,04	672,85	0,07	826,77	0,52
AK ₆₀	N ₂	181,93	0,02	632,68	0,01	846,15	0,14
AK ₇₀	N ₂	159,59	0,01	680,41	0,07	847,57	0,07
AK ₈₀	N ₂	172,61	0,02	664,82	1,08	872,15	0,20
AK ₉₀	N ₂	152,36	0,03	643,08	0,24	881,60	0,10
AK ₁₀₀	N ₂	154,29	0,01	640,24	0,04	881,84	0,22
AK ₁₂₀	N ₂	184,98	0,02	668,13	0,01	881,36	0,09
AK ₁₃₀	N ₂	169,08	0,27	677,11	0,22	884,44	0,19
AK ₁₄₀	N ₂	169,56	0,02	676,16	0,03	875,93	0,08
AK ₁₅₀	N ₂	177,75	0,02	618,50	0,02	868,84	0,05
AK ₁₆₀	N ₂	175,99	0,12	680,41	0,13	831,97	0,34
AK ₁₇₀	N ₂	160,88	0,03	611,41	0,05	857,97	0,17

Fonte: elaborado pelo autor.

O gráfico 7 apresenta importantes informações na identificação das regiões com perdas de massa nas amostras.

Gráfico 7 – Curvas termogravimétricas de dez amostras de água-marinhas.





Fonte: elaborado pelo autor (2021).

5.6 Espectroscopia de Absorção Óptica

Para Wood e Nassau (1968) a água-marinha mostra uma região absorbante situada na faixa espectral entre 510 e 650nm, representada por dois picos centrados em 579 e 635nm.

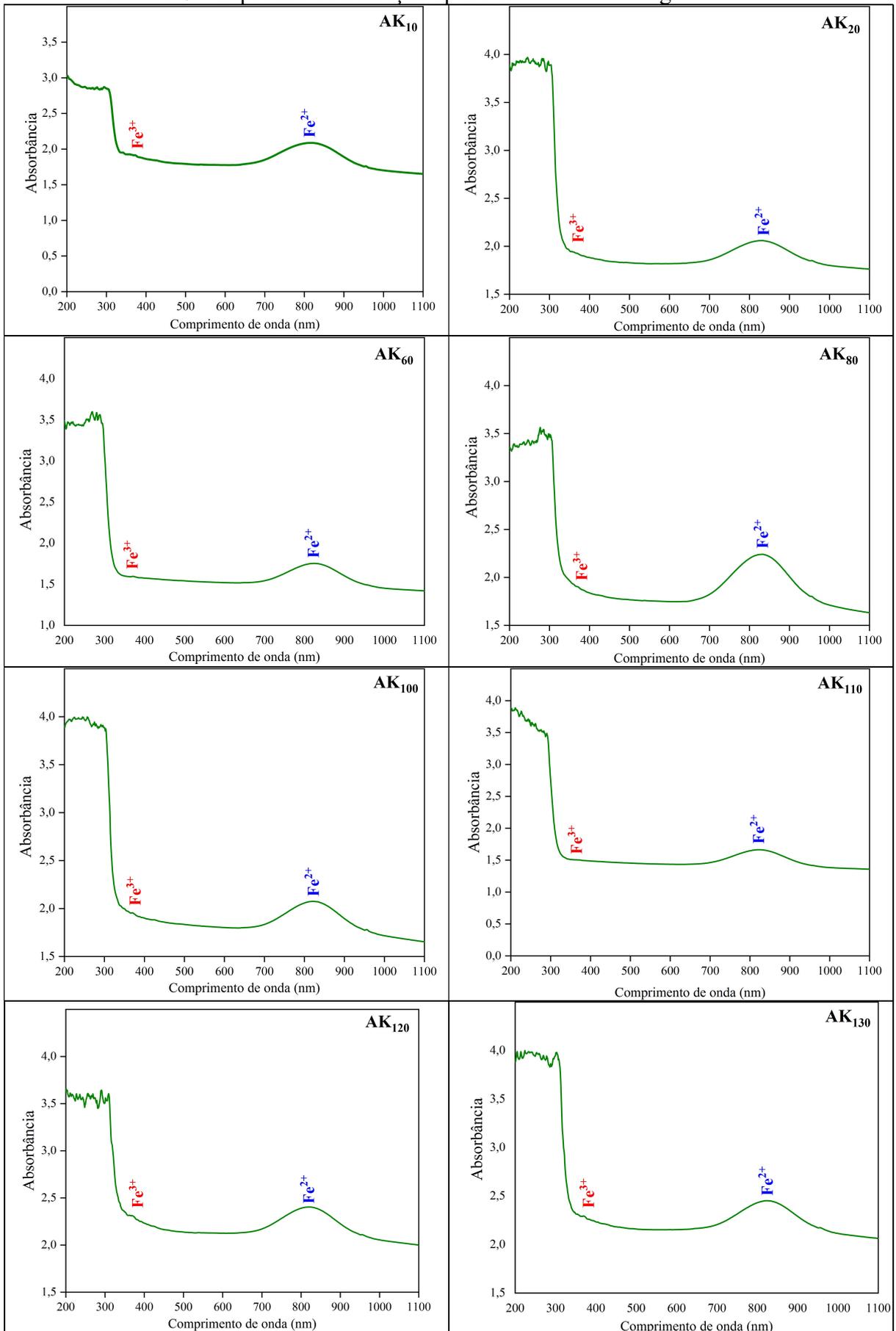
Segundo Blak *et al.*, (1982) a cor azul da água-marinha deve-se às bandas de absorção no infravermelho próximo. Sendo que essas bandas são atribuídas às impurezas de Fe^{2+} . Schmetzer (1990) encontrou bandas de absorção ao redor de 600nm sendo atribuída ao processo de intervalência Fe^{2+} e Fe^{3+} .

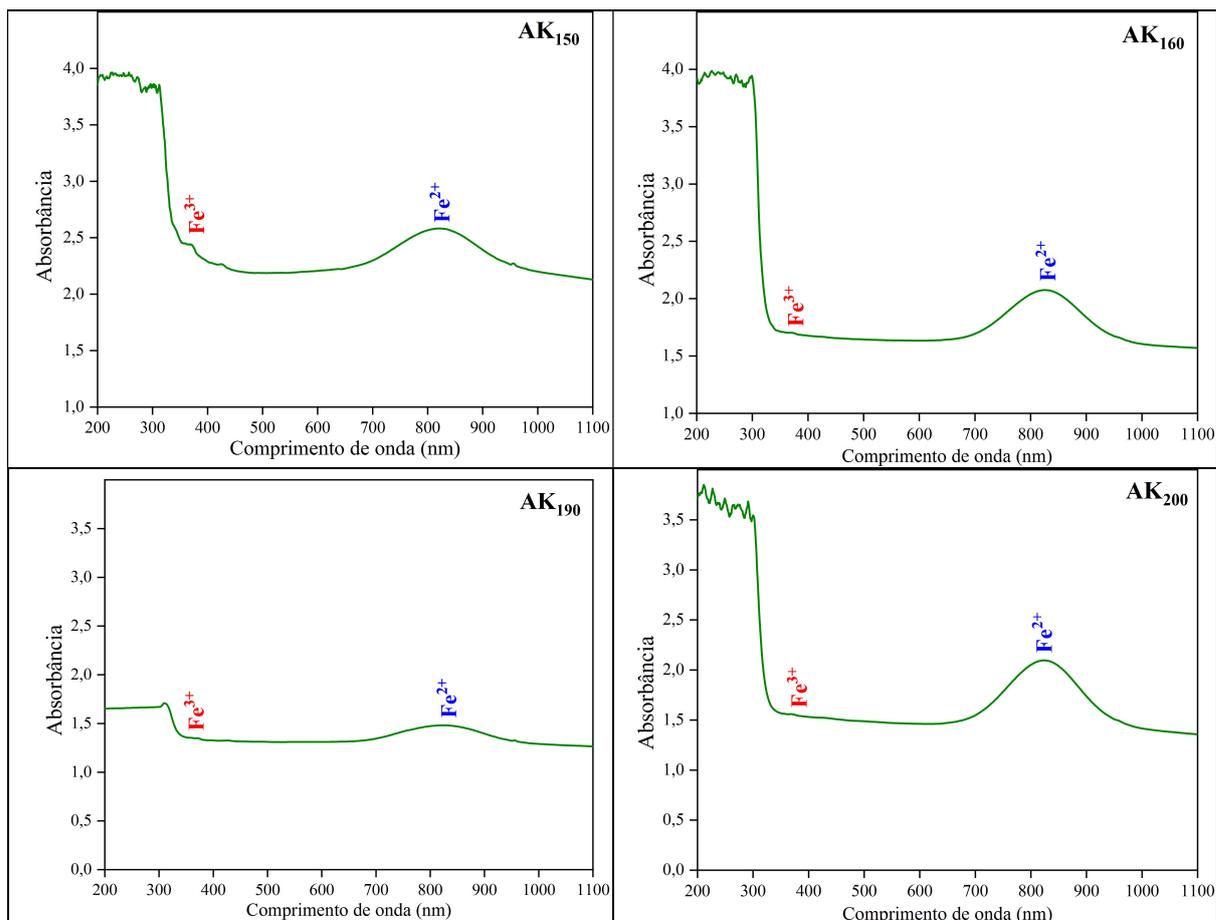
De acordo com Bocchio *et al.*, (2009) encontraram dois picos associados ao Fe^{3+} em 370 e 426nm e 820nm para Fe^{2+} .

Thanasuthipitak *et al.*, (2013) e Chankhantha *et al.*, (2016) identificaram espectros de absorção nas bandas 370 e 427nm para Fe^{3+} e 820 nm para Fe^{2+} . Fridichová *et al.*, (2015) obtiveram bandas de absorção nas amostras estudadas em 375 e 425nm para Fe^{3+} e 810nm para Fe^{2+} .

Nos espectros de absorção óptica de doze amostras de água-marinhas da lavra Terra Branca, foram identificadas duas absorções principais centradas em torno a 370nm e 820nm. A banda localizada em torno a 820nm é observada com maior amplitude em todas as amostras. (Gráfico 8). Essas absorções podem ser atribuídas a Fe^{3+} e Fe^{2+} respectivamente.

Gráfico 8 – Espectros de absorção óptica em amostras de água-marinhas.





Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Segundo Platonov *et al.*, (2016) o ferro atua como elemento de substituição predominante nos berilos, normalmente entra na estrutura mineral em ambos estados de valência (Fe^{2+} e Fe^{3+}) sendo que os íons Fe^{2+} sempre tem predominância. Por exemplo no caso dos heliodoros a sua cor amarela/alaranjada é atribuída ao Fe^{3+} , no caso das água-marinhas a combinação da presença desses dois (Fe^{2+} e Fe^{3+}) é a causa da cor azul nessa variedade do berilo.

De acordo com Taran e Rossman (2001) as absorções registradas no intervalo de 500 até 800nm são originadas por um processo de transferência de carga intervalência (IVCT) ($\text{Fe}^{2+} - \text{O} - \text{Fe}^{3+}$), para estes autores o acréscimo na banda de absorção cerca dos 830nm seria produto ao aumento de Fe^{2+} como foi observado em outros minerais, onde o Fe^{2+} (octaédrico) encontra-se envolvido nesse processo de transferência de carga intervalência. Os mesmos autores indicam que o desenvolvimento dessas bandas de absorção associadas ao Fe^{2+} (octaédrico) sugerem que o Fe^{3+} está interagindo com o Fe^{2+} no sítio Al. Em outras palavras os autores defendem a teoria de que a cor dos berilos azuis é devido a transferência de carga intervalência entre os cátions Fe^{2+} e Fe^{3+} .

Cavalcanti (2017) estudando berilos verdes e azuis procedentes do Pegmatito Mendonça no Ceará, encontrou espectros de absorção entre 831 e 842nm indicativos de Fe^{2+} , além de pequenas bandas em 426-428 e 370-374nm indicadoras da presença de Fe^{3+} , a autora destacou que os picos relacionados ao Fe^{3+} nas bandas em 428nm são mais pronunciados para as amostras de berilo azul que nas amostras verdes onde são quase inexistentes. De acordo com Cavalcanti (2017) as amostras estudadas por ela apresentaram praticamente as mesmas bandas de absorção, mesmo sendo de diferentes cores, podendo ser a causa principal a região de interferência das bandas centradas próximo a 835nm, sendo que nas água-marinhas azuis essa absorção começa aproximadamente nos 500nm e para os berilos verdes começaria perto dos 628nm.

Os resultados obtidos nas amostras procedentes da lavra Terra Branca indicam a presença das absorções em 370nm atribuída ao Fe^{3+} e a absorção em 820nm sendo atribuída ao Fe^{2+} . Observa-se a maior amplitude da banda de absorção que corresponde ao Fe^{2+} , podendo inferir sobre os estudos de Groat *et al.*, (2010) que atribui essa alta absorção em 820nm quando o vetor elétrico (E) é paralelo ao eixo c (E//c).

5.7 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier

Muitos autores tem utilizado a espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para identificar substâncias como: H_2O , CH_4 e CO_2 (e.g. Blak *et al.*, 1982; Lodzinski *et al.*, 2005; Kahwage e Mendes, 2005; Fukuda e Shinoda, 2008; Thanasuthipitak *et al.*, 2013; Fridichová *et al.*, 2015; Almeida *et al.*, 2015; Chankhantha *et al.*, 2016; Alkmim *et al.*, 2017; Duong e Huong, 2017; Taran *et al.*, 2017; Fridichová *et al.*, 2018).

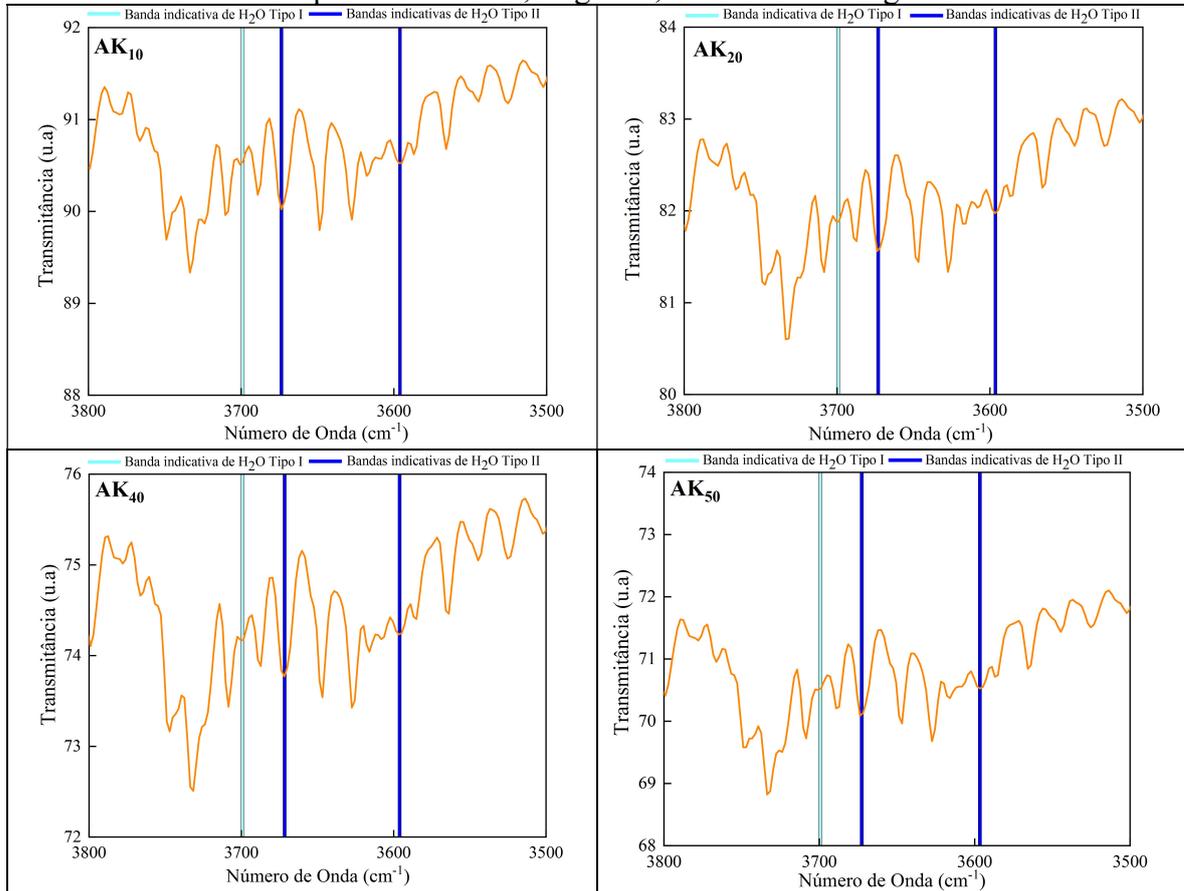
Segundo Wood e Nassau (1968) quando os canais de berilo se encontram totalmente livres de álcalis, a água está orientada de forma preferencial como Tipo I e no caso quando o berilo é rico em sódio a molécula de água se orienta como Tipo II.

De um modo geral, as análises de espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier resultaram na identificação de substâncias como: H_2O e CO_2 .

Nos espectros obtidos na pesquisa foram identificados dois tipos de moléculas de água presentes nos canais abertos das amostras. Observa-se a presença de H_2O Tipo I (bandas $\cong 3697\text{cm}^{-1}$ e $\cong 1624\text{cm}^{-1}$) e H_2O Tipo II representada pelas bandas ($\cong 3668\text{cm}^{-1}$, $\cong 3593\text{cm}^{-1}$ e $\cong 1539\text{cm}^{-1}$). Além de isto foi constatado a presença de CO_2 pelas suas bandas características de 2361cm^{-1} e 2341cm^{-1} . Na pesquisa não foi possível observar a presença de CH_4 (Gráficos 9, 10 e 11). Para uma melhor compreensão desses resultados e visualizar essas bandas

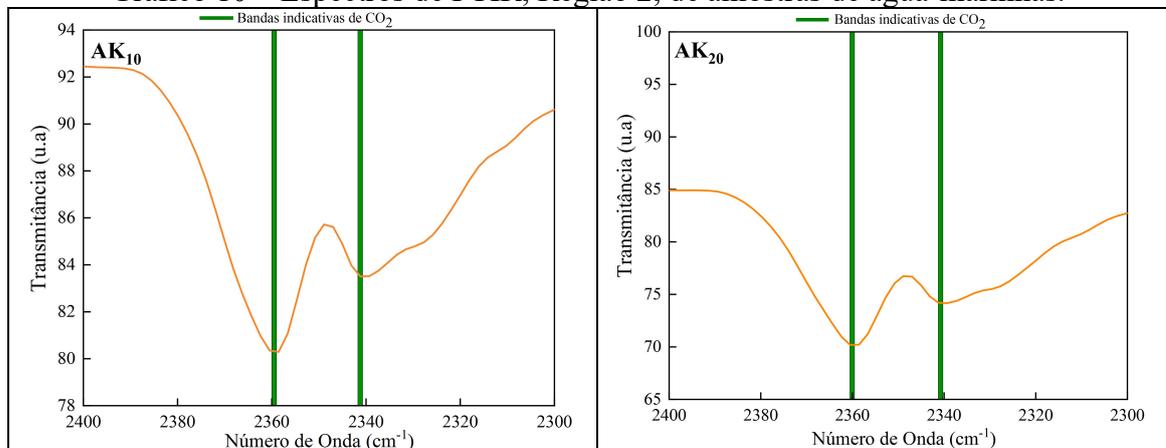
características nas amostras estudadas, os gráficos foram separados em três regiões (1, 2 e 3) a saber: a região 1 desde 3800 até 3500 cm^{-1} a região 2 desde 2400 até 2300 cm^{-1} e a região 3 desde 1700 até 1500 cm^{-1} .

