



Ministério da Educação
Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Tecnologia e Geociências
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral
PPGEMinas - UFPE

**CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA E ALTERAÇÃO DA COR POR
RADIÇÃO GAMA E TRATAMENTOS TÉRMICOS DE QUARTZO
RÓSEO-LEITOSO DA PROVÍNCIA PEGMATÍTICA DA BORBOREMA**

Por
Milena Ribas de Miranda

Orientador: Prof. Dr. Pedro Luiz Guzzo

Co-Orientadora: Prof. Dra. Sandra de Brito Barreto

Recife, Fevereiro de 2012

Caracterização espectroscópica e alteração da cor por radiação gama e
tratamentos térmicos de quartzo róseo-leitoso da Província
Pegmatítica da Borborema

**Submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral –
PPGEMinas, como parte dos requisitos para obtenção do Título de**

MESTRE EM ENGENHARIA MINERAL
Área de concentração: Minerais Industriais

Por
Milena Ribas de Miranda

Recife, Fevereiro de 2012

Catálogo na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

M672c Miranda, Milena Ribas de.
Caracterização espectroscópica e alteração da cor por radiação gama e tratamentos térmicos de quartzo róseo-leitoso da Província Pegmatítica da Borborema / Milena Ribas de Miranda. - Recife: O Autor, 2012.
81 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Luiz Guzzo.
Co-Orientadora: Profa. Dra. Sandra de Brito Barreto.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral, 2012.
Inclui Referências Bibliográficas.

1. Engenharia Mineral. 2. Quartzo. 3. Pegmatito. 4. Impurezas. 5. Defeitos pontuais. 6. Espectroscopia. 7. Radiação gama. I. Guzzo, Pedro Luiz. (Orientador). II. Barreto, Sandra de Brito. (Orientadora). III. Título.

UFPE

622.35 CDD (22. ed.)

BCTG/2012-134



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MINERAL
PARECER DA ORGANIZAÇÃO EXAMINADORA
DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
MILENA RIBAS DE MIRANDA

CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA E ALTERAÇÃO DA COR
POR RADIAÇÃO GAMA E TRATAMENTOS TÉRMICOS DE
QUARTZO RÓSEO-LEITOSO DA PROVÍNCIA PEGMATÍTICA DA
BORBOREMA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: MINERAIS INDUSTRIAIS

Comissão examinadora composta pelos professores abaixo, sob a presidência do
Prof. Pedro Luiz Guzzo.

MILENA RIBAS DE MIRANDA

Recife, 01 de Fevereiro de 2012

Prof. Dr. PEDRO LUIZ GUZZO – Orientador (UFPE)

Profa. Dra. SANDRA DE BRITO BARRETO – Co-orientadora (UFPE)

Prof. Dr. KLAUS KRAMBROCK – Examinador Externo (UFMG)

Prof. Dr. ELDEMAR DE ALBUQUERQUE MENOR – Examinador Interno (UFPE)

Prof. Dr. Eldemar de Albuquerque Menor

Coordenador PPGEMinas/UFPE

DEDICATÓRIA

A minha família.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Pedro Luiz Guzzo pela proposição do tema, pelo tempo, paciência e atenção dedicados, os quais foram fundamentais para minha formação e qualidade deste trabalho.

A Professora Sandra de Brito Barreto por aceitar realizar o trabalho de co-orientação, pelo tempo e conhecimentos compartilhados; como também pela disponibilização das amostras.

A Professora Helen Jamil Khoury, Departamento de Energia Nuclear da UFPE, pela disponibilização das facilidades do Laboratório de Metrologia das Radiações Ionizantes.

A Professora Maria Fernanda Pimentel do Departamento de Engenharia Química da UFPE pela disponibilização do espectrômetro infravermelho.

Ao Professor Joan Carles Melgarejo, da Universidade de Barcelona, pela realização das medidas de ICP-MS.

A Raysa Sthefany Gomes Gonzaga pelo auxílio na preparação das amostras e nas medidas de espectroscopia UV-Vis.

Aos técnicos Marcelo Francisco Gomes, do Departamento de Engenharia de Minas da UFPE, Cinara Guimarães Ferreira, Ana Deyse Zidanes e Janeide de Moura Barbosa, todas do Departamento de Energia Nuclear da UFPE, pela disponibilidade e colaboração.

Ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste pela concessão das facilidades do Laboratório de Microscopia Eletrônica. Ao técnico Francisco Luiz Correa Rangel, pela atenção e realização das análises.

Ao PPGEMinas da UFPE, pela oportunidade de realizar este trabalho de dissertação

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de estudos.