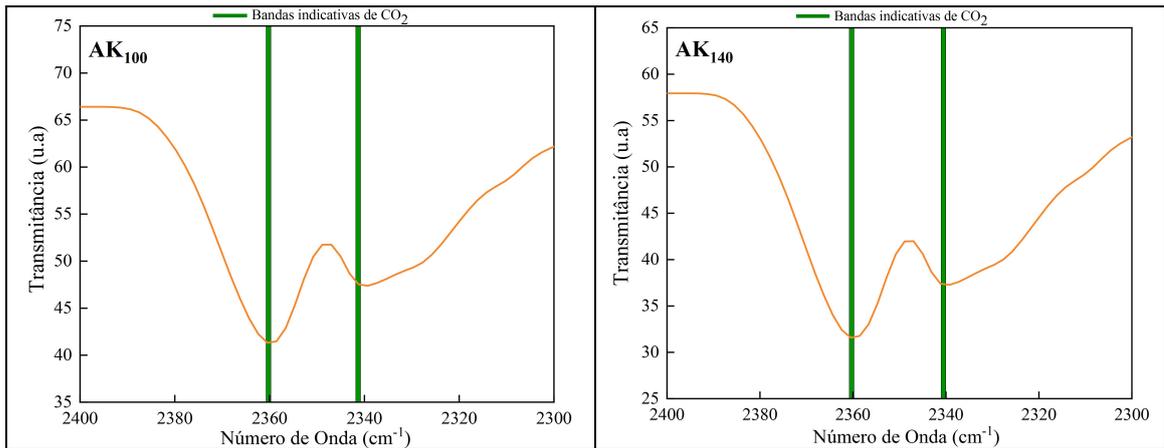
Gráfico 9 – Espectros de FTIR, Região 1, de amostras de água-marinhas.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

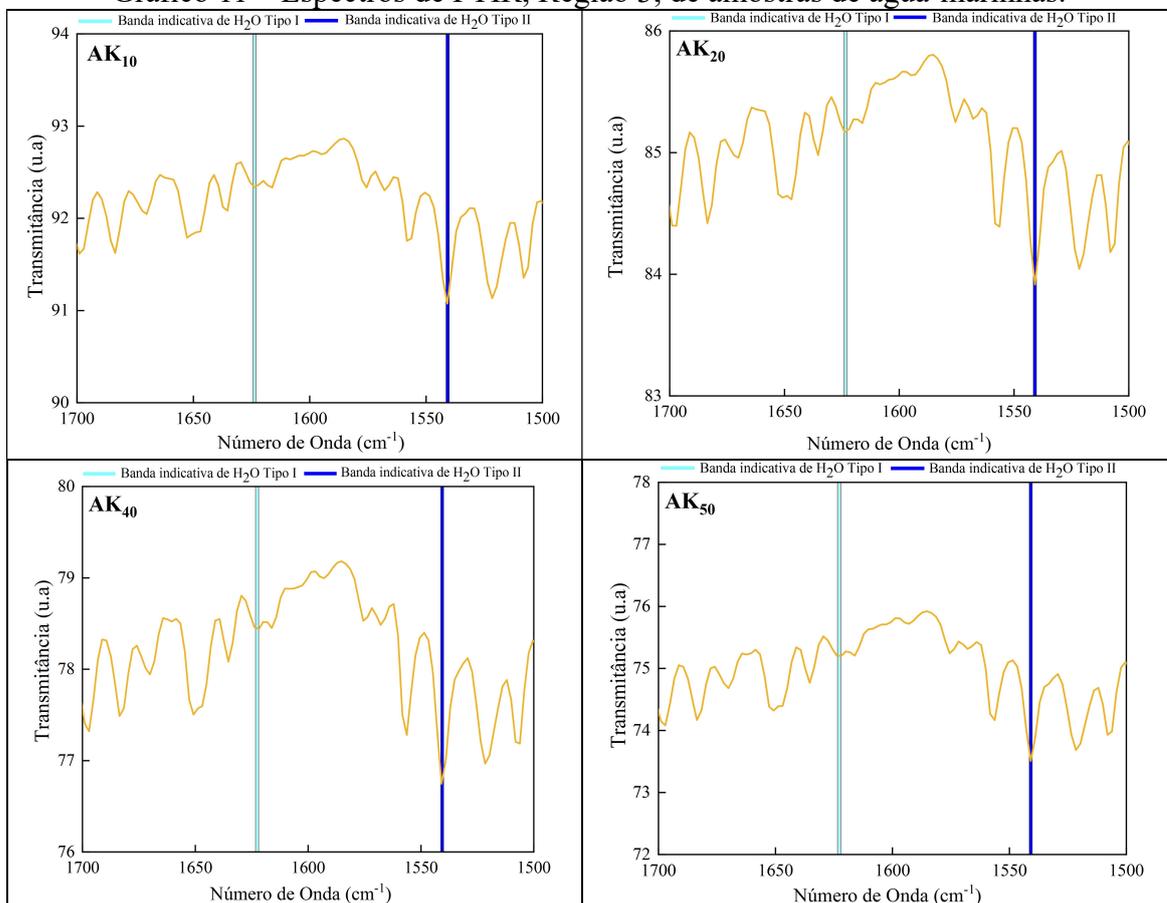
Gráfico 10 – Espectros de FTIR, Região 2, de amostras de água-marinhas.





Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Gráfico 11 – Espectros de FTIR, Região 3, de amostras de água-marinhas.



Fonte: elaborado pelo autor (2021)

Blak *et al.*, (1982) encontraram em amostras de berilo azul a predominância de moléculas de H₂O, do Tipo I e observaram que as moléculas de H₂O ocupam dois sítios nos canais do berilo. Segundo Lodzinski *et al.*, (2005) dois dos três tipos de moléculas de água estiveram presentes em amostras estudadas por eles, encontrando bandas a 3697/3690 e 3647/3630/3610cm⁻¹ relacionadas a moléculas do Tipo I e bandas a 3660/3592/3590cm⁻¹

indicadoras de moléculas de água do Tipo II e relacionadas à presença de álcalis. Esses autores observaram que nas amostras analisadas não estiveram presentes moléculas de água do Tipo III as quais são associadas a presença de Cátions de lítio.

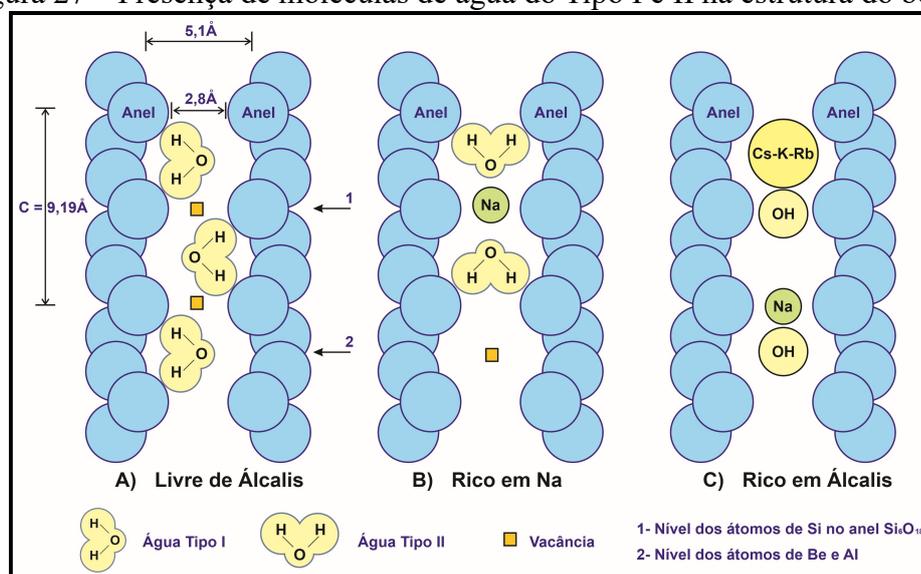
Kahwage e Mendes (2005) estudaram cristais procedentes das lavras Sexta Feira, Cavalo Morto e Marcelo na região de São José da Safira, identificaram dois tipos de moléculas de água nos canais abertos de amostras analisadas. Esses autores encontraram a presença de vibrações características das moléculas de água do Tipo I e do Tipo II indicando que a presença de moléculas de H₂O do Tipo II representaria uma concentração significativa de metais alcalinos nos canais abertos. Observaram que a alcalinidade presente de forma acentuada no berilo foi evidenciada pela ocorrência de H₂O do Tipo II que poderia ser atribuída diretamente às condições diferenciadas à muito diferenciadas dos pegmatitos.

Thanasuthipitak *et al.*, (2013) estudaram amostras de berilo verde e encontraram moléculas de H₂O dos Tipos I e II. Os autores indicaram a existência de uma baixa intensidade para ambos tipos de moléculas, sugerindo uma quantidade muito menor de íons alcalinos considerando-se como berilos pobres em álcalis.

Chankhantha *et al.*, (2016) estudaram amostras que apresentaram os dois tipos característicos de moléculas de H₂O em amostras de água-marinhas, os autores observaram bandas fracas ao que os pesquisadores atribuíram ao baixo teor de álcalis presente nas amostras.

A predominância das moléculas de água Tipo II, na estrutura do berilo das amostras estudadas da lavra Terra Branca pode ser observado na Figura 27, no item B) onde o sódio está presente na estrutura do berilo, sendo indicado como rico em Na.

Figura 27 – Presença de moléculas de água do Tipo I e II na estrutura do berilo.



Fonte: adaptado de Gandini 1999.

5.8 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os teores de lítio e hidrogênio que foram obtidos por ressonância magnética nuclear em quatro amostras de água-marinhas procedentes da lavra Terra Branca podem ser observados na (TABELA 9). Esses valores são expressos da seguinte forma:

Valor absoluto do lítio: miligrama de lítio por grama de amostra, após padronização em meio LIF (fluoreto de lítio).

Valor relativo: RMN Integral por grama de amostra com normalização a 100. Valor de referência 100,01 (AK₄₀).

Valor absoluto do hidrogênio: miligrama de hidrogênio por grama de amostra.

Tabela 9 – Teores de lítio e hidrogênio obtidos por ressonância magnética nuclear.

Amostras	Lítio		Hidrogênio
	Valor absoluto	Valor relativo	Valor absoluto
AK ₁₀	0,509	11,28	0,37
AK ₂₀	0,133	2,91	0,28
AK ₃₀	0,089	1,72	0,36
AK ₄₀	0,753	14,55	0,69

Fonte: elaborado pelo autor.

Polli (2006) estudou as quantidades de lítio e hidrogênio em amostras de água-marinhas procedentes de Santa Maria de Itabira e Padre Paraíso em Minas Gerais e no Junco do Seridó na Paraíba, encontrando valores diferenciados nos resultados de hidrogênio nas amostras de Junco do Seridó de 0,38 e 0,61 mg H/gr de amostra.

As quantidades de lítio detectadas nas amostras estiveram numa faixa muito estreita de valores desde 0,089 até 0,753 (mg Li/gr de amostra). Já para as quantidades de hidrogênio nas amostras analisadas variaram desde 0,28 até 0,69 (mg H/gr de amostra). Esses resultados muito próximos dos observados na literatura.

5.9 Espectroscopia Raman

Segundo investigações de dezenas de amostras de berilo realizadas por Schmetzer e Kiefert (1990) utilizando espectroscopia Raman criaram uma nova classificação do berilo. Essa classificação leva em consideração o teor de álcalis presente na estrutura do berilo e as relações quantitativas das moléculas de água Tipo I e II, que levaram as mudanças nas bandas no intervalo de 3620 até 3580cm⁻¹ nos espectros Raman.

Segundo Lodzinski *et al.*, (2005) a espectroscopia Raman constitui uma técnica muito importante na determinação e identificação de álcalis e moléculas de água presentes na

estrutura do berilo. Os autores baseando-se nos estudos de Schmetzer e Kiefert (1990) classificaram o berilo em três grupos: 1) Berilo sem álcali, 2) Berilo pobre em álcali e 3) Berilo rico em álcali. Duas bandas nos espectros Raman foram consideradas para essa classificação, a banda a 3609cm^{-1} , chamada de banda “A”; e a banda a 3598cm^{-1} , denominada de banda “B”. Os autores as descreveram como as bandas originárias da ligação das moléculas de água. A banda “A” se deve as ligações H-O-H e a banda “B” resulta das vibrações Na-O-H.

Taran *et al.*, (2017) obtiveram cinco bandas que chamaram de diagnóstico com a banda de maior intensidade em $686,87\text{cm}^{-1}$ e a banda de menor intensidade em $1012,66\text{cm}^{-1}$, sendo que as bandas de alongamento Si-O ocorreram em faixas mais altas entre 900 até 1200cm^{-1} . As bandas atribuídas à presença de água ocorreram em 3606 e 3597cm^{-1} consideradas como Tipo I e II.

Na presente pesquisa foram obtidos espectros de duas regiões espectrais: a de baixo deslocamento Raman (100 até 1300cm^{-1}) associada à impressão digital dos minerais; e a região de alto deslocamento Raman (3200 até 3800cm^{-1}) associada a algumas vibrações características do mineral. Esses espectros foram obtidos utilizando como fonte de excitação um laser vermelho (785nm).

Na região espectral de baixo deslocamento Raman foram observadas diferentes bandas as quais encontram-se discriminadas na (TABELA 10).

Tabela 10 – Bandas em amostras analisadas (cm^{-1}), região de baixo deslocamento Raman.

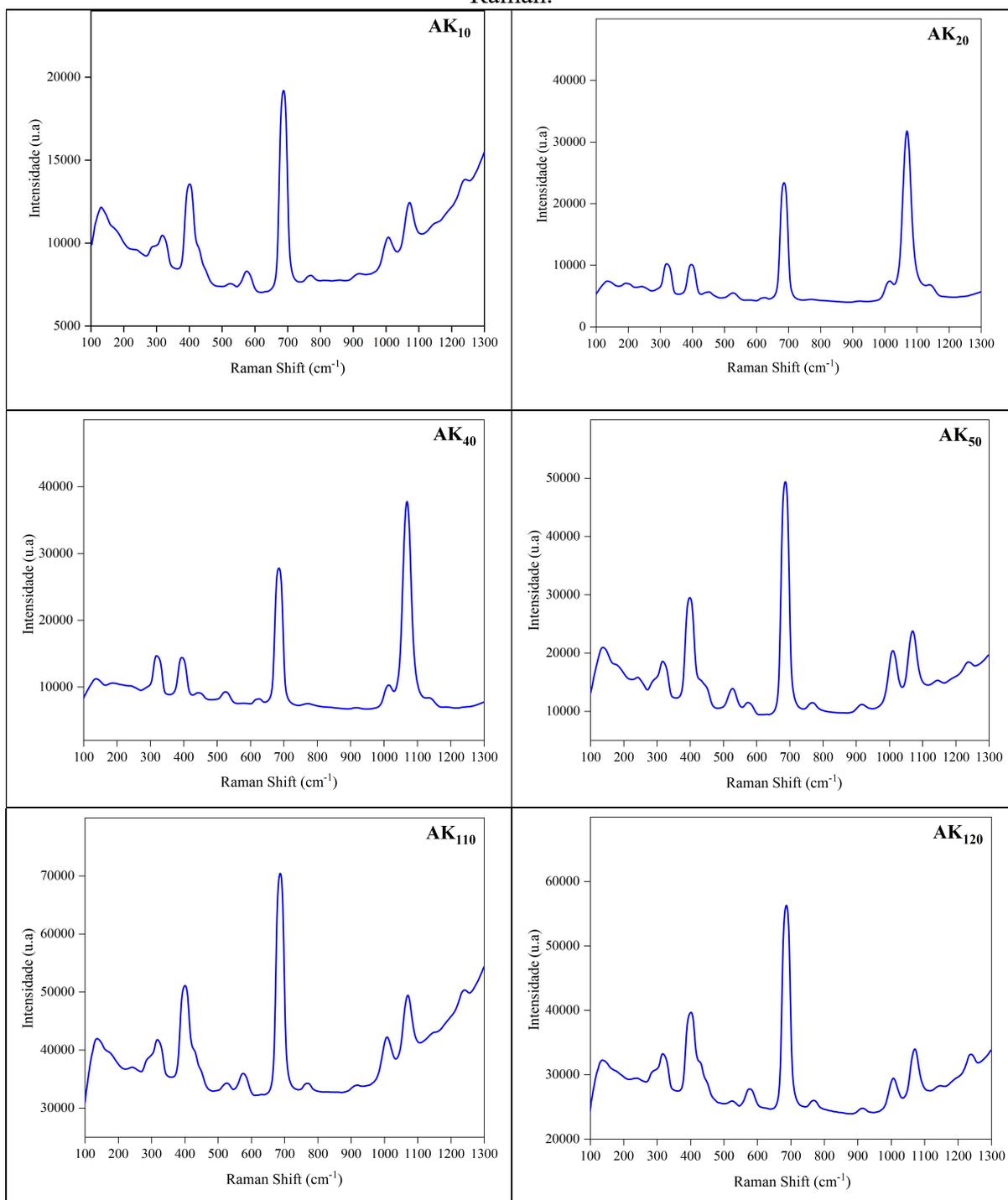
	Banda 1	Banda 2	Banda 3	Banda 4	Banda 5
AK₁₀	315,02	402,67	687,81	1.005,51	1.069,54
AK₂₀	321,85	399,49	683,85	1.012,46	1.071,64
AK₄₀	318,01	395,70	686,25	1.011,33	1.069,42
AK₅₀	320,76	402,02	687,45	1.013,58	1.069,42
AK₁₁₀	318,21	404,75	687,64	1.002,52	1.075,15
AK₁₂₀	322,06	404,75	688,84	1.009,27	1.074,04
AK₁₄₀	319,49	400,96	686,44	1.005,89	1.070,71
AK₁₆₀	315,64	399,69	688,84	1.003,64	1.068,49

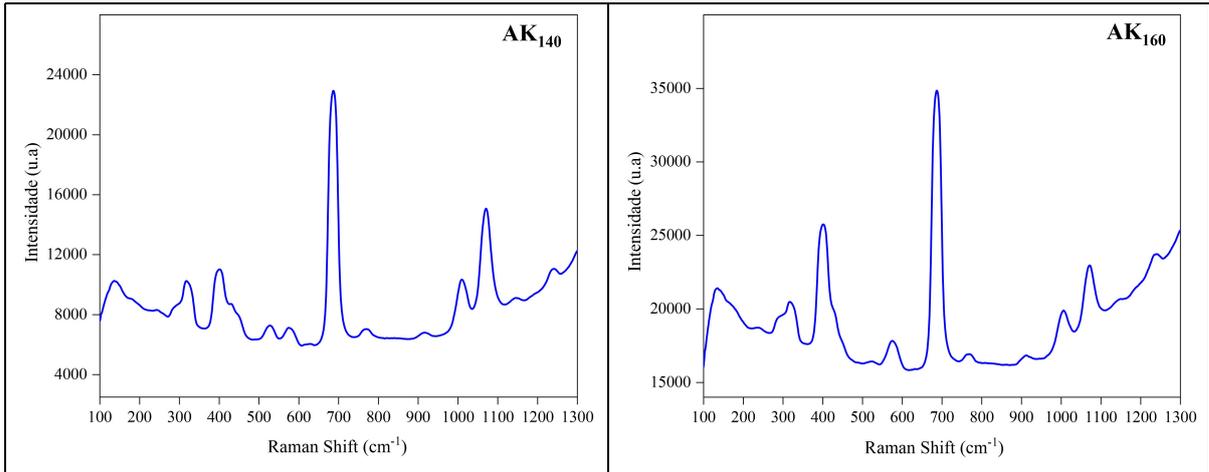
Fonte: elaborado pelo autor.

No gráfico 12, observam-se bandas características e que são associadas à impressão digital da água-marinha. Duong e Huong, (2017), realizaram uma comparação de espectros Raman, dependendo da orientação ao eixo *c* do cristal, nesses casos, perpendicular e paralelo ao mesmo, algumas bandas resultaram similares por exemplo: $323-324\text{cm}^{-1}$, 396cm^{-1} , 686cm^{-1} e 1070cm^{-1} , enquanto isso, outras aparecem apenas em algumas amostras. Os autores

atribuíram as bandas em torno a 1070cm^{-1} à ligação Si-O. Algumas bandas localizadas em 769cm^{-1} , e 686cm^{-1} foram atribuídas à ligação Be-O e a banda em 525cm^{-1} tem correlação à ligação Al-O. Os pesquisadores observaram bandas em regiões mais altas como 1242cm^{-1} , atribuídas ao aparecimento de CO_2 .

Gráfico 12 – Espectros de amostras de água-marinhas na região de baixo deslocamento Raman.