“Que ninguém se engane, só se consegue a simplicidade através de muito trabalho.”

Clarice Lispector

RESUMO

Os pegmatitos da Província Pegmatítica da Borborema (PPB) são fontes importantes de minerais de alto valor que, quando explorados, geram uma enorme quantidade de rejeitos de minerais industriais, salientando-se o quartzo branco-leitoso e róseo-leitoso. Até o presente, os rejeitos de quartzo róseo-leitoso da PPB não foram estudados para fins gemológicos. Sabe-se que a coloração das variedades de quartzo está relacionada com a presença de impurezas e defeitos pontuais que, sob ação de radiação ionizante, dão origem a centros de cores. No entanto, a origem da coloração do quartzo róseo ainda é controversa. Por este motivo, o objetivo deste trabalho foi caracterizar defeitos pontuais em quartzo da PPB e investigar as modificações de coloração mediante uso de radiação gama (^{60}Co) e tratamentos térmicos. Para isto, foram preparadas 80 amostras de quartzo róseo e branco-leitoso, coletados de dois pegmatitos da PPB, quais sejam, Taboa e Alto do Feio, formando 4 lotes de amostras (TB-róseo; TB-leitoso; AF-róseo; AF-pálido). Amostras de cada lote foram irradiadas com doses variando de 0,5 a 96 kGy e outras foram tratadas termicamente a 500 °C e 1000 °C e posteriormente irradiadas com 50 e 100 kGy. A caracterização dos centros de defeito relacionada às impurezas de Al e grupos OH foi realizada pelas espectroscopias infravermelha (IV) e ultravioleta-visível (UV-Vis). Constatou-se que a cor original dos cristais foi modificada pela irradiação; tornando-se progressivamente esfumada a partir de 2 kGy. Esta modificação deve-se à formação dos centros $[\text{AlO}_4]^\ominus$ a partir da dissociação dos centros $[\text{AlO}_4/\text{Li}]^\ominus$. Para todos os lotes, a intensidade da banda IV associada ao centro $[\text{Li-OH}]$ foi progressivamente reduzida com o aumento da dose e eliminada após tratamento a 1000 °C seguido de 100 kGy. Verificou-se que a banda IV do centro $[\text{AlO}_4/\text{H}]^\ominus$ aumentou de forma mais significativa após tratamento a 1000 °C do que pela irradiação. Por sua vez, a banda IV do centro $[\text{H}_4\text{O}_4]^\ominus$ não foi modificada para os lotes AF-róseo e AF-pálido; enquanto que o tratamento térmico causou um aumento desta banda para o lote TB-róseo. A aparência leitosa das amostras e a diminuição do coeficiente de absorção a 3500 cm^{-1} ocorrido após tratamentos térmicos sugerem uma alteração na concentração de OH e H_2O estrutural. O comportamento semelhante entre o quartzo de tonalidade rósea e leitosa em função da dose de radiação γ e a pequena diferença observada entre as concentrações de impurezas destas amostras, nos levaram a concluir que os mecanismos e os centros de defeitos relacionados ao escurecimento dos cristais por radiação γ são independentes da natureza da coloração rósea. Além disso, a análise por microscopia eletrônica de varredura do resíduo da digestão ácida dos cristais do Pegmatito Taboa indentificou a presença de fibras nanométricas apenas para a variedade rósea. Tais fibras estão provavelmente relacionadas à dumortierita, sendo esta a provável origem da coloração rósea. Dentre as combinações de tratamentos térmicos e irradiações estudadas, foi observado que a combinação de tratamento a 1000 °C seguida de irradiação com 50 kGy é a mais apropriada para tornar o quartzo róseo de baixa saturação atrativo para aplicações gemológicas devido ao escurecimento induzido ser semelhante ao ônix.

Palavras-chave: quartzo, pegmatito, impurezas, defeitos pontuais, espectroscopia, radiação gama.

ABSTRACT

The pegmatites of the Borborema Pegmatite Province (BPP) are important sources of minerals of high value that, when exploited, generate a huge amount of waste from industrial minerals, such as the milky-white quartz and milky-pink. Until now, the tailings of milk rose quartz were not studied for gemological purpose. It is known that the color varieties of quartz are related to the presence of point defects and impurities that, under the action of ionizing radiation, give rise to color centers. However, the origin of the rose coloration in quartz is still controversial. For this reason, the aim of this study was to characterize point defects in quartz taken from BPP and to investigate the changes in color through by using gamma radiation (^{60}Co) and heat-treatments. For this, samples were collected from two pegmatites of the BPP, Taboa (TB) and Alto do Feio (AF) forming four batches of samples (TB-rose; TB-milky, AF-rose, AF-pale). Were prepared 20 samples from each batch collected. These samples were irradiated with doses ranging from 0.5 to 96 kGy and others were annealed at 500 °C and 1000 °C and subsequently irradiated with 50 and 100 kGy. The characterization of point defects related to Al and OH impurities was performed by infrared (IR) and ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopies. It was found that the original color of the crystals has been modified by irradiation, become progressively smoky for doses greater than 2 kGy. This change is due to the formation of $[\text{AlO}_4]^\ominus$ centers from the dissociation of the $[\text{AlO}_4/\text{Li}]^\ominus$ centers. For all batches, the intensity of the band associated with $[\text{Li-OH}]$ center was gradually reduced with dose increasing and eliminated after heat-treatment at 1000 °C followed by 100 kGy. It was found that the IR band related to $[\text{AlO}_4/\text{H}]^\ominus$ center increased more significantly after heat-treatment at 1000 °C than by irradiation with 100 kGy. On its turn, the IR band associated with $[\text{H}_4\text{O}_4]^\ominus$ center was not modified for AF-rose and AF-pale, while the heat-treatment causes an increase in this band to the TB-rose lot. The milky appearance of the samples and the decrease in absorption coefficient at 3500 cm^{-1} occurred after heat-treatment suggests a change in the concentration of structural OH and H_2O impurities. The similar behavior between rose and milk quartz as a function of γ radiation dose and the small difference observed between the concentrations of impurities lots, led us to conclude that the mechanism and point defect related to the darkening of the crystals by γ radiation are independent of the nature of a rose color. Furthermore, the analysis by scanning electron microscopy of the residue of acid digestion of the crystals from TB crystals showed the presence of fibers only for the rose variety. These fibers are probably related to dumortierite, which is the probable origin of the rose color. Comparing the combinations of irradiation and heat-treatments, it was observed that the combination treatment at 1000 °C followed by irradiation with 50 kGy is appropriate to change the color of the rose quartz, of low saturation, attractive for gemological applications due to be similar to onyx.

Keywords: quartz, pegmatite, impurities, point defects, spectroscopy, gamma radiation.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Sentido direito e esquerdo da hélice de SiO_4 ao longo do eixo **c** do quartzo- α (adaptado de Preusser et al., 2009). 5
- Figura 2. Projeção do arranjo estrutural dos átomos de silício e oxigênio sobre plano do quartzo perpendicular ao eixo **c** (adaptado de Preusser et al., 2009). 6
- Figura 3. Indicatriz ótica do quartzo; classificado como um mineral uniaxial positivo. 7
- Figura 4. Tradicionais zonas de ocorrências de veios hidrotermais de quartzo explorados a partir de 1940 (Stoiber et al., 1945). 8
- Figura 5. Localização da Província Pegmatítica da Borborema (adaptado de Barreto, 2000). 11
- Figura 6. Mapa geológico simplificado de uma região dos estados do Rio Grande do Norte e Paraíba, evidenciando a área da Província Pegmatítica da Borborema com a localização de vários pegmatitos (adaptado de Beurlen et al., 2008). 12
- Figura 7. Representação de pegmatito homogêneo e heterogêneo e zoneamentos do pegmatito heterogêneo (adaptado de Vidal e Nogueira Neto, 2005). 13
- Figura 8. Espectro RPE a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ dos centros de titânio em cristais de quartzo róseo irradiados por raios X (Wright et al., 1963). 16
- Figura 9. Modelos de centros de defeitos $[\text{TiO}_4/\text{M}]^0$ (a); $[\text{TiO}_4/\text{H}]^0$ (b) e $[\text{Al}\dots\text{O-P}]^0$ (c) proposta por Wright et al. (1963) e Mashmeyer e Lehmann (1983) para explicar a coloração rósea do quartzo. 17
- Figura 10. Espectros UV-Vis do quartzo róseo obtidos com luz polarizada (a) e variação da intensidade da banda a 500 nm em função da temperatura (b) (adaptado de Smith et al., 1978). 19
- Figura 11. Espectros UV-Vis de quartzo róseo em seções perpendiculares ao eixo **c**, obtidos após irradiação com raios X durante períodos de tempo variados. (a) Quartzo róseo monocristalino (o espectro na condição natural foi subtraído). (b) Quartzo róseo maciço (adaptado de Cohen e Makar, 1984). 20
- Figura 12. DRX das fibras extraídas do quartzo róseo. Espaçamentos interplanares (d) obtidos do padrão de difração ASTM da dumortierita está presente no lado esquerdo (Applin e Hicks, 1987). 22
- Figura 13. Imagem dos resíduos fibrosos da dissolução do quartzo róseo obtida por MEV por elétrons secundários (Ma e Rossman 2007). 23