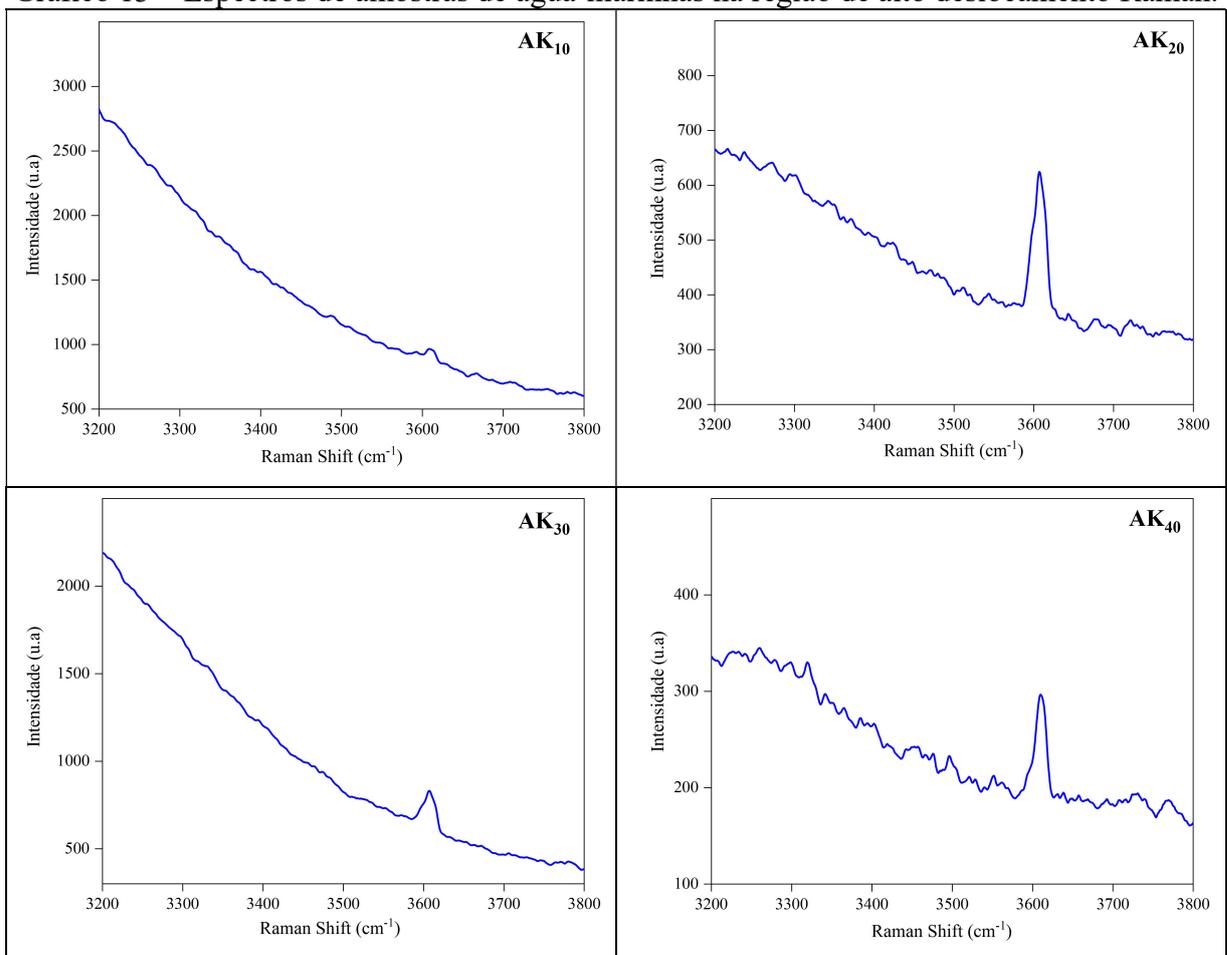


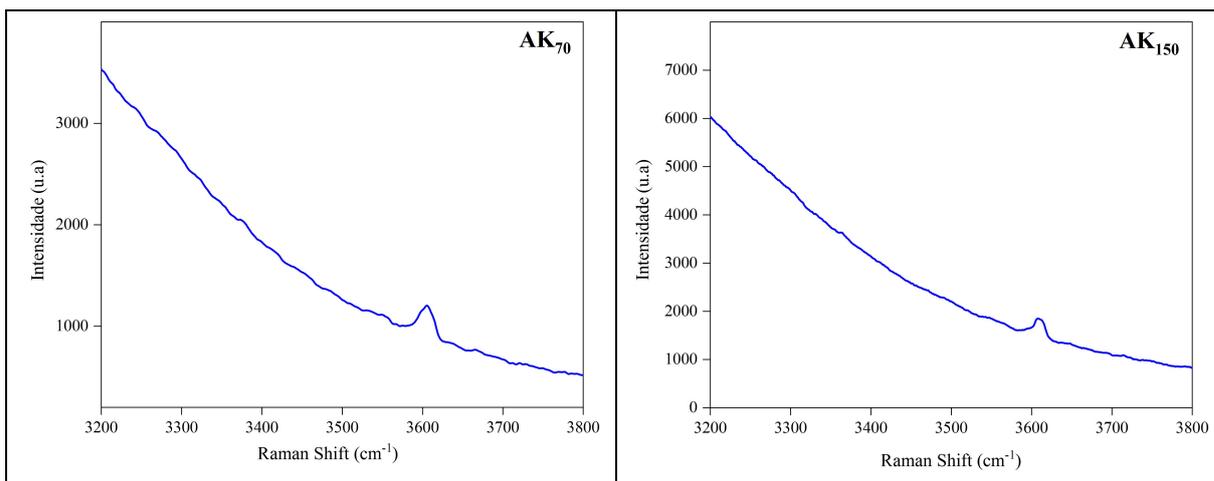


Fonte: elaborado pelo autor (2021).

No gráfico 13 observam-se bandas características das vibrações nos cristais e que são associadas à vibração de água molecular Tipo I e II.

Gráfico 13 – Espectros de amostras de água-marinhas na região de alto deslocamento Raman.





Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Na Tabela 11, observam-se os valores das bandas de absorção obtidas na região espectral de alto deslocamento Raman, onde a banda “A” pode ser considerada às ligações H-O-H e a banda “B” as vibrações Na-O-H.

Tabela 11 – Bandas em amostras analisadas (cm^{-1}), região de alto deslocamento Raman.

	Banda A	Banda B
AK₁₀	3.611,71	3.588,30
AK₂₀	3.606,11	3.582,67
AK₃₀	3.609,49	3.580,04
AK₄₀	3.611,16	3.582,03
AK₇₀	3.606,03	3.580,68
AK₁₅₀	3.608,56	3.587,67

Fonte: elaborado pelo autor.

5.10 Espectroscopia Mössbauer

Viana (2002) estudou berilo de cor azul escura, procedente da região de Araçuaí em Minas Gerais utilizando espectroscopia Mössbauer. Ela demonstrou que os cristais a temperatura ambiente exibiam de forma nítida a existência de uma forte assimetria nas intensidades do dubleto e que esta característica parece ser comum a todos os berilos. Essa assimetria diminui com a temperatura mas somente a 4,2K observou-se um dubleto simétrico.

A autora destacou a presença majoritária de Fe^{2+} em uma amostra particular em ambas temperaturas mas a existência de Fe^{3+} foi melhor observada no espectro obtido a 4,2K.

Khaibullin *et al.*, (2003) analisaram espectros experimentais de três dubletos obtidos a temperatura ambiente. Os valores calculados dos parâmetros hiperfinos foram comparados com resultados de outros estudos de berilos contendo Fe. Os autores indicaram que o primeiro dubleto corresponde a Fe^{2+} presente em sítios do Al^{3+} ; o segundo dubleto

correspondeu a Fe^{2+} e um terceiro dubleto à presença de Fe^{3+} localizado em diferentes sítios do cristal.

Polli (2006) encontrou em um cristal de água-marinha proveniente de Santa Maria de Itabira em Minas Gerais um comportamento termal bem incomum. À temperatura de 4,2K, o componente Fe^{2+} que resultou dominante na maioria das amostras foi quase simétrico porém, relativamente amplo. À temperatura de 295K o espectro tornou-se completamente assimétrico apresentando uma absorção muito ampla logo após do aquecimento superior a 500K, resultou na separação das linhas indicando a presença de pelo mínimo dois componentes de Fe^{2+} .

Groat *et al.*, (2010) estudaram amostras de água-marinhas escuras da Província de Yukon no Canada obtiveram espectros Mössbauer a temperaturas de 4, 12, 80 e 295K. Observando que os espectros obtidos a 4 e 12K não contem um dubleto de Fe^{2+} . Os parâmetros hiperfinos resultantes para essas temperaturas foram ajustados sendo um pouco difíceis pela presença de siderita nos cristais. Em outras amostras resultaram na presença de só um dubleto de Fe^{2+} , não encontrando-se evidências da presença de um segundo dubleto.

Přikryl *et al.*, (2014) determinaram as posições estruturais dos átomos de Fe, seus estados de oxidação e proporções em cristais de berilo através de espectroscopia Mössbauer a uma temperatura de 25K, com a finalidade de evitar a forte assimetria do dubleto Fe^{2+} sendo a principal à temperatura ambiente.

Fridichová *et al.*, (2018) identificaram em amostras de água-marinhas, a presença de um dubleto atribuído ao Fe^{2+} em coordenação octaédrica com uma linha relativamente grande sugerindo uma possível desordem estrutural. Um segundo dubleto atribuído ao Fe^{2+} , foi discutido e finalmente os autores descrevem um terceiro dubleto com uma origem duvidosa devido a que seus parâmetros hiperfinos são muito próximos daqueles do Fe^{2+} na coordenação tetraédrica e octaédrica.

Na pesquisa foram calculadas as posições estruturais dos átomos de ferro, os estados de oxidação e proporções, determinados a partir do ^{57}Fe Mössbauer (TABELA 12). Onde (Γ) corresponde à largura de linha à meia altura, (δ) representa o desvio ou deslocamento isomérico e (ΔE_q) corresponde ao desdobramento quadrupolar.

Tabela 12 – Parâmetros hiperfinos das amostras estudadas.

Amostras	Subespectros	Γ (mm/s)	δ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)	Área (%)
AK ₁₀	Dubleto 1 (Fe ²⁺)	0,45	1,36	2,33	61,9
	Dubleto 2 (Fe ²⁺)	0,66	0,72	1,74	38,1
AK ₁₀₀	Dubleto 1 (Fe ²⁺)	0,35	1,57	1,82	9,1
	Dubleto 2 (Fe ³⁺)	0,30	0,51	2,28	9,1
	Dubleto 3 (Fe ²⁺)	0,38	1,30	2,38	45,4
	Dubleto 4 (Fe ²⁺)	0,37	1,11	2,76	36,4

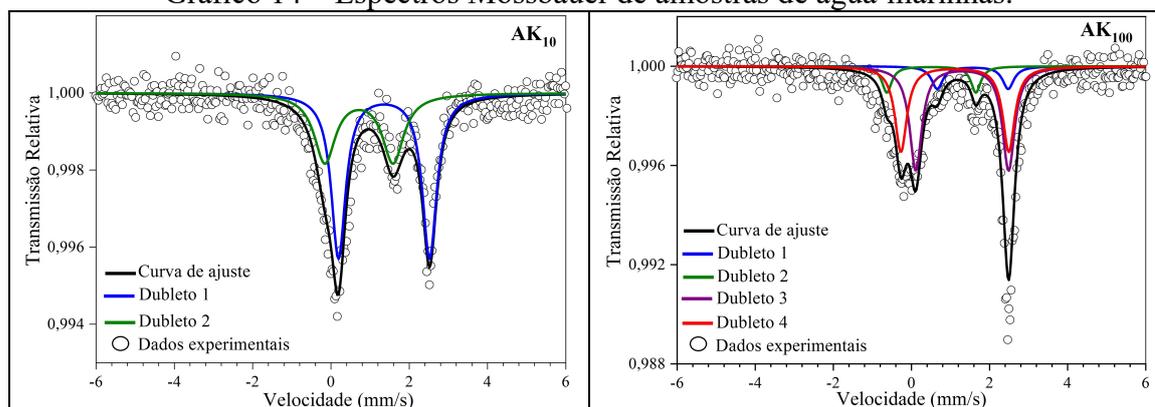
*Parâmetros fixados no ajuste.

Fonte: elaborado pelo autor.

No gráfico 14 são observadas para duas amostras a presença majoritária de Fe²⁺, além da existência de Fe³⁺ como é observado nas amostras analisadas. Os espectros da amostra AK₁₀ são similares e mostram a existência de dois dubletos, observando-se valores dos desvios isoméricos característicos do Fe²⁺.

Já a amostra AK₁₀₀, manifesta de maneira nítida a existência de quatro dubletos, sendo três deles característicos da presença de Fe²⁺ e um dubleto observado como indicador da presença de Fe³⁺.

Gráfico 14 – Espectros Mössbauer de amostras de água-marinhas.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

De acordo com Andersson (2019) a espectroscopia Mössbauer, converte-se na técnica mais confiável para observar os íons de Fe²⁺ e Fe³⁺ na estrutura dos minerais. Segundo ele o dubleto com deslocamento isomérico de 1,3 mm/s e desdobramento quadrupolar de 2,7 mm/s está relacionado ao Fe²⁺ octaédrico. O dubleto com deslocamento isomérico de 1,0 mm/s e desdobramento quadrupolar 1,5 mm/s é devido ao Fe²⁺ tetraédrico, e um terceiro dubleto com deslocamento isomérico de 0,6 mm/s e desdobramento quadrupolar de 0,7 mm/s refere-se a presença do Fe³⁺ octaédrico e, segundo o autor, nenhuma dessas três localizações do ferro na estrutura origina amostras coloridas.

Viana (2002) salienta que a cor do berilo é ditada pelas proporções de Fe^{3+} nos sítios octaédricos e Fe^{2+} nos canais estruturais. Sendo assim o papel da transferência de carga intervalência (IVCT) parece questionável.

Os resultados obtidos na pesquisa em amostras de água-marinhas da lavra Terra Branca através das análises de espectroscopia Mössbauer indicam a influência que têm sobre a cor das água-marinhas o estado de oxidação do Fe e a posição estrutural do Fe, essa influência é evidente em nossos resultados e são consistentes com dados publicados anteriormente. Sendo observada a presença de Fe^{2+} , em três sítios cristalográficos (octaédrico, tetraédrico e nos canais estruturais) e pouco Fe^{3+} em sítios octaédricos.

5.11 Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES)

As variações na composição química do berilo, sobretudo nos seus teores de álcalis, encontram-se fortemente correlacionadas com as características geoquímicas dos sistemas geológicos em que o berilo ocorre, e conseqüentemente também com as dos pegmatitos pegmatíticos portadores do mineral.

As propriedades químicas das água-marinhas da lavra Terra Branca foram determinadas por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES). A Tabela 13, indica os resultados das análises químicas das amostras analisadas em suas porcentagens em peso de óxidos (%). Observou-se que os elementos principais (Si, Al, Be) ocupam uma grande proporção nas amostras, os conteúdos dos óxidos nas amostras foram de 63,17 a 65,03% para o SiO_2 , de 17,05 a 18,02% para o Al_2O_3 e 13,44 e 13,74% para o BeO .

Tabela 13 – Porcentagens de óxidos obtidos pelo método de ICP-AES.

% em Peso	AK ₁₀	AK ₂₀	AK ₅₀	AK ₈₀	AK ₁₂₀	AK ₁₄₀
SiO₂	63,17	64,14	65,03	63,89	63,76	64,44
Al₂O₃	17,83	18,02	17,05	17,15	17,48	17,81
BeO	13,44	13,49	13,74	13,51	13,46	13,55
Fe₂O₃	0,99	0,94	0,49	0,84	0,92	0,39
MnO	0,03	0,02	0,02	0,04	0,01	0,02
MgO	0,07	0,04	0,01	0,02	0,03	0,01
Na₂O	0,23	0,26	0,25	0,21	0,32	0,28
CaO	0,04	0,03	0,01	0,01	0,02	0,01
Li₂O	0,10	0,08	0,08	0,07	0,05	0,04
K₂O	0,01	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01
Cs₂O	0,04	0,08	0,09	0,16	0,07	0,06
Rb₂O	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02
H₂O	2,15	2,38	2,95	3,02	2,25	2,65
TOTAL	98,11	99,53	99,75	98,31	98,40	99,29

Fonte: elaborado pelo autor.

De Carvalho (2004) encontrou teores de FeO de (0,20 a 0,70% em peso), MgO (0,15 a 0,44% em peso) e a presença muito rara de Cr₂O₃ (0,03%) em cristais de água-marinhas do pegmatito Ferreirinha indicando que os maiores valores de FeO e MgO, estão correlacionados aos cristais de água-marinha que apresentaram cor azul mais forte. A autora definiu os berilos estudados como berilos sódicos onde os teores do elemento sódio variaram de 0,1 a 1,5% em peso, predominando sobre os demais álcalis.

Kahwage e Mendes (2005) encontraram em cristais de água-marinhas das lavras Sexta Feira, Cavalito Morto e Marcelo, em Minas Gerais, teores que indicaram uma relação entre a intensidade da cor azul e o teor de ferro. Para os autores o ferro ocorre em concentração expressiva substituindo o alumínio no sítio octaédrico quanto nos canais abertos no berilo de corpos menos diferenciados, e nas variedades de berilo procedentes de pegmatitos bastantes diferenciados. Os cristais apresentaram teores baixos de FeO e alta concentração de álcalis, sendo denominado como berilo alcalino.

Bocchio *et al.*, (2009) realizaram análises de espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente em amostras de água-marinhas da Itália, tendo como resultado para os elementos cromóforos do Fe (0,46 a 0,74% em peso) e indicaram que para outros elementos cromóforos como Ti, V, Cr e Mn, os valores obtidos foram muito baixos (<0,1% em peso) da mesma forma para os álcalis (Li, Rb e Cs) excetuando o Na que esteve de 0,22 a 0,39% em peso. Com base nesses valores os autores classificaram as amostras de água-marinhas em berilos com baixo teor de álcalis.

Kati *et al.*, (2012) sugerem que mudanças na cor dos cristais de berilo estão correlacionados com mudanças na sua composição química. Sendo que os elementos cromóforos para muitos minerais do grupo do berilo têm influência como por exemplo, a presença de Fe²⁺ em água-marinhas. Os autores estudaram cristais deste mineral na Turquia, tendo como resultado um teor de 3,08% em peso de Fe₂O₃ presente justificando o termo de “água-marinha”.

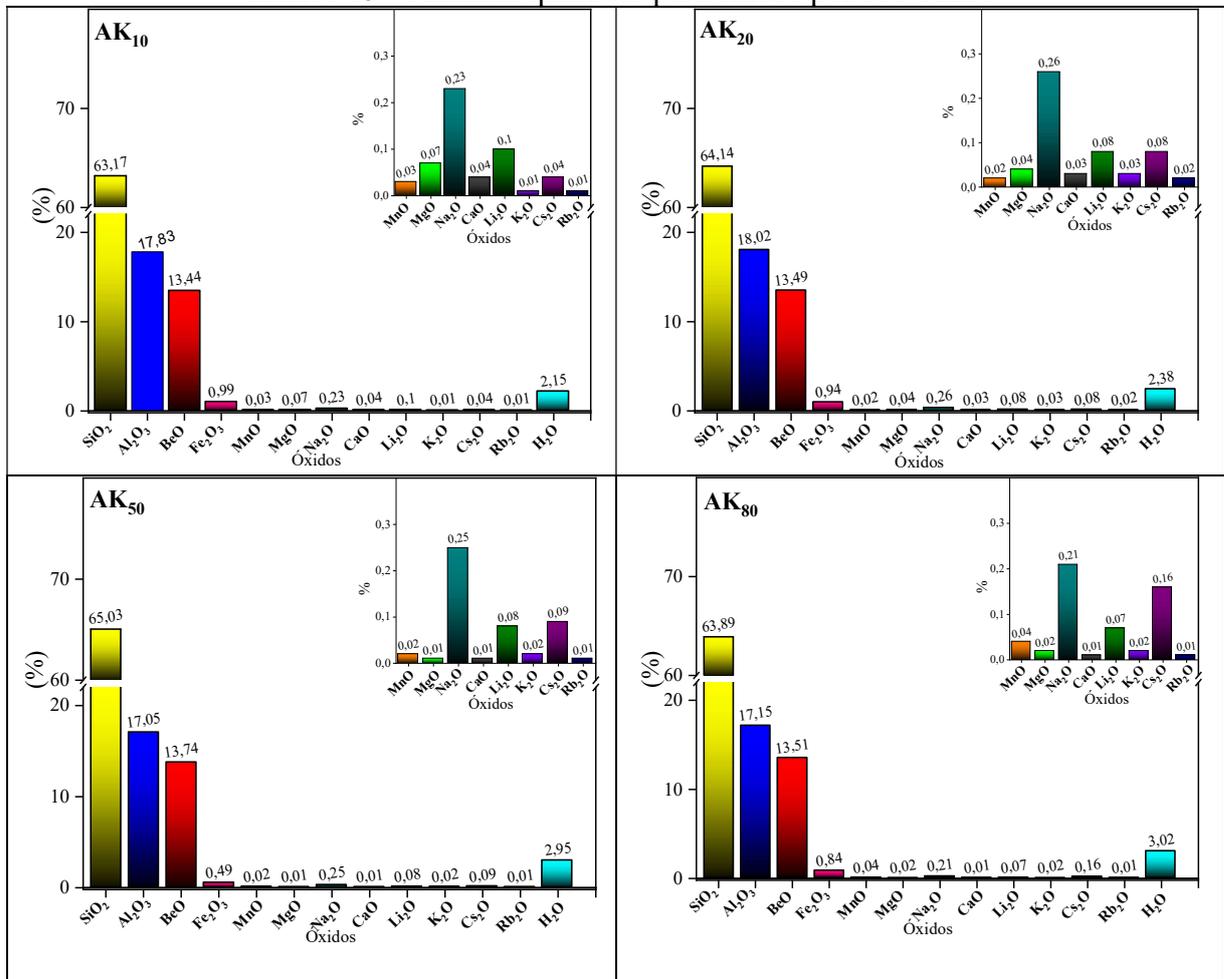
De acordo com Sardi e Heimann (2014) a composição química e cristalquímica das variedades do berilo dos pegmatitos no distrito Velasco na Argentina indicam que um incremento em Li e Cs e um decréscimo na relação (Na/Li), na ordem no berilo verde e amarelo-azul é indicativo que a primeira variedade (verde) foi formado nos primeiros estágios da cristalização dos pegmatitos e o segundo tipo teriam se formado a partir de fluidos mais evoluídos em etapas tardias.

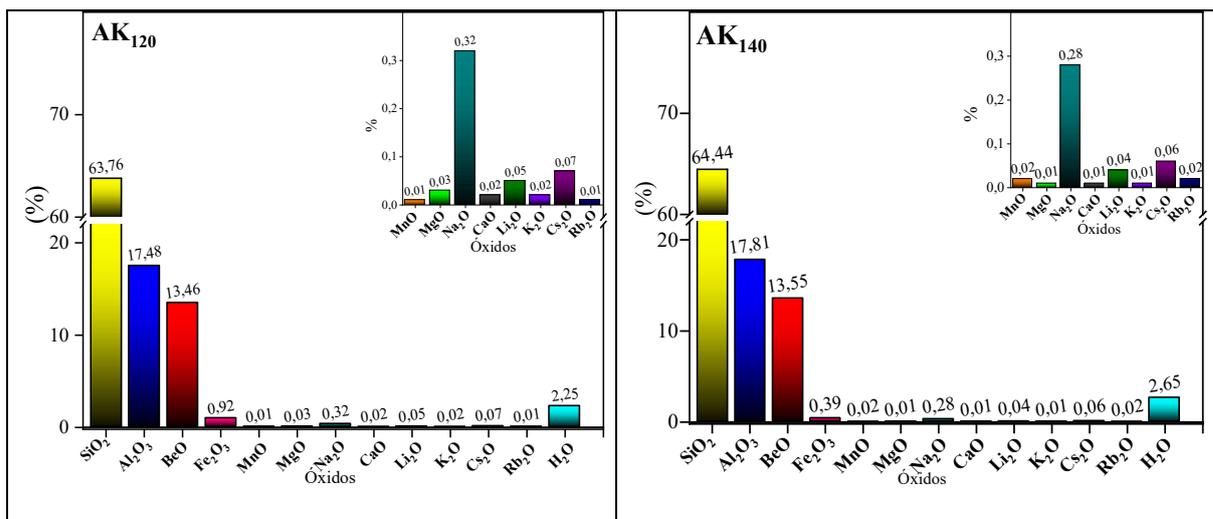
Duong e Huong (2017) estudaram a composição química de cristais de água-marinhas e compararam com cristais de outros locais no mundo. Eles encontraram valores

próximos ao ideal “porcentagens teóricas do berilo”, sendo semelhantes a dados de outras ocorrências de água-marinhas no mundo. Sobre os valores dos possíveis elementos cromóforos os autores encontraram para Fe teores entre 1,367 até 1,495 em % de peso de Fe₂O₃. Outros elementos chamados de cromóforos como o Ti, V, Cr e Mn estiveram presentes em níveis de traço muito baixos (<0,01%), assim como os álcalis.

Os resultados obtidos sobre a composição química no que se refere aos elementos menores presentes nas amostras de água-marinhas da lavra Terra Branca (Gráfico 15), indicam concentrações de Fe₂O₃ desde 0,39 até 0,99% em peso. Observa-se também que dentre os elementos alcalinos a presença de sódio como Na₂O apresentou teores entre 0,21 até 0,28% em peso sendo considerado como o álcalis mais representativo nas amostras estudadas.

Gráfico 15 – Análises químicas para óxidos por ICP-AES.





Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Estes resultados da composição química das amostras de água-marinhas da lavra Terra Branca são condizentes com cristais de outras lavras do mundo apresentando baixo teor de ferro e a presença de álcalis, em especial o Na, na sua estrutura mineral.

Na tentativa de correlacionar esses dados da composição química das amostras analisadas com os xistos da Formação São Tomé como rocha encaixante e a presença de quartzo, albita, moscovita, granada e turmalinas como minerais existentes no corpo pegmatítico. Foi observado como destaque a presença de albita com cristais abundantes, na perspectiva de correlacionar a presença de albita (NaAlSi₃O₈), e os dados químicos onde destaca o Na como o álcalis mais representativo, poderíamos inferir que a albita estaria sendo fator importante para que os cristais de água-marinhas apresentem esses valores que classifica essas amostras como berilo sódico, sabendo que para uma melhor interpretação e correlação seria necessário estudos petrográficos dos xistos.

Segundo Nassau (2001) a cor da água-marinha se deve à presença do íon Fe²⁺, e dependendo da concentração deste íon, o mineral pode apresentar diferentes tonalidades de azul. Se juntamente além do Fe²⁺ houver também o íon Fe³⁺, a amostra poderia ser mais clara, podendo apresentar uma coloração verde. Os resultados obtidos da composição química demonstraram o fato de que as amostras mais escuras apresentaram maior teor de Ferro na sua composição.

6 DISCUSSÃO E RESULTADOS DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DAS ÁGUAMARINHAS DA LAVRA TERRA BRANCA

São apresentados neste capítulo os resultados e discussões das técnicas utilizadas no que se refere ao comportamento térmico apresentado pelas amostras estudadas na pesquisa.

6.1 Dilatometria

As análises dilatométricas foram realizadas entre a temperatura ambiente $\pm 20^{\circ}\text{C}$ até 1150°C com uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto. As amostras apresentaram variação na expansão térmica considerada típica de um material homogêneo (TABELA 14).

Tabela 14 – Valores da variação de comprimento, dimensão linear relativa e coeficiente de expansão térmica de duas amostras analisadas por dilatometria.

	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C	1000°C	1100°C	
AK ₄₀	Varição de comprimento (μm)	3,07	3,12	5,35	8,95	12,55	16,47	20,57	25,08	55,97	98,10	116,24
	Dimensão linear relativa (%)	0,0458	0,1131	0,1878	0,2666	0,3491	0,4345	0,5259	0,6117	0,7042	0,7988	0,8961
	Coefficiente de Expansão térmica ($\times 10^{-6}/\text{K}$)	5,7147	6,2831	6,7032	7,0152	7,2723	7,4906	7,6741	7,8426	8,0024	8,1510	8,2970
AK ₅₀	Varição de comprimento (μm)	5,87	10,14	18,02	27,14	35,73	45,19	55,37	66,63	113,71	286,17	386,01
	Dimensão linear relativa (%)	0,0458	0,1131	0,1878	0,2666	0,3491	0,4345	0,5259	0,6117	0,7042	0,7988	0,8961
	Coefficiente de Expansão térmica ($\times 10^{-6}/\text{K}$)	5,7147	6,2831	6,7032	7,0152	7,2723	7,4906	7,6741	7,8426	8,0024	8,1510	8,2970

Fonte: elaborado pelo autor.

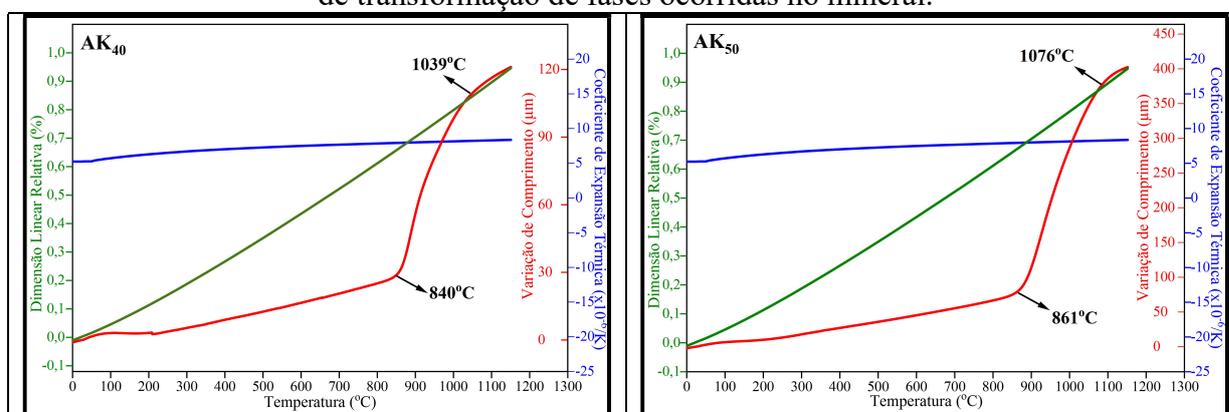
Para a variação de comprimento das amostras o valor encontrado foi de 3,07 até 386,0 μm . No que condiz à dimensão linear relativa os valores estiveram entre 0,0458 até 0,8961% e finalmente o coeficiente de expansão térmica foi de 5,7147 até 8,2970 $\times 10^{-6}/\text{K}$.

Observou-se que as amostras exibem uma expansão térmica positiva em um amplo intervalo de temperaturas e que a partir dos 840°C começa a possível transição de fase, alcançando o ponto máximo aos 1076°C . A partir dessa temperatura pode-se sugerir que essa característica vai permanecer inalterada em temperaturas um pouco mais elevadas.

No Gráfico 16, podemos observar a identificação de três estágios diferentes de comportamento das água-marinhas da lavra Terra Branca.

Da temperatura ambiente $\pm 20^{\circ}\text{C}$ até os 200°C as amostras apresentaram expansão térmica moderada. A partir de 200°C até os 800°C os cristais experimentaram uma expansão térmica considerável; e finalmente a partir dos 800°C é onde começam as possíveis mudanças de fase sendo observado esse tipo de mudança nos 840°C e 861°C , tendo uma estabilização nessa mudança ao redor dos 1039°C e 1076°C .

Gráfico 16 – Curvas dilatométricas de duas amostras, indicando as temperaturas de transformação de fases ocorridas no mineral.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

6.2 Tratamento Térmico

Uma grande parte do berilo comercializado depende da realização de tratamento térmico. De acordo com Huong *et al.*, (2012) frisam que cristais de água-marinhas de baixa qualidade gemológica no Vietnã são tratados e comercializados no mercado interno com diferentes denominações.

De acordo com Polli (2006) segundo como ponto de vista óptico, a mudança ou homogeneização da cor do berilo pode ser obtida, na maioria das vezes, com tratamentos de até 1 ou 2 horas de duração e temperaturas entre 300 e 900°C , dependendo da variedade, depósito ou procedência das amostras. O mesmo autor salienta que certas precauções devem ser levadas em conta no que se refere à utilização da temperatura e ao tempo de duração do aquecimento para que as características ópticas, químicas e estruturais do berilo sejam acondicionadas, evitando modificações indesejáveis ou irreversíveis.

Polli (2006) na sua pesquisa observou mudanças nas amostras até os 800°C , em quanto a uniformização das cores, sempre dependendo da variedade ou depósito de procedência das amostras, o autor sugere que as amostras de berilo mantêm as suas

composições químicas e propriedades físicas inalteradas, mas a partir de 800°C e com tempo mais prolongado quanto ao tratamento (3, 6 e 15 horas), produziram modificações muito significativas na cor e diafaneidade das amostras tratadas termicamente, sendo atribuídas a uma possível transformação de fase do mineral, sendo observado como resultado um berilo branco leitoso, translúcido com aspecto de porcelana.

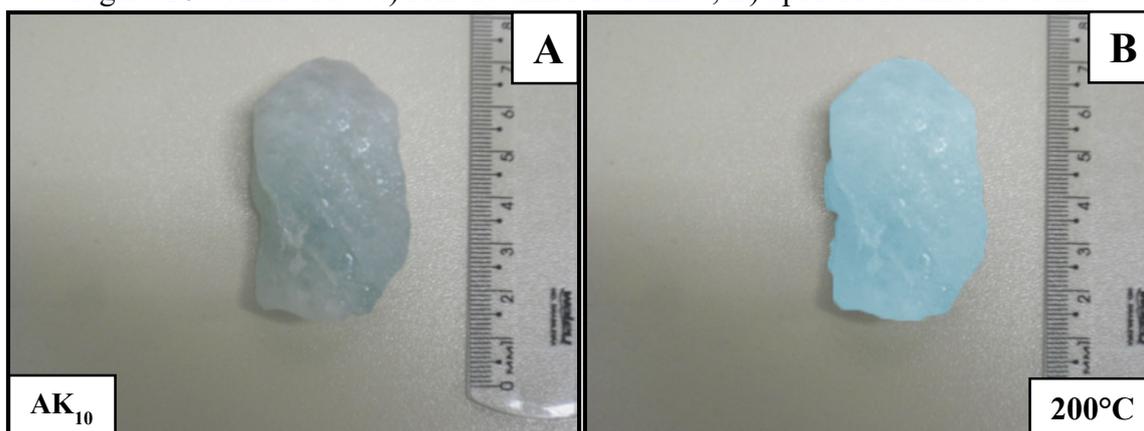
Fridichová *et al.*, (2018) utilizaram tratamento térmico em amostras de água-marinhas. O tratamento foi realizado empregando temperaturas de 300, 500, 700, 900 e 1100°C, com um período de aquecimento de 12 horas, tendo como resultados após o aquecimento a 300°C, os cristais de água-marinhas ficaram azul intenso e sua transparência tinha melhorado. Após o aquecimento a 500°C a cor azul intenso foi perdido, ficando mais claro, o tratamento a 700°C produz o mesmo efeito observado no aquecimento a 500°C mas com uma melhora perceptível na diafaneidade das amostras o aquecimento a 900°C produz mudanças na cor azul ficando azul mais claro, e finalmente o aquecimento a 1100°C as amostras perderam a cor azul, deixando cristais brancos leitosos.

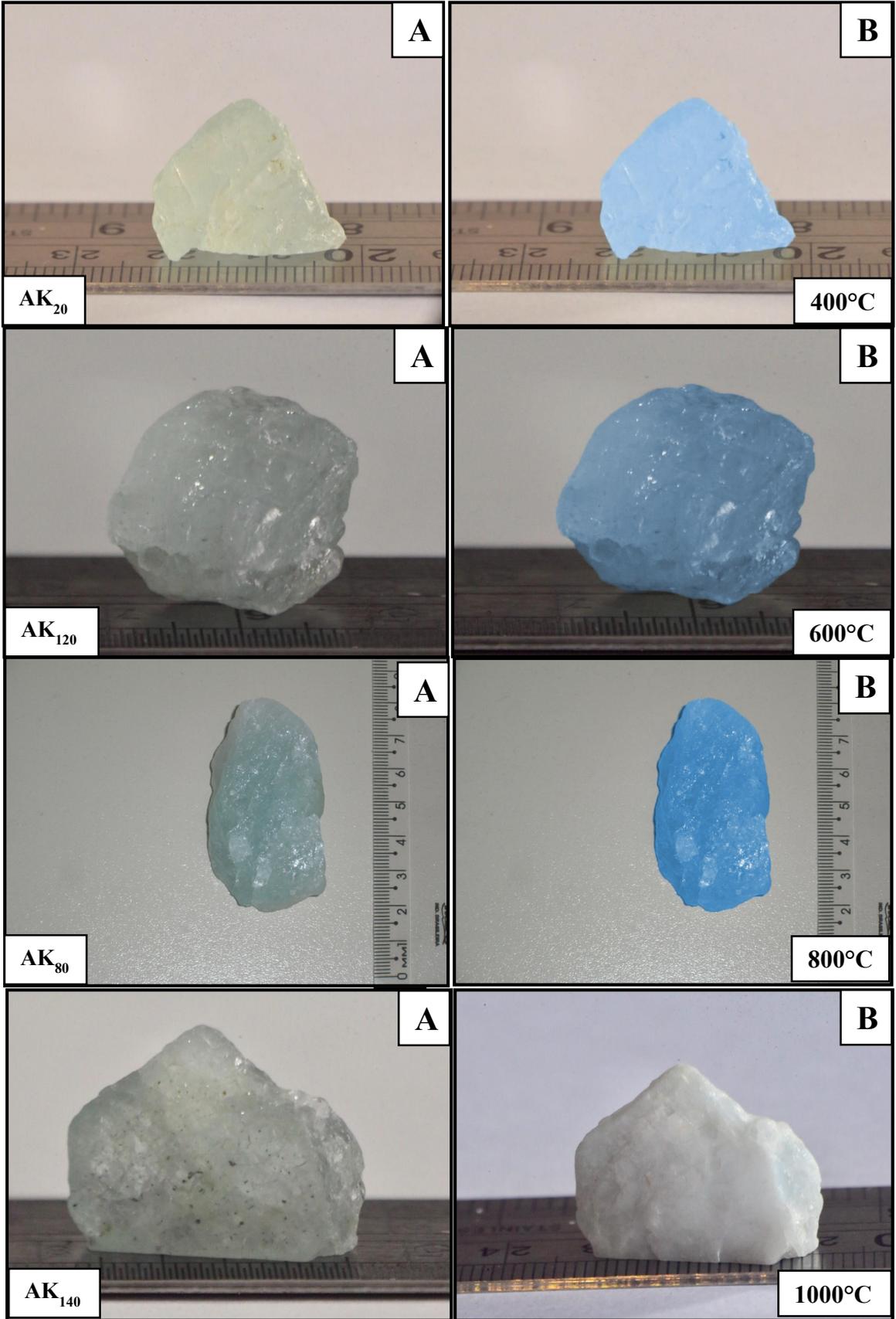
6.2.1 Efeitos do Tratamento Térmico nas Propriedades Físicas das água-marinhas

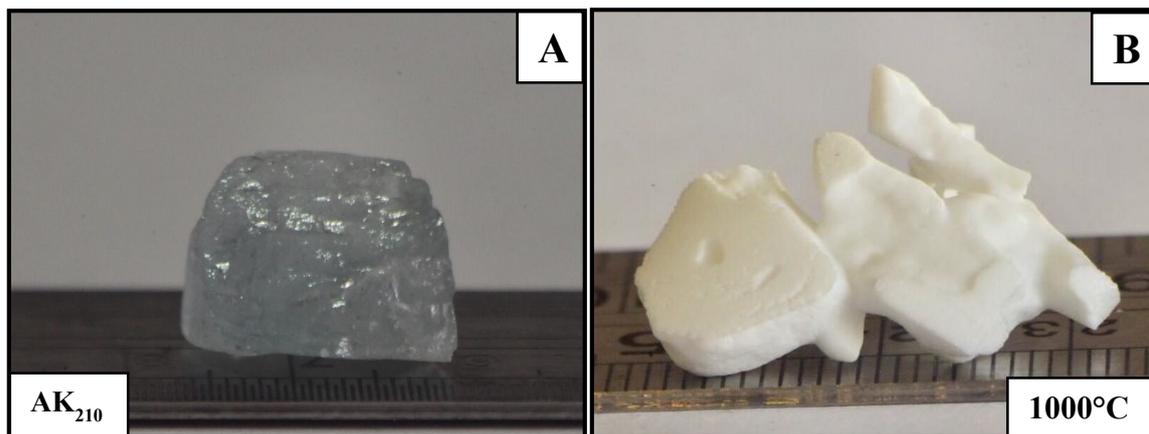
Os resultados obtidos nas amostras pesquisadas, estão dentro dos padrões dos pesquisadores acima citados, foram utilizadas temperaturas de aquecimento de 200, 400, 600, 800 e 1000°C, com tempo de duração do tratamento de 240 minutos (Figura 28).