Figura 14.	Peças de quartzo esfumado natural lapidados em diferentes graus de tonalidades (imagem do Google).	27
Figura 15.	Centros de alumínio no quartzo (adaptado de Preusser et al., 2009).	28
Figura 16.	Quartzo hialino natural (com baixa saturação do matiz da ametista) (a) e irradiado a 200kGy (b) (adaptado de Drummond et al., 2010).	30
Figura 17.	Localização dos municípios de Carnaúba dos Dantas (RN) (a); Pedra Lavrada (PB) (b); Pegmatito Taboa (c) e Alto do Feio (d) (imagem obtida do Google Maps).	34
Figura 18.	Mapa geológico esquemático e detalhe do ponto de amostragem no núcleo de quartzo do Pegmatito Taboa.	35
Figura 19.	Mapa geológico esquemático e detalhe do ponto de amostragem no núcleo de quartzo do Pegmatito Alto do Feio.	36
Figura 20.	Amostras após lapidação e polimento ótico para os lotes de Taboa (TB) e Alto do Feio (AF).	37
Figura 21.	Difratogramas de raios-X do quartzo pulverizado do Pegmatito Taboa.	39
Figura 22.	Difratogramas de raios-X de placas de quartzo do Pegmatito Taboa.	40
Figura 23.	Espectros UV-Vis característicos de quartzo na condição natural e irradiada.	44
Figura 24.	Espectros IV característicos e representação da linha de base para a estimativa da intensidade de absorção das bandas estreitas.	46
Figura 25.	Imagens do resíduo da dissolução do quartzo róseo de Taboa.	47
Figura 26.	Amostras com diferentes doses de radiação gama (^{60}Co).	50
Figura 27.	Espectros UV-Vis do quartzo dos pegmatitos Taboa e Alto do Feio antes e depois da irradiação com diferentes doses.	51
Figura 28.	Espectros UV-Vis das amostras irradiadas dos pegmatitos Taboa e Alto do Feio após subtração dos respectivos sinais da condição natural.	52
Figura 29.	Coeficientes de absorção do defeito $[\text{AlO}_4]^0$ em função da dose de radiação para os pegmatitos Taboa e Alto do Feio.	53
Figura 30.	Espectros IV de quartzo dos pegmatitos Taboa e Alto do Feio antes e depois de serem irradiados.	54
Figura 31.	Coeficientes de absorção associados aos defeitos $[\text{Li-OH}]$, $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$ e $[\text{H}_4\text{O}_4]^0$ em função da dose de radiação gama.	56
Figura 32.	Amostras na condição natural e após tratamento térmico e irradiação com altas doses.	59

- Figura 33. Espectros UV-Vis representativos do quartzo do Pegmatito Taboa nas 60
diferentes condições de tratamento térmico e irradiação.
- Figura 34. Espectros UV-Vis representativos do quartzo do Pegmatito Alto do Feio nas 61
diferentes condições de tratamento térmico e irradiação.
- Figura 35. Espectros IV representativos do quartzo do Pegmatito Taboa nas diferentes 63
condições de tratamento térmico e irradiação.
- Figura 36. Espectros IV representativos do quartzo do Pegmatito Alto do Feio nas 64
diferentes condições de tratamento térmico e irradiação.
- Figura 37. Coeficientes de absorção das bandas $[AlO_4]^0$ e $[AlO_4/H]^0$ dos lotes das 65
amostras do quartzo TB-róseo, AF-róseo e AF-pálido tratados termicamente
(500 e 1000 °C) e irradiados (50 e 100 kGy).
- Figura 38. Coeficientes de absorção da banda $[Li-OH]$ a diferentes níveis de radiação e 67
tratamento térmico, para os lotes de TB-róseo (a); AF-róseo (b) e AF-pálido
(c).
- Figura 39. Coeficientes de absorção das bandas a 3500 cm^{-1} e $[H_4O_4]^0$ a diferentes 69
condições de tratamento térmico e irradiação.
- Figura 40. Sequência de transformações induzidas por tratamento térmico e radiação γ 71
proposta para os defeitos relacionados às impurezas de Al, Li e OH no
quartzo róseo-leitoso da PPB. $[?Li]$ representa o centro hospedeiro dos íons
 Li^+ .
- Figura 41. Imagem de MEV por elétrons secundários do resíduo da dissolução do TB- 72
róseo.
- Figura 42. Imagem de MEV e espectro EDS do resíduo do TB-róseo. 72
- Figura 43. Imagens de MEV (elétrons retro-espalhados) de inclusões presentes no 73
resíduo da dissolução do TB-róseo.
- Figura 44. Imagem de MEV da nanofibra após limpeza em acetona (a) e espectro EDS 74
(b).