As amostras tratadas termicamente todas eram de cor azul muito claro, e o tratamento aplicado nelas criaram mudanças muito significativas na sua cor, sendo a cor mais desejada a obtida com temperatura de aquecimento a 600°C, já nas amostras tratadas a 1000°C, foram obtidos os mesmos resultados dos pesquisadores citados, ficando os cristais completamente brancos com aspecto leitoso, chegando à conclusão de que nessa temperatura ocorre a transformação do mineral, identificando-se o que é chamada de transformação de fase.

Figura 28 – Amostras: A) sem tratamento térmico, B) após do tratamento térmico.







Fonte: elaborado pelo autor (2021).

Os resultados desde o ponto de vista de melhoria da cor foram muito satisfatórios, já que indica que se alcançaram os objetivos que tem a aplicação dessa técnica, com o intuito neste caso dos produtores das água-marinhas de comercializar os cristais e valorizar seu produto.

Desde o ponto de vista da pesquisa, os resultados comprovaram alguns fatos da química e física, no que se refere aos minerais gemas. Aqui vamos tentar explicar o que sucedeu em algumas características das amostras de água-marinhas após do tratamento térmico aplicado em eles.

6.2.1.1 Densimetria

As densidades relativas das amostras de água-marinhas, antes do tratamento térmico, estiveram entre 2,532 e 2,730. O tratamento térmico resultou em modificações nas amostras analisadas (TABELA 15).

Tabela 15 – Mudanças nas densidades relativas (d) após do tratamento térmico.

Amostras	Densidade antes do Tratamento Térmico	Densidade depois do Tratamento Térmico	Temperatura (°C)	Varição
AK ₁₀	2,668	2,678	200	+0,01
AK ₂₀	2,730	2,740	400	+0,01
AK ₃₀	2,704	2,714	200	+0,01
AK ₄₀	2,699	2,709	400	+0,01
AK ₅₀	2,716	2,736	400	+0,02
AK ₈₀	2,694	2,714	800	+0,02
AK ₁₀₀	2,718	2,748	800	+0,03
AK ₁₂₀	2,693	2,723	600	+0,03
AK ₁₃₀	2,662	2,622	800	-0,04
AK ₁₄₀	2,532	2,472	1000	-0,06
AK ₁₅₀	2,615	2,565	400	-0,05

Fonte: elaborado pelo autor.

No geral as amostras apresentaram crescimento nos valores das densidades de acordo às temperaturas aplicadas desde os 200 até os 800°C, a partir dos 1000°C, foram manifestados valores de decréscimo nas densidades. Essa redução nos valores das densidades pode ser indicativa da possível mudança de fase que experimentam os cristais de água-marinhas nessa temperatura.

6.2.1.2 Refratometria

Os valores dos índices de refração obtidos em onze amostras antes e depois de ser submetidas a tratamento térmico, apresentam-se na (TABELA 16), antes do tratamento térmico esses valores variaram de 1,569 a 1,572 para n_o , de 1,573 a 1,576 para n_e , e sua birrefringência variou entre 0,003 e 0,006. Os tratamentos térmicos aplicados com temperaturas entre 200 e 800°C, produziram modificações muito insignificantes nos valores dos índices de refração e na birrefringência desses cristais, já para a amostra tratada a 1000°C, teve modificações significativas nos índices de refração e birrefringência.

Tabela 16 – Índices de Refração e Birrefringencia (B), nas amostras estudadas, antes e após do tratamento térmico.

Antes do Tratamento Térmico			Após do Tratamento Térmico				Temperatura
Amostras	n_o	n_e	B	n_o	n_e	B	
AK ₁₀	1,570	1,574	0,004	1,569	1,520	0,003	200
AK ₂₀	1,569	1,575	0,006	1,568	1,572	0,004	400
AK ₃₀	1,571	1,576	0,005	1,572	1,575	0,003	200
AK ₄₀	1,570	1,575	0,005	1,570	1,574	0,004	400
AK ₅₀	1,572	1,576	0,004	1,573	1,577	0,004	400
AK ₈₀	1,570	1,574	0,004	1,571	1,575	0,004	800
AK ₁₀₀	1,572	1,575	0,003	1,572	1,575	0,003	800
AK ₁₂₀	1,571	1,574	0,003	1,572	1,575	0,003	600
AK ₁₃₀	1,569	1,574	0,005	1,568	1,573	0,005	800
AK ₁₄₀	1,572	1,575	0,003	1,568	1,576	0,008	1000
AK ₁₅₀	1,570	1,573	0,003	1,569	1,573	0,004	400

Fonte: elaborado pelo autor.

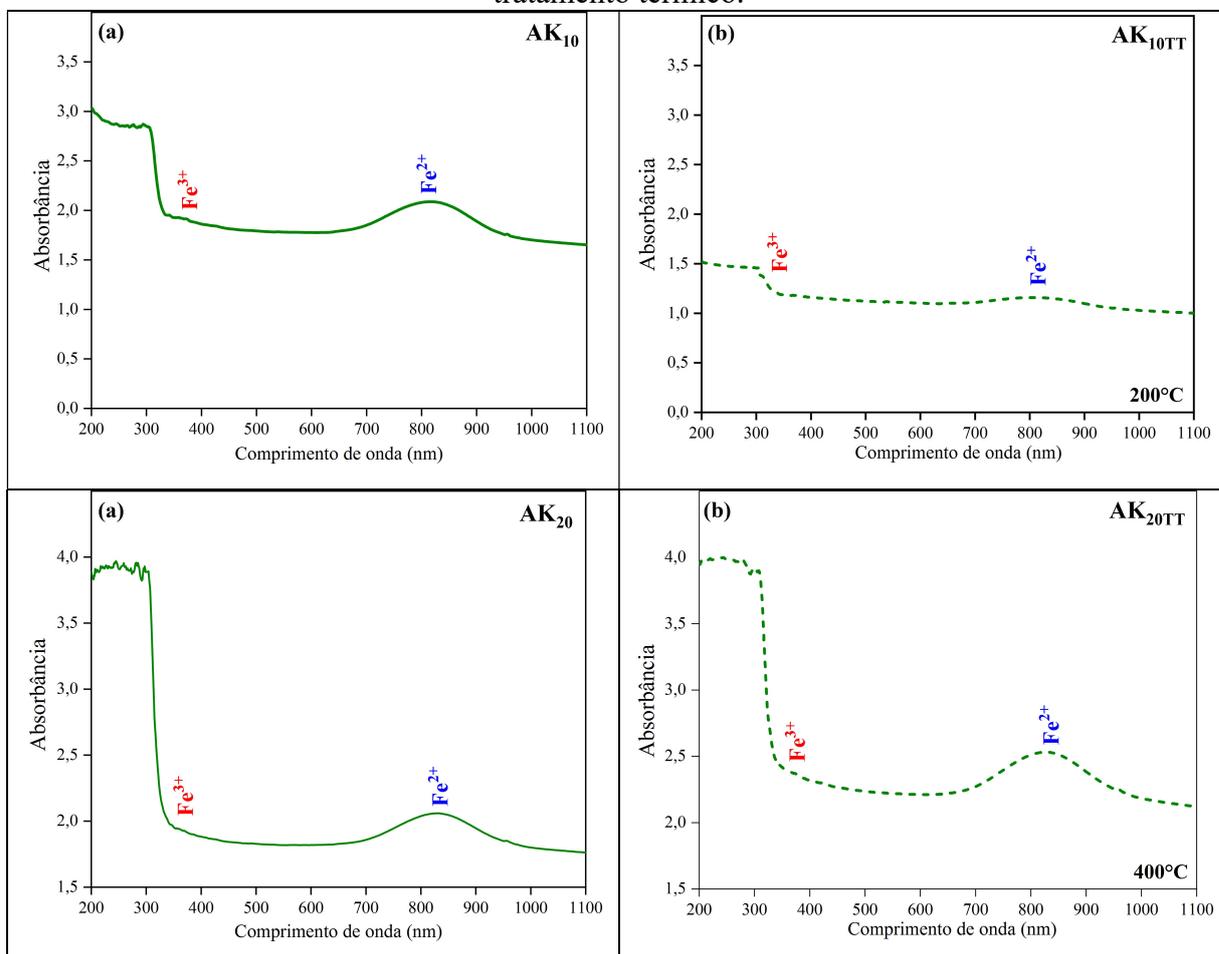
6.2.2 Efeitos do Tratamento Térmico nas Propriedades Químicas e Mineralógicas das água-marinhas

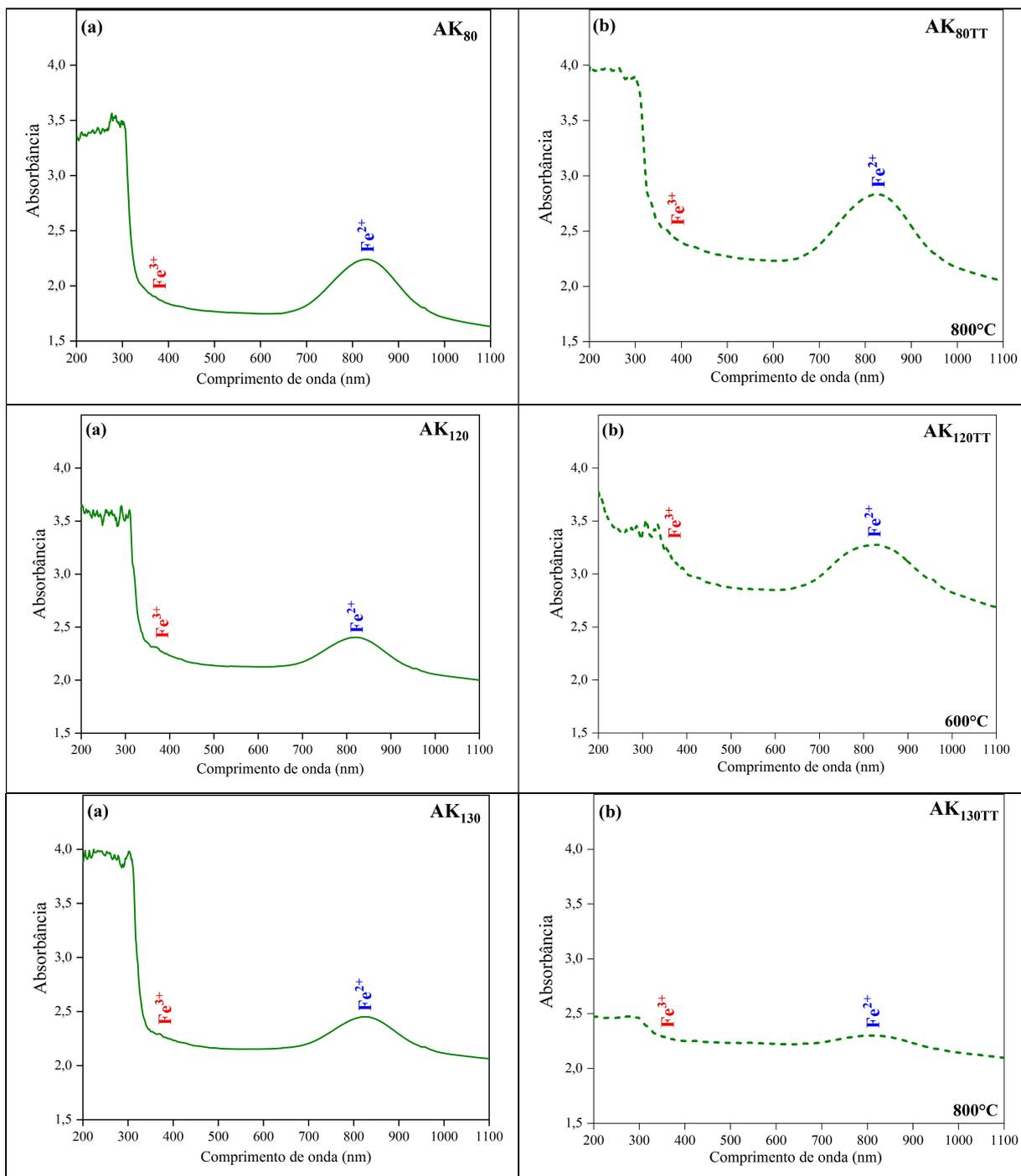
Na pesquisa tentou-se elucidar quais efeitos produz a aplicação do tratamento térmico nas propriedades químicas e mineralógicas das amostras de água-marinhas procedentes da lavra Terra Branca, sendo assim obtiveram-se resultados de cinco técnicas analíticas onde as amostras foram estudadas antes e após da aplicação do tratamento térmico. Essas técnicas são descritas a seguir.

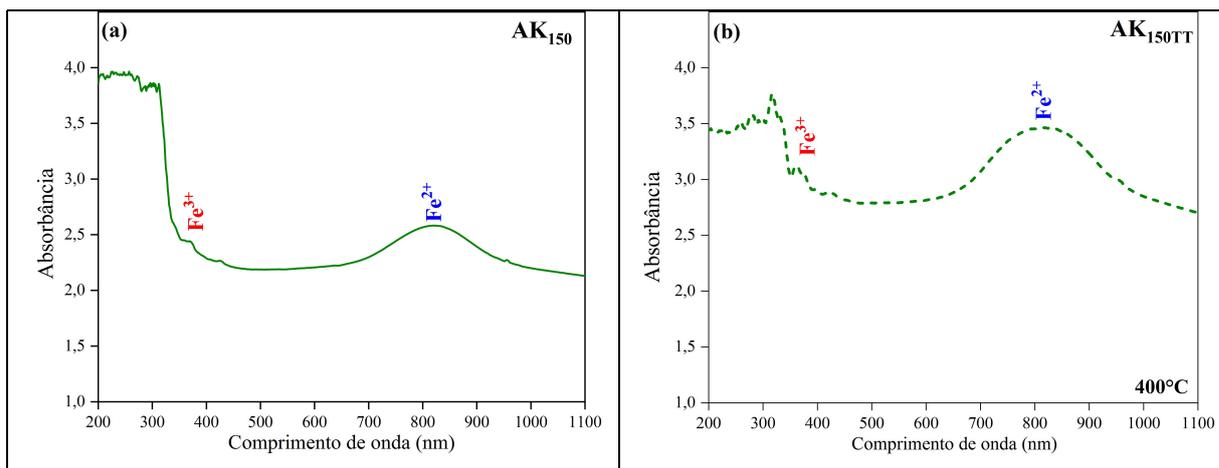
6.2.2.1 Espectroscopia de Absorção Óptica

Nos espectros de absorção óptica, depois do tratamento térmico de doze amostras (Gráfico 17), podem ser observadas duas absorções centradas em 366 e 820nm aproximadamente, sendo que a maior absorbância representada por 820nm apresentou pequenos deslocamentos em algumas amostras (AK₁₀, AK₂₀ e AK₁₃₀) e grandes deslocamentos nas amostras (AK₈₀, AK₁₂₀ e AK₁₅₀), quando são comparadas com os espectros de absorção das amostras sem tratamento térmico, em virtude das diferentes mudanças físico-químicas que podem ocorrer de uma amostra para outra, não foi possível concluir se estes deslocamentos são provenientes do efeito do tratamento térmico ou não.

Gráfico 17 – Espectros de absorção óptica em amostras: (a) sem tratamento e (b) após do tratamento térmico.





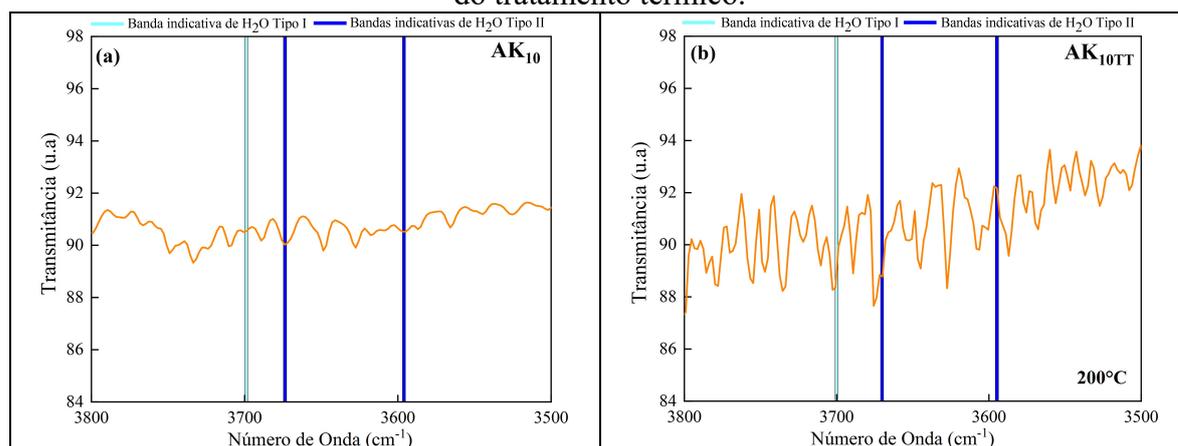


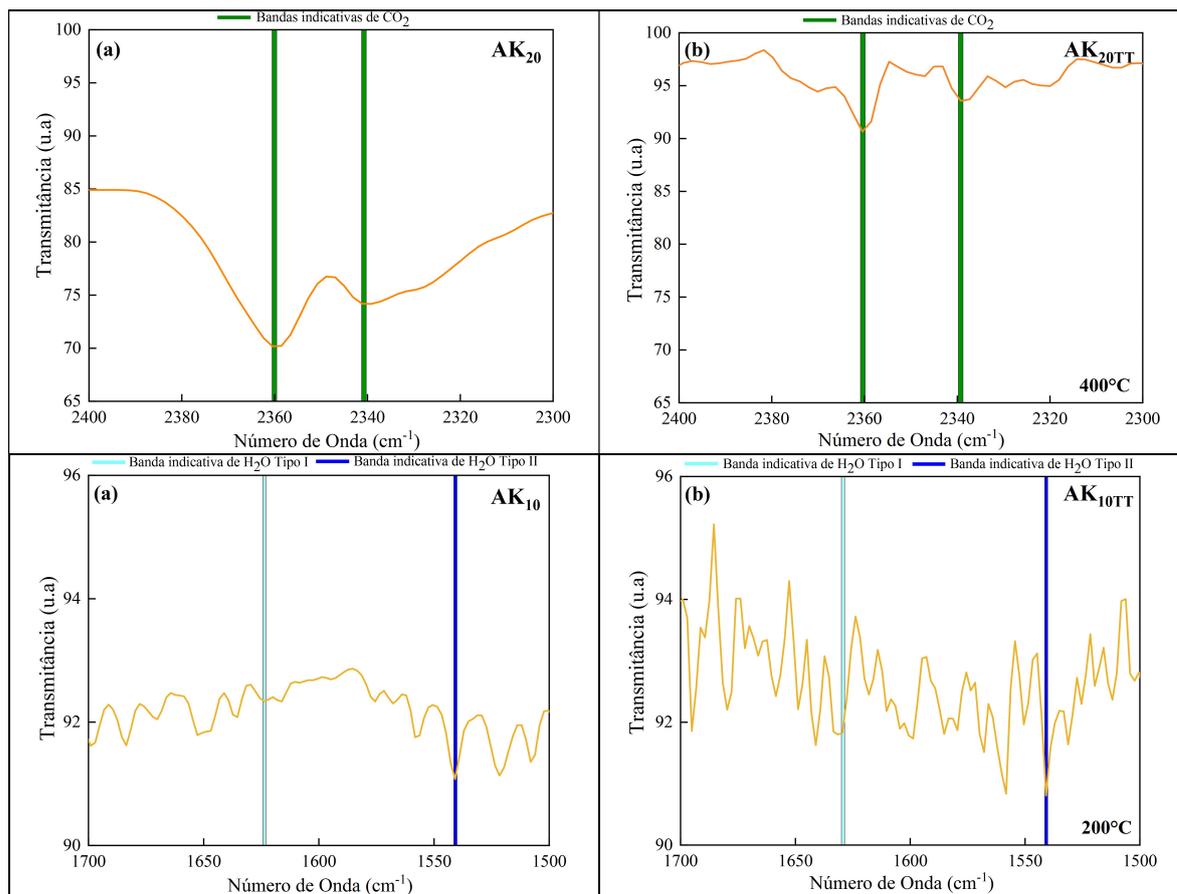
Fonte: elaborado pelo autor (2021).

6.2.2.2 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier

As amostras tratadas termicamente e analisadas pela técnica de FTIR (Gráfico 18), apresentaram espectros muito diferentes após do tratamento, observando-se a ausência de algumas bandas de absorção e em alguns casos observou-se com muita dificuldade (AK_{10TT}). Esse fato pode comprovar o dito por Correia-Neves *et al.*, (1984) que indicaram que a maior mobilidade da H₂O e o CO₂ dentro da estrutura do berilo pode estar sendo evidenciada pelo desaparecimento nos espectros de absorção das amostras submetidas a tratamento térmico.

Gráfico 18 – Espectros de FTIR de amostras de água-marinhas: (a) sem tratamento e (b) após do tratamento térmico.



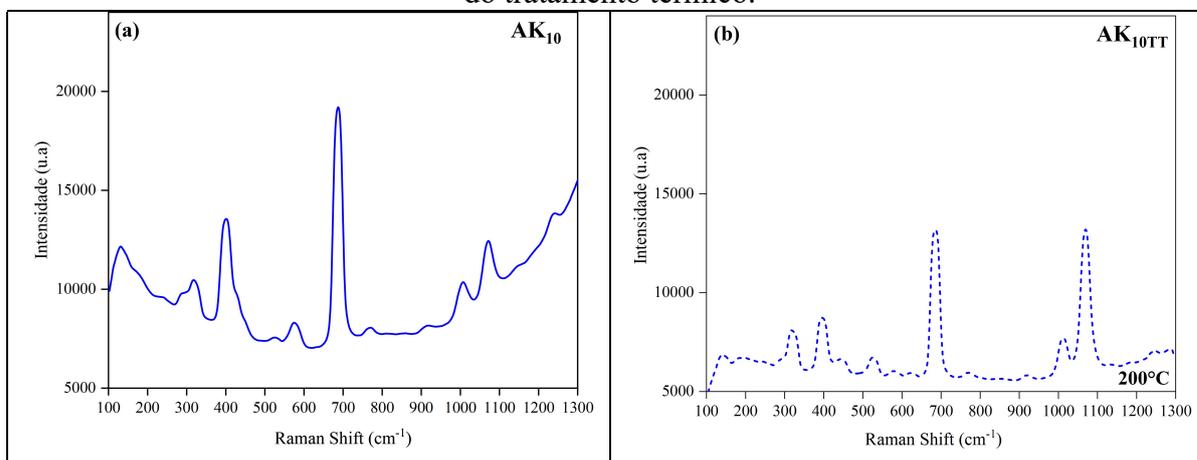


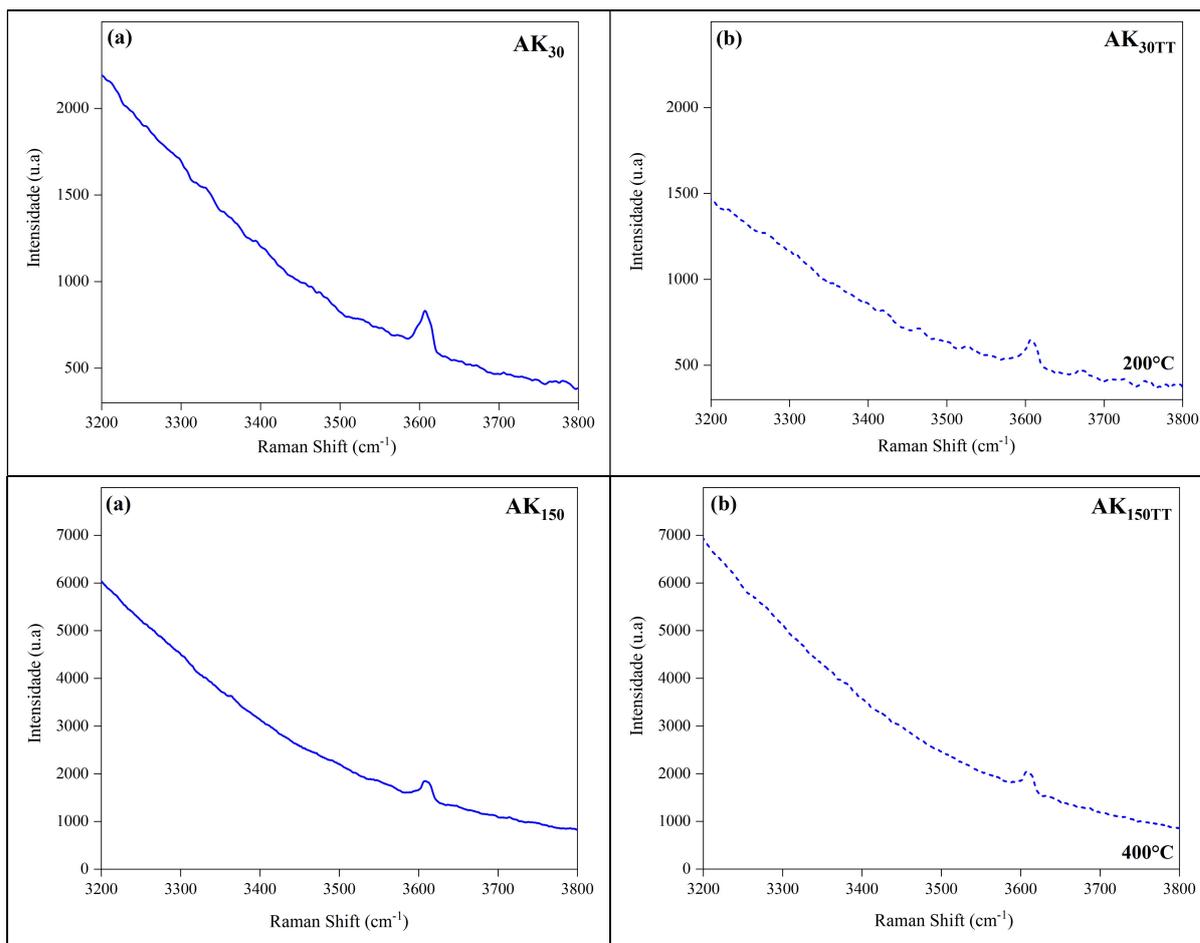
Fonte: elaborado pelo autor (2021).

6.2.2.3 Espectroscopia Raman

O gráfico 19 corrobora que as amostras com tratamento térmico praticamente não sofreram mudanças consideráveis no que se refere as bandas de absorção, permanecendo quase inalteráveis.

Gráfico 19 – Espectros Raman de amostras de água-marinhas: (a) sem tratamento e (b) após do tratamento térmico.





Fonte: elaborado pelo autor (2021).

6.2.2.4 Espectroscopia Mössbauer

Os valores dos parâmetros hiperfinos das amostras antes e após tratamento térmico são apresentados na Tabela 17. O gráfico 20 revela que as amostras aquecidas são muito semelhantes às amostras sem tratamento, esses parâmetros hiperfinos sofreram poucas alterações, sugerindo mudanças insignificantes nas amostras. Este fato segundo Polli (2006) poderia estar relacionado com a cor azul das água-marinhas e a presença de Fe^{2+} .

As amostras AK_{10} e $\text{AK}_{10\text{TT}}$ apresentam dois dubletos e as amostras AK_{100} e $\text{AK}_{100\text{TT}}$ apresentaram quatro dubletos sendo característicos de Fe^{2+} e Fe^{2+} , Fe^{3+} , respectivamente.

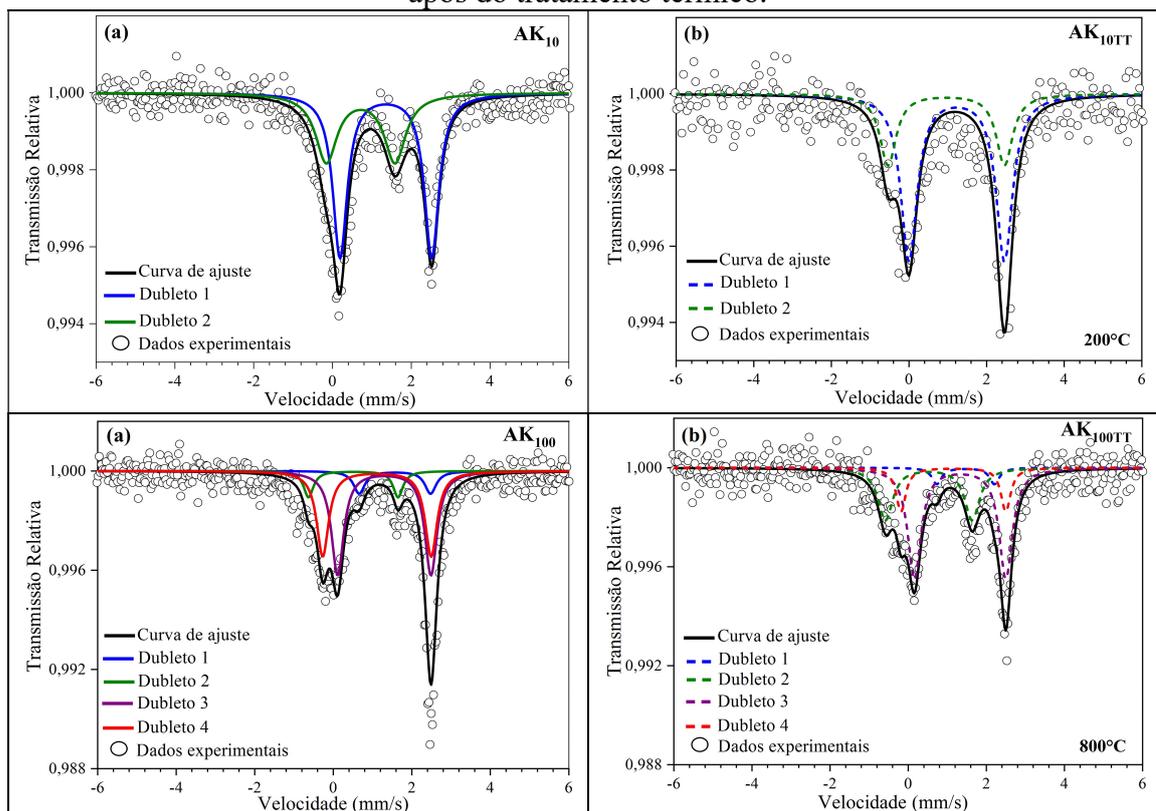
Tabela 17 – Parâmetros hiperfinos das amostras estudadas antes e após do tratamento térmico.

Amostras	Subespectros	Γ (mm/s)	δ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)	Área (%)
AK ₁₀	Dubleto 1 (Fe ²⁺)	0,45	1,36	2,33	61,9
	Dubleto 2 (Fe ²⁺)	0,66	0,72	1,74	38,1
AK _{10TT}	Dubleto 1 (Fe ²⁺)	0,51	1,23	2,46	70,1
	Dubleto 2 (Fe ²⁺)	0,51	0,96	3,00	29,9
AK ₁₀₀	Dubleto 1 (Fe ²⁺)	0,35	1,57	1,82	9,1
	Dubleto 2 (Fe ³⁺)	0,30	0,51	2,28	9,1
	Dubleto 3 (Fe ²⁺)	0,38	1,30	2,38	45,4
	Dubleto 4 (Fe ²⁺)	0,37	1,11	2,76	36,4
AK _{100TT}	Dubleto 1 (Fe ²⁺)	0,30*	1,47	1,47	5,6
	Dubleto 2 (Fe ³⁺)	0,46	0,53	2,22	27,5
	Dubleto 3 (Fe ²⁺)	0,41	1,33	2,34	51,9
	Dubleto 4 (Fe ²⁺)	0,30*	1,16	2,68	15,0

*Parâmetros fixados no ajuste.

Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 20 – Espectros Mössbauer de amostras de água-marinhas: (a) sem tratamento e (b) após do tratamento térmico.



Fonte: elaborado pelo autor (2021).

6.2.2.5 Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES)

Pelos resultados observados na (TABELA 18) podemos concluir que mesmo, nos casos onde o tratamento térmico conseguiu produzir alterações na cor das amostras, os conteúdos de óxidos determinados através de Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES), sofreram pequenas variações dos valores das concentrações, que seriam desprezíveis já que poderiam se encontrar dentro da margem do erro analítico.

Tabela 18 – Porcentagens das concentrações de óxidos obtidos pelo método de ICP-AES nas amostras antes e após do tratamento térmico.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	BeO	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	Na ₂ O	CaO	Li ₂ O	K ₂ O	Cs ₂ O	Rb ₂ O	H ₂ O	TOTAL
AK ₁₀	63,17	17,83	13,44	0,99	0,03	0,07	0,23	0,04	0,10	0,01	0,04	0,01	2,15	98,11
AK _{10TT}	63,17	17,83	13,44	0,99	0,02	0,05	0,23	0,04	0,10	0,01	0,03	0,01	2,05	97,96
AK ₂₀	64,14	18,02	13,49	0,94	0,02	0,04	0,26	0,03	0,08	0,03	0,08	0,02	2,38	99,53
AK _{20TT}	64,14	18,02	13,49	0,85	0,02	0,04	0,26	0,02	0,08	0,03	0,08	0,02	2,38	99,43
AK ₅₀	65,03	17,05	13,74	0,49	0,02	0,01	0,25	0,01	0,08	0,02	0,09	0,01	2,95	99,75
AK _{50TT}	65,03	17,05	13,74	0,49	0,02	0,01	0,25	0,01	0,08	0,01	0,09	0,01	2,95	99,74
AK ₈₀	63,89	17,15	13,51	0,84	0,04	0,02	0,21	0,01	0,07	0,02	0,16	0,01	3,02	98,31
AK _{80TT}	63,89	17,15	13,51	0,84	0,04	0,02	0,21	0,01	0,07	0,02	0,16	0,01	3,02	98,31
AK ₁₂₀	63,76	17,48	13,46	0,92	0,01	0,03	0,32	0,02	0,05	0,02	0,07	0,01	2,25	98,40
AK _{120TT}	63,76	17,48	13,46	0,92	0,01	0,02	0,32	0,02	0,05	0,02	0,07	0,01	2,25	98,39
AK ₁₄₀	64,44	17,81	13,55	0,39	0,02	0,01	0,28	0,01	0,04	0,01	0,06	0,02	2,65	99,29
AK _{140TT}	64,44	17,81	13,55	0,39	0,02	0,01	0,28	0,01	0,04	0,01	0,06	0,02	2,35	98,99

Fonte: elaborado pelo autor.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O município de São José da Safira, se localiza a nordeste da capital do Estado de Minas Gerais, pertence à Mesorregião do Vale do Rio Doce e microrregião de Governador Valadares. Neste município encontra-se localizada a lavra Terra Branca, produtora de diversos minerais, no particular da variedade de berilo conhecida como água-marinha.

Nesta pesquisa foram estudadas amostras de água-marinhas procedentes desta lavra, com o objetivo de caracterizar química e mineralogicamente esses cristais, além de conhecer sobre o comportamento térmico do mineral. Isso foi desenvolvido através da realização de treze diferentes técnicas analíticas de laboratório. Entre elas: Densimetria, Refratometria, Difração de raios X, Micro Fluorescência de raios X, Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial Simultâneas, Espectroscopia de Absorção Óptica, Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier, Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear, Espectroscopia Raman, Espectroscopia Mössbauer, Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES), Dilatometria e Tratamento Térmico.

Todas as amostras analisadas apresentaram cor azul claro, com brilho vítreo, e diafaneidade transparente e algumas translúcidas. Esses cristais de água-marinhas da lavra Terra Branca, se encontram no corpo pegmatítico encaixados concordantemente nos xistos da Formação São Tomé do Grupo Rio Doce. A mineralogia da lavra Terra Branca é bem simples, no geral é composta por albita, amblygonita, biotita, espodumênio, granada, moscovita, quartzo, turmalina e turmalina de grande qualidade gemológica. Geocronologicamente o Distrito Pegmatítico de São José da Safira foi datado com idade representativa do final do evento Brasileiro (535Ma).

Em relação aos dados alcançados pelas diversas técnicas analíticas aplicadas nesta pesquisa, foi possível levantar importantes considerações em relação as características físico-químicas, mineralógicas e do comportamento térmico dos cristais de água-marinhas procedentes da lavra Terra Branca.

As densidades relativas das amostras analisadas estiveram entre 2,532 a 2,744g/cm³, diversos autores frisam sobre os valores da densidade do berilo em estado “puro” indicando esses valores como 2,62 a 2,67 gr/cm³, pelo que nas amostras estudadas o acréscimo observado possivelmente é devido ao teor de álcalis presente na composição química dos cristais.

Verificando a razão c_0/a_0 , obtida através de dados de Difração de raios X pelo método do pó, os cristais de água-marinhas estudados, apresentam predominância para o Tipo N (normal), o que os classifica próximos ao ideal. Além dos valores dos parâmetros “ a ” e “ c ” dos cristais, onde “ a ” na maioria das amostras representa valores maiores, fato que pode ser explicado pela possível entrada de elementos químicos como o Fe na estrutura do berilo.

Os resultados de Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial Simultâneas, deixaram indícios de que os cristais estudados apresentam três intervalos de perdas de massa, caracterizados por curvas endotérmicas, que variaram de 0,01 até 2,62%, registradas essas porcentagens de perdas de massa, entre as temperaturas de 164 até os 868°C. Esses valores estão associados a perda parcial de H₂O, perda maior de CO₂ e perda total de H₂O ou álcalis respectivamente. O fato de decorrência de três intervalos de perda de massa presentes nos cristais, pode ser atribuído provavelmente, ao aumento da quantidade de CO₂ e de álcalis no mineral.

Nos espectros de absorção óptica achados, foram identificadas duas absorções centradas em torno a 370nm e 820nm. Essas absorções podem ser atribuídas a Fe³⁺ e Fe²⁺ respectivamente.

Os dados obtidos pela Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier, comprovam a presença de dois tipos de moléculas de água nos canais abertos das amostras analisadas, tendo predominância a H₂O do Tipo II, fato indicativo da presença de íons alcalinos localizados nos canais abertos do berilo, e que podem ser ocupados por cátions e/ou moléculas como, Cs⁺, K⁺, Li⁺ Na⁺ entre outros. Sabendo-se que quando os canais do berilo estão totalmente livres de álcalis, a água se orienta preferencialmente como Tipo I e quando o berilo é rico em sódio a molécula de água se orienta como H₂O do Tipo II. Essa ocorrência de predominância da molécula de água do Tipo II pode ser diretamente atribuída às condições diferenciadas a muito diferenciadas do pegmatito.

Com o intuito de ratificar os dados obtidos na Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier, foi empregada a Espectroscopia Raman que é considerada uma técnica muito importante na determinação e identificação de moléculas de água e álcalis que estão presentes na estrutura do berilo. Mediante a Espectroscopia Raman foi ratificado o resultado da presença da H₂O do Tipo II sendo considerada como a banda que resulta das vibrações Na-O-H e como tal indica a presença de álcalis na estrutura dos cristais estudados.

Tendo em consideração a existência de moléculas de água comprovada através da Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier e Espectroscopia Raman presentes na estrutura das amostras estudadas e à distribuição do ferro nos dois sítios cristalográficos disponíveis, podemos inferir que os espectros Mössbauer indicam a presença de Fe^{2+} , em três sítios cristalográficos (octaédrico, tetraédrico e nos canais estruturais) e pouco Fe^{3+} em sítios octaédricos.

Os dados obtidos na Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES), permitiram estabelecer a relação existente entre a intensidade da cor azul e o teor de ferro das amostras. Os valores de Fe_2O_3 , estiveram entre 0,39 e 0,99% em peso, o que não representam teores altos considerando cristais de água-marinhas de outros locais do mundo. De igual forma nas amostras estudadas pode-se evidenciar que as que apresentaram tons mais azuis foram as de maiores teores de Fe_2O_3 . Mesmo assim merece destaque os teores de Na_2O_3 , entre 0,21 e 0,32% em peso, onde o (Na) trata-se do álcali mais representativo dentro da estrutura das amostras analisadas, essa relação poderia ser indicativa de berilos alcalinos.

A presença dominante da molécula de H_2O Tipo II, observada na Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier e os dados da porcentagem de sódio obtidos pela Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES), indicam a associação que existe desse tipo de molécula a elementos alcalinos. Sendo que essa concentração de álcalis na estrutura do mineral é responsável pela configuração da molécula H_2O Tipo II. Onde a presença desses álcalis produz uma atração eletrostática que origina a rotação da molécula de água. Desta maneira o íon O^{2-} fica ao lado do álcali.

Finalmente o tratamento térmico aplicado nas amostras de água-marinhas da Lavra Terra Branca, demonstrou que do ponto de vista óptico, a mudança da cor das água-marinhas pode ser alcançada, com aquecimentos de até quatro horas de duração e temperaturas entre 200 e 800°C aproximadamente. Obtendo resultados ótimos na cor das amostras na temperatura de 600°C. A realização de múltiplos ensaios de aquecimento em muitas amostras, permitiram confirmar que se deve escolher a temperatura adequada e o tempo apropriado, além de considerar cuidados especiais no que se refere à taxa de aquecimento e à forma como as amostras são inseridas na região mais quente do forno. São especificações que não devem ser esquecidas durante o processo.

Na maioria das amostras tratadas termicamente até os 800°C tiveram mudanças na sua cor, com diversidade nas tonalidades e suas propriedades químicas e mineralógicas permaneceram quase inalteradas. Entretanto a partir dos 800°C e especificamente os 1000°C, ocorreram modificações mais radicais no que se refere as propriedades químicas e mineralógicas, atribuídas a uma possível transformação de fase do mineral, fato observado de acordo as mudanças alcançadas na cor e diafaneidade e que foram confirmadas pelos resultados da Densimetria, Refratometria, Espectroscopia de Absorção Óptica, Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier, Espectroscopia Raman, Espectroscopia Mössbauer e Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES).

REFERÊNCIAS

- AINES, R. D.; ROSSMAN, G. R. The high-temperature behavior of water and carbon dioxide in cordierite and beryl. **American Mineralogist**, v. 69, p. 319-327. 1984.
- ALKMIM, D. G.; ALMEIDA, F. O. T.; LAMEIRAS, F. S. FTIR study of aquamarines after gamma irradiation, heat treatment and electrodiffusion. **Revista Escola de Minas. Ouro Preto**, v. 70, n. 3, p. 289-292. 2017.
- ALMEIDA, F. O. T.; ALKMIM, D. G.; LAMEIRAS, F. S. Estudo por Espectroscopia na Região do Infravermelho de Água-marinhas submetidas a Tratamentos Térmicos e Eletrodifusão. *In: XXVI ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA*, 2015. Poços de Caldas. 2015, p. 8.
- ALMEIDA, F. F. M. O Cráton do São Francisco. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 7, n. 4, p. 349-364, 1977.
- ANDERSSON, L. O. Comments on Beryl Colors and on Other Observations Regarding Iron-containing Beryls. **The Canadian Mineralogist**, v. 57, p. 551-566, 2019.
- ANDRADE, A. P.; COSTA, A. L. L.; SILVA, E. F. A.; CUNHA, R. C.; MARINHO, M. M. **Projeto Itambé-Geologia**, Texto 1, Salvador (CBPM), v. I, 1977. 240 p.
- AURISICCHIO, C.; GRUBESSI, O.; ZECCHINI, P. Infrared spectroscopy and crystal chemistry of the beryl group. **The Canadian Mineralogist**, v. 32, n. 1, p. 55-68, 1994.
- BADAR, M. A.; HUSSAIN, S.; NIAZ, S.; REHMAN, S. U. X-ray Diffraction Study of Aquamarine from Shigar Deposits, Skardu Valley, Northwest Pakistan, **Int. J. Econ. Environ. Geol**, v. 8, n. 4, p. 33-40. 2017.
- BARBOSA, O.; ANDRADE, R. J. R.; GOMES, F. A.; HELMBOLD, R. **Geologia Estratigráfica, Estrutural e Econômica da Área do Projeto Araguaia**. Rio de Janeiro, DNPM, DGM, 1966. Monogr, n. 19.
- BASÍLIO, M. S.; PEDROSA-SOARES, A. C.; EVANGELISTA, H. J. Depósitos de alexandrita de Malacacheta, Minas Gerais. **Geonomos**, 8(1): 47-54. 2000.
- BAKAKIN, V. V.; RYLOV, G. M.; BELOV, N. V. X-Ray diffraction data for identification of beryl isomorphs. **Geochemistry International**, v. 7, n. 6, p. 924-933. 1970.
- BECKER, E. D. A brief history of nuclear magnetic resonance. **Analytical Chemistry**, v. 65, p. 295A-302A, 1993.
- BELLO, R. M. da S.; GANDINI, A. L.; MARCIANO, V. R. P. R. O.; FUZIKAWA, K.; CARVALHO, F. M. S.; SVISERO, D. P.; SOUZA, L. A. C.; DANTAS, M. S. S. Caracterização mineralógica e composição química das inclusões fluidas de berilo do Pegmatito Ipê, município de Governador Valadares, Minas Gerais. **Geonomos**, 8(2): 45-54, 2000.

BEUS, A. A. **Geochemistry of beryllium and genetic types of beryllium deposits**. 1. Ed. San Francisco, W. H. Freeman and Company, 1966.

BOCCHIO, R.; ADAMO, L.; CAUCIA, F. Aquamarine from the Masino-Bregaglia Massif, Central Alps, Italy. **Gems and Gemology**, p. 204-209. 2009.

BLAK, A. R.; ISOTANI, S.; WATANABE, S. Optical absorption and electron spin resonance in blue and green natural beryl. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 8, p. 161-166. 1982.

CAMERON, E. N.; JAHNS, R. H.; MCNAIR, A. H.; PAGE, L. R. Internal Structure of Granitic Pegmatites. **Econ. Geol. Monogr**, v. 2, 115 pp. 1949.

CASSEDANNE, J. P. Tipologia das jazidas brasileiras de gemas. *In*: SCHOBENHAUS, C.; QUEIROZ, E. T. de.; COELHO, C. E. S. **Principais Depósitos Minerais do Brasil**. Brasília, DF: DNPM/CPRM, 1991. v. 4, p. 17-36.

CASTAÑEDA, C.; ADDAD, J. E.; LICCARDO, A. (eds.). **Gemas de Minas Gerais**. Belo Horizonte: Sociedade Brasileira de Geologia, 2001. 288 p.

CAVALCANTE, G. C. G.; VAUCHEZ, A.; MERLET, C.; EGYDIO-SILVA, M.; DE HOLANDA, M. H. B.; BOYER, B. Thermal conditions during deformation of partially molten crust from TitanQ geothermometry: Rheological implications for the anatectic domain of the Araçuaí belt, Eastern Brazil. **Solid Earth**, v. 5, p. 1223-1242, 2014.

CAVALCANTI, D. E. **Caracterização Cristaloquímica, Mineralógica e Gemológica do Berilo do Pegmatito Mendonça, Distrito de Berilândia, Quixeramobim/CE**. 2017, 136 f. Dissertação (Mestrado Acadêmico em Geologia) – Departamento de Geologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

ČERNÝ, P. Alkali variations in pegmatitic beryls and their petrogenetic implications. *N. Jb. Miner. Abh*, v. 123, n. 2, p. 198-212. 1975.

ČERNÝ, P. Rare-element granitic pegmatites. Part I: anatomy and internal evolution of pegmatites deposits. **Geoscience Canada**, v. 18, n. 2, p. 49-67, 1991.

ČERNÝ, P.; TURNOCK, A. C. Beryl from the granitic pegmatites at Greer Lake, Southeastern Manitoba. **The Canadian Mineralogist**, v. 13, p. 55-61. 1975.

ČERNÝ, P.; HAWTHORNE, F. C. Refractive Indices versus alkali contents in beryl: General limitations and applications to some pegmatitic types. **The Canadian Mineralogist**, v. 14, p. 491-497. 1976.

ČERNÝ, P.; ERCIT, T. S. The classification of granitic pegmatites revisited. **The Canadian Mineralogist**, v. 43, p. 2005-2026, 2005.

CHANKHANTHA, C.; THANASUTHIPITAK, P.; KIDKHUNTHOD, P. Iron K-Edge Xanes Study of Heated Green Beryl from Madagascar. **Walailak Journal**, v. 13, n. 12, p. 977-983. 2016.

CORDANI, U. G.; TEIXEIRA, W. Comentários sobre as determinações geocronológicas existentes para as regiões das folhas Rio de Janeiro, Vitória e Iguape. *In: Texto Explicativo - Folhas Rio de Janeiro (SF-23), Vitória (SF-24) e Iguape (SG-23)*. DNPM, 1979. P. 175-207.

CORREIA-NEVES, J. M. Província Pegmatítica Oriental do Brasil. *In: SCHOBENHAUS, C.; QUEIROZ, E. T.; COELHO, C. E. S. (coords.). Principais Depósitos Minerais do Brasil*. Brasília, DNPM/CPRM, 1997. v. 4, parte B, p. 343-362.

CORREIA-NEVES, J. M.; MONTEIRO, R. L. B. B.; DUTRA, C. V. Composição química de berilos pegmatíticos do Brasil e seu significado petrológico e metalogenético. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 14, n. 3, p. 137-146, 1984.

CORREIA-NEVES, J. M.; PEDROSA-SOARES, A. C.; MARCIANO, V. R. A Província Pegmatítica Oriental do Brasil à luz dos conhecimentos atuais. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 16, n. 1, p. 106-118, 1986.

CORNEJO, C.; BARTORELLI, A. *Minerais e Pedras Preciosas do Brasil*. São Paulo: Solaris, 2010. 712 p.

DARDENNE, M. A.; SCHOBENHAUS, C. Depósitos minerais no tempo geológico e épocas metalogenéticas. *In: Bizzi, L.A; SCHOBENHAUS, C.; VIDOTTI, R. M.; GONÇALVES, J. H. (Editores). Geologia, tectônica e recursos minerais do Brasil: texto, mapas e SIG*. Brasília: Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais, 2003. p. 365-447.

DAS, S.; HENDRY, M. J. Application of Raman Spectroscopy to identify iron minerals commonly found in mine waste. *Chem. Geol*, v. 290, p. 101-108. 2011.

DE CARVALHO, D. T. *Estudos Mineralógicos e Microtermométricos de Berilo dos Pegmatitos Ipê, Ferreirinha, Jonas Lima e Escondido, Governador Valadares, MG*. 2004, 151 f. Dissertação (Mestrado Acadêmico em Ciências Naturais) – Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2004.

DE CARVALHO, D. T. *Estudos Mineralógicos e Microtermométricos de algumas espécies mineralógicas oriundas de Pegmatitos dos Distritos Pegmatíticos de Santa Maria de Itabira e Governador Valadares, MG*. 2009, 361 f. Tese (Doutorado Acadêmico em Ciências Naturais) – Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009.

DE CARVALHO, D. T.; GANDINI, A. L.; FERNANDES, M. L. S.; BELLO, R. M. S.; DA COSTA, G. M.; SOUZA, L. A. C.; MARCIANO, V. R. P. R. O. Química de Berilo dos Pegmatitos Ipê, Ferreirinha, Jonas Lima e Escondido Governador Valadares - MG. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA*, 2003, Ouro Preto, 2003a, Anais. 1 p.

DE CARVALHO, D. T.; GANDINI, A. L.; FERNANDES, M. L. S.; BELLO, R. M. S.; MARCIANO, V. R. P. R. O.; SOUZA, L. A. C.; DA COSTA, G. M. Geoquímica de Berilo dos Pegmatitos Ipê, Ferreirinha, Jonas Lima e Escondido Governador Valadares - MG. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA*, 2003, Belém, 2003b, Anais. 4 p.

DE CARVALHO, D. T.; BELLO, R. M. S.; GANDINI, A. L.; FERNANDES, M. L. S.; MARCIANO, V. R. P. R. O. Caracterização Morfológica das Inclusões Fluidas no Berilo dos Pegmatitos Ipê, Ferrerinha, Jonas Limas e Escondido Governador Valadares - MG. *In*: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DE MINAS GERAIS, 2003, Ouro Preto, 2003c, Anais 1 p.

DE CAMPOS, C. P.; CEZAR MENDES, J.; LUDKA, I. P.; DE MEDEIROS, S. R.; DE MOURA, J. C.; WALLFASS, C. A review of the brasiliano magmatism in southern Espírito Santo, Brazil, with emphasis on post-collisional magmatism. **J. Virtual Explor**, V. 17. 2004.

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. **An introduction to the Rock-forming minerals**. Hong Kong: Longman Scientific & Technical, 1. Ed, 1966, 580 p.

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. **An introduction to the Rock-forming minerals**. Hong Kong: Longman Scientific & Technical, 2. Ed, 1992, 696 p.

DELE-DUBOIS, M.; DHAMELINCOURT, P.; SCHUBNEL, H. Etude por spectrometrie Raman d'inclusions dans les diamants, saphirs et emeraudes. **Revue de Gemmologie**, v. 63, p. 11-14. 1980.

DELE-DUBOIS, M.; DHAMELINCOURT, P.; POIROT, J.; SCHUBNEL, H. Differentiation between natural gems and synthetic minerals by laser Raman micro-spectrometry. **Journal Molecular Structure**, v. 143, p. 135-138. 1986.

DHAMELINCOURT, P.; BISSON, P. Principe et realisation d'un microscope optique utilisant l'effet Raman. **Microscopica Acta**, v. 79, p. 267-276. 1977.

DIAS, G. O. **Espodumênio brasileiro natural e tratado: um estudo dos centros de cor e coloração artificial**. 2002, 70 f. Dissertação (Mestrado Acadêmico em Geologia) - Departamento de Geologia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2002.

DILL, H. G. The CMS classification scheme (Chemical composition–Mineral assemblage–Structural geology) – linking geology to mineralogy of pegmatitic and aplitic rocks. Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen: **Journal of Mineralogy and Geochemistry**, 193(3): 231-263, 2016.

DUONG, L. T.; HUONG, L. T. T. Aquamarine from Thach Mining Area in Phu Tho Province, Vietnam. VNU, **Journal of Science Earth and Environmental Sciences**, v. 33, n. 2, p. 31-39. 2017.

FANTON, J. J.; ARIOLI, E. E.; MOURA, J. M. de. Pegmatitos da Região de Galiléia-Mendes Pimentel, MG. *In*: 30 CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 1978. Recife. 1978. Anais. v. 4, p. 1770-1781.

FARMER, V. C. **The infrared spectra of minerals**. London: Mineralogical Society, 1974. 539 p.

FERNANDES, M. L. S. **O Granito Borrachudos entre Guanhães e Dores de Guanhães, MG (Plutonito Morro do Urubu): Gênese e Evolução**. 2001, 187 f. Tese (Doutorado Acadêmico em Geologia) – Departamento de Geologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.

FORMOSO, M. L. L. Difractometria de raios X. *In: Gomes C. B. (Coord.). Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia.* São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1984. p. 1-43.

FRIDICHOVÁ, J.; BACIK, P.; RUSINOVÁ, P.; ANTAL, P.; SKODA, R.; BIZOVSKÁ, V.; MIGLIERINI, M. Optical and crystal-chemical changes in aquamarines and yellow beryls from Thanh Hoa Province, Vietnam induced by heat treatment, **Phys Chem Minerals**, V. 42, p. 287-302. 2015.

FRIDICHOVÁ, J.; BACIK, P.; UHER, P.; MALICKOVÁ, I.; RUSINOVÁ, P.; BIZOVSKÁ, V.; SKODA, R.; MIGLIERINI, M.; DEKAN, J. Crystal-chemical investigation on beryl from Namibia. *In: JOINT 5TH CENTRAL-EUROPEAN MINERALOGICAL CONFERENCE AND 7TH MINERAL SCIENCES IN THE CARPATHIANS CONFERENCE.* 2018.

FUKUDA, J.; SHINODA, K. Coordination of water molecules with Na⁺ cations in a beryl channel as determined by polarized IR spectroscopy. **Phys Chem Minerals**, v. 35, p. 347-357. 2008.

GANDINI, A. L. **Aspectos da Mineralogia, Geoquímica, Gênese e Potencialidade Econômica do Campo Pegmatítico de Marilac, Minas Gerais.** 1999, 261 f. Tese (Doutorado Acadêmico em Geologia) – Departamento de Geologia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

GANDINI, A. L.; CÉSAR-MENDES, J.; BELLO, R. M. S.; MARCIANO, V. R. P. R. O.; FUZIKAWA, K.; PIMENTA, M. A.; SVISERO, D. P. Quimismo das inclusões fluidas de berilos da borda leste da província Pegmatítica Oriental Brasileira. *In: 10 SEMANA DE GEOQUÍMICA E 4 CONGRESSO DE GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DE LÍNGUA PORTUGUESA*, 1997. Braga, 1997a, Actas, p. 183-186.

GANDINI, A. L.; CÉSAR-MENDES, J.; BELLO, R. M. S.; MARCIANO, V. R. P. R. O.; FUZIKAWA, K.; PIMENTA, M. A.; SVISERO, D. P. Dados mineralógicos de berilos de três pegmatitos da Província Pegmatítica Oriental Brasileira. *In: 10 SEMANA DE GEOQUÍMICA E 4 CONGRESSO DE GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DE LÍNGUA PORTUGUESA*, 1997. Bragas, 1997b. Actas, p. 187-190.

GANDINI, A. L.; CÉSAR-MENDES, J. Berilos da borda leste da Província Pegmatítica Oriental Brasileira. *In: 10 CONGRESSO LATINO AMERICANO DE GEOLOGIA*, 1998. Buenos Aires, 1998. Actas, v. 2, p. 205-210.

GANDINI, A. L.; MARCIANO, V. R. P. R. O.; CARVALHO, F. M. S.; SVISERO, D. P. Geoquímica de berilos do Campo Pegmatíticos de Marilac, Governador Valadares, Minas Gerais - Brasil. *In: Terra Nostra*, 16 GEOWISSENSCHAFTLICHES LATEINAMERIKA-KOLLOQUIUM, BAYREUTH, 1998. Actas, 1998. p. 40-41.

GANDINI, A. L.; MARCIANO, V. R. P. R. O.; BELLO, R. M. S.; SVISERO, D. P. Ipê Pegmatite. *In: CÉSAR-MENDES, J.; GANDINI, A. L. (eds.). Field Trip Guide - Guide to the major colored gemstone deposits in the vicinity of Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil, POST-CONGRESS FIELD TRIP. 31 INTERNATIONAL GEOLOGICAL CONGRESS*, 2000, Rio de Janeiro, 2000. p. 36-40.

GANDINI, A. L.; MARCIANO, V. R. P. R. O.; CARVALHO, F. M. S.; BELLO, R. M. da S.; OLIVEIRA, R. C.; SOUZA, L. A. S.; SVISERO, D. P.; CIPRIANO, R. A. S.; FIGUEIREDO, JR. J. C. D. A. Geoquímica do berilo do Campo Pegmatítico de Marilac, Governador Valadares - Minas Gerais, Brasil. *In: SEMANA DE GEOQUÍMICA, CONGRESSO DE GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DE LÍNGUA PORTUGUESA*, 2001. Faro, 2001. Actas. p. 66-69.

GARIBALDI, E. **Ocorrências Gemológicas no Estado de Minas Gerais**. Belo Horizonte: Real, 1994. 116 p.

GOMES, F. R. M.; OLIVEIRA, C. A. Origem e Idade U-Th-Pb do Distrito Pegmatítico de Santa Maria de Itabira (MG) reveladas pela Monazita. **Revista Geonomos**, 25(1), p. 404-49. 2017.

GRAZIANI, G.; DI GIULIO, V. Growth of an aquamarine crystal from Brazil. **Neues Jahrb. Min. Monat**, p. 101-108. 1979.

GROAT, L. A.; ROSSMAN, G. R.; DYAR, M. D.; TURNER, D.; PICCOLI, P. M. B.; SCHULTZ, A. J.; OTTOLINI, L. Crystal chemistry of dark blue aquamarine from the true blue showing, Yukon Territory, Canada. **The Canadian Mineralogist**, v. 48, n. 3, p. 597-613. 2010.

HORN, A. H. **Geologia da folha Espera Feliz SE.24-V-A-IV. Escala 1:100.000**. Programa Geologia do Brasil. Convênio CPRM/ UFMG. Brasília: CPRM; Belo Horizonte: UFMG, 2006. 63 p.

HUONG, L. T. T.; HAGER, T.; HOFMEISTER, W.; HAUZENBERGER, CH.; SCHWARZ, D.; LONG, V. P.; WEHMEISTER, U.; KHOI, N. N.; NHUNG, N. T. Gemstones from Vietnam: an update. **Gems Gemol**, n. 48:158-176, 2012.

HEILBRON, M.; PEDROSA-SOARES, A. C.; CAMPOS NETO, M. da C.; SILVA, L. C. da.; TROUW, R. A. J. Província Mantiqueira. *In: MANTESSO NETO, V.; BARTORELLI, A.; CARNERIO, C. D. R.; BRITO-NEVES, B. B. de. (Organizadores), Geologia do continente sul-americano: evolução da obra de Fernando Flavio Marques de Almeida*. São Paulo: Beca, 2004. p. 203-234.

HURLBUT JR. C. S. **Dana's manual of mineralogy**. New York: John Wiley, 1971. 579 p.

IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. **Cerâmica**, v. 26, p. 17-24. 1980.

IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. A nomenclatura em análise térmica. **Cerâmica**, v. 34, p. 163-164. 1988.

JOHNSTON JR, W. D. **Os pegmatitos berilo-tantalíferos da Paraíba e Rio Grande do Norte, Nordeste do Brasil**. Rio de Janeiro: DNPM/DFPM, 1945. Boletim 72, 81 p.

KAMMERLING, R. C.; MOSES, T. M. Describing gemstone treatments: an overview of the categories used by GIA. **ICA Gazette**, p. 8-10. 1995.

KAHWAGE, M. A.; MENDES, J. C. A influência da alcalinidade na causa e melhoramento de cor de berilo da província pegmatítica oriental, em Minas Gerais. **Geochimica Brasiliensis**, v. 19, n. 1, p. 001-007. 2005.

KATI, M. I.; TÜREMIS, I. C.; KESKIN, B.; TASTEKIN, R.; KIBAR, A.; CETIN, A.; CAN, N. Luminiscence behaviour of beryl (aquamarine variety) from Turkey. **Journal of Luminiscence**, v. 132, p. 2599-2602. 2012.

KHAIBULLIN, R. I.; LOPATIN, O. N.; VAGIZOV, F. G.; BAZAROV, V. V.; BAKHTIN, A. I.; KHAIBULLIN, I. B.; AKTAS, B. Coloration of natural beryl by iron ion implantation. **Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B** 206, 277-281, 2003.

KLOCKMANN, F.; RAMDOHR, P. **Tratado de Mineralogia**. Barcelona: Editorial Gustavo Gili, S.A, 1961. 736 p.

LACERDA FILHO, J. V.; REZENDE, A.; SILVA, A. **Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil**. Geologia e Recursos Minerais do Estado de Goiás e Distrito Federal: 1:500.000. Goiânia: CPRM, (Conv. CPRM/METAGO S.A./UnB), 1999. 200 p.

LEAL NETO, A. **Pegmatito Várzea Torta: Caracterização Geoquímica e Relações com os Granitos de Anatexia Adjacentes**. 2005, 109 f. Dissertação (Mestrado Acadêmico em Geologia) – Departamento de Geologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.

LIU, Y.; DENG, J.; LI, G. W.; SHI, G. Structure refinement of Cs-rich and Na-Li beryl and analysis of its typomorphic characteristic of configurations. **Acta Geologica Sinica**, 81(1): 61-67. 2007.

LODZINSKI, M.; SITARZ, M.; STEC, K.; KOZANECKI, M.; FOJUD, Z.; JURGA, S. ICP, IR, Raman, NMR investigations of beryls from pegmatites of the Sudety Mts. **J Mol Struct**, v. 744-747, p. 1005-1015. 2005.

MANIER-GLAVINAZ, V.; COUTY, R.; LAGACHE, M. Removal of alkalis from beryl. Structural adjustments. **The Canadian Mineralogist**, v. 27, p. 663-671. 1989.

MARCIANO, V. R. P. R. O. **Contribuição ao estudo da mineralogia e geoquímica de pegmatitos da região de Governador Valadares, Minas Gerais**. 1985, 213 f. Dissertação (Mestrado Acadêmico em Geologia) – Departamento de Geologia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1985.

MARCIANO, V. R. P. O. **O Distrito Pegmatítico de Santa Maria de Itabira, MG: Mineralogia, Geoquímica e Zoneografia**. 1995, 245 f. Tese (Doutorado Acadêmico em Geologia) – Departamento de Geologia. Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.

MARCIANO, V. R. P. R. O.; SVISERO, D. P.; CORREIA-NEVES, J. M. Dados geocronológicos de pegmatitos da borda oriental do Cráton do São Francisco. *In*: SIMPÓSIO SOBRE O CRÁTON DO SÃO FRANCISCO, 2., Salvador, 1993. Anais. Salvador, SBG - Núcleo Bahia-Sergipe. p. 362-365.

MARQUES JR, F. **Geologia do Campo Pegmatítico de Berilândia-CE**. 1992, 152 f. Dissertação (Mestrado Acadêmico em Geologia) – Departamento de Geologia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1992.

MASCARENHAS, J. F.; GARCIA, T. W. Mapa **Geocronológico do Estado da Bahia, 1/1.000.000**: texto explicativo. Salvador: SGM/COM, 1989. p. 34-38.

MELO, M. G.; STEVENS, G.; LANA, C.; PEDROSA-SOARES, A. C.; FREI, D.; ALKMIM, F. F.; ALKMIN, L. A. Two cryptic anatectic events within a syn-collisional granitoid from the Araçuaí orogen (southeastern Brazil): Evidence from the polymetamorphic Carlos Chagas batholith, **Lithos**, v. 277, p. 51-71. 2016.

MENDES, V. A. (Org). **Geologia e recursos minerais do estado de Alagoas: escala 1:250.000** - Recife: CPRM - Serviço Geológico do Brasil, 2017. 113 p.

MORAES, J. F. S. **Gemas do Estado do Rio Grande do Norte**. Recife: CPRM, 1999. 72 p.

MOURA, O. J. (Coord.) **Gems from Brazil**. Belo Horizonte, METAMIG - Metais de Minas Gerais S/A, 1977. 68 p.

NALINI JR, H. A. **Caractérisation des Suites magmatiques néoproterozoïques de la région de Conselheiro Pena et Galiléia (Minas Gerais, Brésil)**. 1997, 237 f. These (Docteur) - Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Paris, 1997.

NALINI JR, H. A.; BILAL, E.; CORREIA-NEVES, J. M. Syn-collisional peraluminous magmatism in the Rio Doce Region: Mineralogy, Geochemistry and isotopic data of the neoproterozoic Urucum suite (eastern Minas Gerais state, Brazil). **Revista Brasileira de Geociências**, v. 30, n. 1, p. 120-125, 2000.

NARENDRA, B. K.; SEBASTIAN, A. On the génesis of Indian berlys. **J. Geol. Soc. of Índia**, v. 51, p. 323-330. 1998.

NASSAU, K. **The Physics and Chemistry of Color: The Fifteen Causes of Color**. New York: John Wiley & Sons Inc, 2. ed. 2001. 496 p.

NASDALA, L.; SMITH, D.; KAINDL, R.; ZIEMANN, M. A. *In*: BERAN, A.; LIBOWITZKY, E. (eds). **Spectroscopic methods in mineralogy**, Budapest: Eotvos University Press, 2004. Cap. 7.

NETTO, C.; ARAÚJO, M. C.; PINTO, C. P.; DRUMOND, J. B. **Projeto Leste: Cadastramento de Recursos Minerais - Pegmatitos**. Belo Horizonte, SEME/COMIG/MME/CPRM, 1998. v. 1, 210 p.

NGUYEN, V. B.; NGUYEN, T. H. A new investigation of Vietnam's Beryl. **AJTSD**, v.1, p. 37-46. 2008.

NOCE, C. M.; MACAMBIRA, M. J. B.; PEDROSA-SOARES, A. C. Geochronology of Neoproterozoic-Cambrian granitic magmatism in the Aracuaí Belt, eastern Brazil, based on single zircon evaporation dating. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 30, p. 25-29, 2000.

OLIVEIRA, M. J. R. **Projeto Leste-MG. Folha Conselheiro Pena/São Gabriel da Palha (SE.24-Y-A-IV), Escala 1:100.000**, texto explicativo. Belo Horizonte, SEME/COMIG/CPRM, 2001. 84 p.

OSTROOUMOV, M. Espectrometría de minerales: logros, perspectivas y problemática. *In: III CONGRESO NACIONAL DE CRISTALOGRAFÍA*, 2001. p. 28-43.

OSTROOUMOV, M. FT Raman y Espectrometría infrarroja de reflexión de minerales y materiales gemológicos. **Catálogo de espectros**. 2011. 150 p.

PAIVA, G. **Províncias pegmatíticas do Brasil**. Boletim DNPM/DFPM, 1946. v. 78, p. 13-21.

PEDREIRA, A. J.; VIEIRA, S. V.; SIGNORELLI, N. **Turbiditos do Setor Oriental da Faixa Araçuaí, Minas Gerais**. A Terra em Revista, Belo Horizonte, CPRM, 1997. v. 3, p. 28-33.

PEDROSA-SOARES, A. C.; DARDENNE, M. A.; HASUI, Y.; CASTRO, F. D. C. **Mapa Geológico do Estado de Minas Gerais, 1:1.000.000**. Belo Horizonte, SEMECOMIG, 1994. 97 p.

PEDROSA-SOARES, A. C.; PINTO, C. P.; NETTO, C.; ARAÚJO, M. C.; CASTAÑEDA, C.; ACHTSCHIN, A. B.; BASÍLIO, M. S. A Província Gemológica Oriental do Brasil. *In: CASTAÑEDA, C.; ADDAD, J. E.; LICCARDO, A. (orgs.) Gemas de Minas Gerais - esmeralda, turmalina, safira, topázio, quartzo, água-marinha, alexandrita*. Belo Horizonte: Sociedade Brasileira de Geologia - Núcleo Minas Gerais, 2001. p. 100-127.

PEDROSA-SOARES, A. C.; NOCE, C. M.; ALKMIM, F. F.; SILVA, L. C.; BABINSKI, M.; CORDANI, U.; CASTAÑEDA, C. Orógeno Araçuaí: Síntese do conhecimento 30 anos após Almeida 1977. **Geonomos**, v. 15, No. 1, p.1-16, 2007.

PEDROSA-SOARES, A. C.; ALKMIM, F. F.; TACK, L.; NOCE, C. M.; BABINSKI, M.; SILVA, L. C.; MARTINS-NETO, M. A. Similarities and differences between the Brazilian and African counterparts of the Neoproterozoic Araçuaí-West Congo orogen. **Geol. Soc. London**, Spec. Publ, v. 294, p. 153-172. 2008.

PEDROSA-SOARES, A. C.; CHAVES, M. L. S. C.; SCHOLZ, R. Field Trip Guide. *In: 4 INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON GRANITIC PEGMATITES*, 2009. Recife. 28 p.

PEDROSA-SOARES, A. C.; CAMPOS, C.; NOCE, C. M.; SILVA, L. C.; NOVO, T.; RONCATO, J.; MEDEIROS, S.; CASTAÑEDA, C.; QUEIROGA, G.; DANTAS, E.; DUSSIN, I.; ALKMIM, F. F. Late Neoproterozoic–Cambrian granitic magmatism in the Araçuaí orogen (Brazil), the Eastern Brazilian Pegmatite Province and related mineral resources. **Geological Society**, Special Publications, v. 350, p. 25-51, 2011.

PETITGIRARD, S.; VAUCHEZ, A.; EGYDIO-SILVA, M.; BRUGUIER, O.; CAMPS, P.; MONIÉ, P.; BABINSKI, M.; MONDOU, M. Conflicting structural and geochronological data from the Ibituruna quartzsyenite (SE Brazil): Effect of protracted “hot” orogeny and slow cooling rate?. **Tectonophysics**, v. 477, p. 174-196. 2009.

PINET, M.; SMITH, D.; LASNIER, B. La microsonde Raman en Gemmologie. Numero horssérie de la **Revue de Gemmologie**. Association Française de Gemmologie. 1992.

PINTO, C. P.; DRUMOND, J. B. V.; FÉBOLI, W. L. Geologia. **Nota explicativa do mapa geológico integrado**. Etapa 1. Folhas SE 24-V, SE25-Z, SE24-Y (partes). Belo Horizonte, Projeto Leste, CPRM-COMIG, 2001. p. 12-18.

PINTO, C. P.; DRUMOND, J. B. V.; FÉBOLI, W. L. (Coords). **Projeto Leste - MG**. Geologia, Etapa 1, Texto explicativo. Belo Horizonte, CPRM/SEME/COMIG. (CD-ROM). 2002. 85 p.

PLATONOV, A. N.; KHOMENKO, V. M.; TARAN, M. N. Crystal chemistry, optical spectra and color of beryls. I. Heliodor and golden beryl - two varieties of natural yellow beryls. **Miner Journ (Ukr)** 38: 3-14. 2016.

POLLI, G. O. **Tratamento termico de berilo incolor (goshenita) e colorido (água-marinha, heliodoro e morganita)**. 2006, 173 f. Tese (Doutorado Acadêmico em Ciências Naturais) – Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2006.

POLLI, G. O.; SABIONI, A. C. S.; FERREIRA, A. C. M.; DEREPEPE, J-M.; ROESER, H. M. P. Comportamento Físico-Químico do Berilo a altas temperaturas. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 36, n. 4, p. 593-602. 2006.

PŘIKRYL, J.; NOVAK, M.; FILIP, J.; GADAS, P.; VAŠINOVA, G. M. Iron+Magnesium-bearing beryl from granitic pegmatites: An EMPA, LA-ICP-MS, Mossbauer spectroscopy, and powder XRD study. **The Canadian Mineralogist**, 52, 271-284, 2014.

QUEIROGA, G. N.; PEDROSA-SOARES, A. C.; NOCE, C. M.; ALKMIM, F. F.; PIMENTEL, M. M.; DANTAS, E.; MARTINS, M.; CASTAÑEDA, C.; SUITA, M. T. F.; PRICHARD, H. Age of the Ribeirão da Folha ophiolite, Araçuaí Orogen: the U–Pb zircon dating of a plagiogranite. **Geonomos**, 15, 61-65. 2007.

RIBEIRO-ALTHOFF, A. M.; CHEILETZ, A.; GIULIANI, G.; FÉRAULT, G.; BARBOSA-CAMACHO, G.; ZIMMERMANN, J. Evidences of two periods (2 Ga and 650-500 Ma) of emerald formation in Brazil by K-Ar and Ar-Ar dating. **International Geology Review**, 39: 924-937. 1997.

ROACH, N.; REDDY, K. R. Review of X-Ray, Electron Beam and Spectroscopic Methods for Characterization of Contaminated Soils. **Trends Soil Sci**, v. 3, p. 1. 2004.

ROSSMAN, G. R. Optical Spectroscopy. **Reviews in Mineralogy**, v. 18, p. 207-254. 1988.

SÁ, J. H. S. **Pegmatitos litiníferos da região de Itinga-Araçuaí, Minas Gerais**. 1977, 111 f. Tese (Doutorado Acadêmico em Geologia) – Departamento de Geologia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1977.

SABIONI, A. C. S.; FERREIRA C. M. Alguns aspectos técnicos e econômicos do tratamento térmico de gemas. **Revista Escola de Minas**, v. 49, n. 1, p. 60-66. 1996.

SAMPAIO FILHO, H. de A.; SIGHINOLFI, G. P.; GALLI, E. Contribution to the crystal chemistry of beryl. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, v. 38, n. 4, p. 279-290. 1973.

- SARDI, F. G.; HEIMANN, A. Pegmatitic beryl as indicator of melt evolution: example from the Velasco district, Pampeana Pegmatite Province, Argentina, and review of worldwide occurrences. **The Canadian Mineralogist**, 52: 809-836, 2014.
- SCHALLER, W. T.; STEVENS, R. E.; JAHNS, R. H. An unusual beryl from Arizona. **Am Mineral**, v. 47, p. 672-699. 1962.
- SCHMETZER, K. Hydrothermally grown synthetic Aquamarine manufactured in Novosibirsk, USSR. **Gems & Gemology**, Vol. 26, No. 3, pp. 206-211, 1990.
- SCHMETZER, K.; KIEFERT, L. Water in beryl - a contribution to the separability of natural and synthetic emeralds by infrared spectroscopy. **Journal of Gemmology**, Vol. 22, No. 4, pp. 215-223, 1990.
- SCHUMANN, W. **Gemas do mundo**. Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico 9 ed, 2002.
- SILVA, J. M. R.; VERONESE, V. F. Geologia. In: **Projeto RADAMBRASIL: Folha Rio Doce -SE.24**. Rio de Janeiro: IBGE. 1987. v.34, cap.1, p. 23-172.
- SILVA, L. C.; PEDROSA-SOARES, A. C.; TEIXEIRA, L. R.; ARMSTRONG, R. Tonian rift-related, A-type continental plutonism in the Araçuaí Orogen, eastern Brazil: new evidence for the breakup stage of the São Francisco-Congo Palecontinent. **Gondwana Research**, v. 13, 527-537. 2008.
- SOSEDKO, T. A. The change of structure and properties of beryls with increasing amounts of alkalis. Mem. All. **Union Min. Soc**, v. 86, p. 495. 1957.
- SOUZA, J. V. **Pegmatitos litíferos da região oeste de Solonópole**. Fortaleza: FINEP/UFC, 1985, 109 p.
- TARAN, M. N.; ROSSMAN, G. R. Optical spectroscopic study of tuhualite and a re-examination of 640 the beryl, cordierite, and osumilite spectra. **American Mineralogist**, v. 86, p. 973-980. 2001.
- TARAN, M. N.; DYAR, M. D.; KHOMENKO, V. M.; BOESENBERG, J. S. Optical absorption, Mössbauer and FTIR spectroscopic studies of two blue bazzites. **Phys Chem Minerals**, v. 44, p. 497-507. 2017.
- TAUFNER, I. **A Pedra da Onça: jazidas, lavras e garimpos no ES**. Vitória, ES: Logos, 2013, 133 p.
- TAYLOR, R. P.; FALLICK, A. E.; BREAKS, F. W. Volatile evolution in Archean rare-element granitic pegmatites: evidence from the hydrogen isotopic composition of channel H₂O in beryl. **The Canadian Mineralogist**, v. 30, p. 877-893. 1992.
- TEIXEIRA, W. Geochronology of the southern part of the São Francisco Craton. **Revista Brasileira de Geociências**, 12 (1/3): 268-277. 1982.
- THANASUTHIPITAK, P.; CHANKHATHA, C.; THANASUTHIPITAK, T. Heat Treatment of beryl from Madagascar. 33 IGC, Hanoi, 2013. p. 174-175.

TROMPETTE, R. **Geology of Western Gondwana (2000 - 500 Ma): Pan-African-Brasiliano Aggregation of South America and Africa**. CRC Press, 1994, 364 p.

VANDENBERGHE, R. E. Mössbauer Spectroscopy and Applications in Geology. *In: INTERNATIONAL TRAINING CENTRE FOR POST GRADUATE SOIL SCIENTISTS*, Gent State University, Gent, 1991. 94 p.

VIANA, R. R. **Estudo comparativo de pegmatitos dos distritos de Araçuaí e Governador Valadares (MG): geocronologia e caracterização físico-química de água-marinha e moscovita**. 2002, 123 f. Tese (Doutorado Acadêmico em Ciências Naturais) – Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2002.

VIANA, R. R.; JORDT-EVANGELISTA, H.; COSTA, G. M. Caracterização químico-mineralógica e espectroscopia Mössbauer de água-marinha da região de Pedra Azul, Nordeste de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 31, n. 1, p. 89-94. 2001.

VIDAL, F. W. H.; NOGUEIRA NETO, J. A. Minerais de Pegmatitos. *In: Rochas e Minerais Industriais do Ceará*. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral-CETEM, editado em Fortaleza, 2005. p. 67-81.

VIEIRA, V. S. Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil: **Projeto Cachoeiro de Itapemirim. Carta Geológica Geológico, Carta Metalogenética/Previsional, Folha Baixo Guandu - SE.24-Y-C-V, Escala 1:100.000**. Estado de Minas Gerais/Espírito Santo, DNPM/CPRM, 1993. 175 p.

VIEIRA, V. S.; PEDROSA-SOARES, A. C.; SILVA, L. C.; CASTAÑEDA, C. Relações entre o Grupo Rio Doce, Complexo Kinzigítico e Granitogêneses Associadas no Leste de Minas Gerais e Norte do Espírito Santo. *In: 42 CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA*, Araxá, 2004. Anais, p. 42.

VIEIRA, V. S.; NOCE, C. M.; SILVA, L. C.; PEDROSA-SOARES, A. C. Idades U-Pb SHRIMP de Áreas-Fontes da Sedimentação do Grupo Rio Doce, Orógeno Araçuaí. *In: 43 CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA*, Aracaju, 2006. Anais, p. 313.

WHITTINGTON, A. G.; CONNELLY, J.; PEDROSA-SOARES, A. C.; MARSHAK, S.; ALKMIM, F. F. Collapse and melting in a confined orogenic belt: preliminary results from the Neoproterozoic Araçuaí belt of eastern Brazil. *In: AGU FALL MEETING*, 2001. Abstract T32B - 0895, American Geophysical Union, 82: 1181-1182.

WOOD, D. L.; NASSAU, K. The characterization of beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy. **Am Mineral**, v. 53: 777-800, 1968.