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1. Características das duas classes de pegmatitos da PPB (adaptado de Da Silva et al., 1995). 14
- Tabela 2. Parâmetros do spin-Hamiltoniano do centro $Al...O^{\cdot-}P$ (Mashmeyer e Lehmann, 1983). 17
- Tabela 3. Impurezas medidas por espectrometria ICP-MS em quartzos do Pegmatito Taboa. 41
- Tabela 4. Coeficiente de absorção a 3500 cm^{-1} , medido na condição natural e após irradiação com 48 e 96 kGy. 57

SUMÁRIO

CAPÍTULO I

1 - INTRODUÇÃO	01
-----------------------	----

CAPÍTULO II

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
2.1 – Estrutura cristalina	05
2.2 – Ocorrências de quartzo natural	07
2.2.1 - Veios hidrotermais	09
2.2.2 - Pegmatitos	09
2.2.3 - Drusas de basalto	10
2.2.4 - Depósitos eluviais e aluviais	11
2.3 – Província Pegmatítica da Borborema	11
2.4 – Quartzo róseo	14
2.4.1 - Presença de íons substitucionais ou intersticiais na estrutura do quartzo	15
2.4.2 - Transferência de carga entre pares de elementos de transição	18
2.4.3 - Presença de inclusões minerais	21
2.5 – Modificação da cor por radiação e tratamentos térmicos	26
2.5.1 - Quartzo esfumado	26
2.5.2 - Ametista	30
2.5.3 - Quartzo citrino	31

CAPÍTULO III

3 – MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1 – Descrição dos pegmatitos e coleta dos cristais	33
3.2 – Preparação das amostras	36
3.3 – Cristalinidade e concentração de impurezas	37
3.3.1 - Difração de raios-X	38
3.3.2 - Concentração de impurezas	40
3.4 – Mudança de cor por irradiação e tratamento térmico	41
3.4.1 - Irradiação com diferentes doses	41
3.4.2 - Tratamento térmico e irradiação	42

3.5 – Caracterização espectroscópica	42
3.5.1 - Espectroscopia UV-Vis	43
3.5.2 - Espectroscopia IV	45
3.6 – Caracterização do resíduo da dissolução do quartzo róseo	46
CAPÍTULO IV	
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1 – Irradiação com doses progressivas	49
4.1.1 - Modificação da coloração	49
4.1.2 - Análise dos centros de defeitos	53
4.2 – Tratamentos térmicos e irradiação	58
4.2.1 - Modificação da coloração	58
4.2.2 - Análise dos centros de defeito	62
4.3 – Caracterização do resíduo da dissolução do quartzo róseo	71
CAPÍTULO V	
5 - CONCLUSÃO	75
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

CAPÍTULO I

1 - INTRODUÇÃO

O quartzo- α é um dos minerais mais abundantes na crosta terrestre (12%) constituinte essencial de numerosas rochas tanto ígneas, metamórficas como sedimentares e com frequência na forma de monocristais bem formados com dimensões e colorações variadas (quartzo hialino ou cristal de rocha, ametista, citrino, quartzo esfumado, quartzo róseo, etc). Além de sua importância para as ciências exatas e da terra, como por exemplo, na identificação de processos de deformação plástica das rochas; os fenômenos físicos como o efeito piezoelétrico inverso, o quartzo é também um material muito importante em várias aplicações industriais. A primeira delas consiste no uso de areias de quartzo e quartzitos na construção civil. Em segundo lugar, o quartzo é usado, em graus de pureza variados, na produção de tintas, porcelanas, vidros convencionais, silício metálico e sílica vítrea para a produção de prismas, filtros, lentes e fibras ópticas. Por fim, lascas de quartzo natural e monocristais de alta perfeição cristalina são empregados na produção de quartzo cultivado, que por sua vez é o material mais utilizado na fabricação de dispositivos piezoelétricos para medidas de grandezas físicas, por meio do monitoramento da frequência de ressonância no domínio dos ultrassons (Guzzo, 2008).

Como se sabe, as ocorrências de quartzo natural existentes no Brasil ocupam, desde 1940, papel de destaque no suprimento deste insumo para os diversos segmentos da indústria mundial. Entretanto, apesar da abundância desse recurso mineral, o Brasil é dependente das importações dos produtos de quartzo cultivado, silício e sílica vítrea, todos voltados para as indústrias da instrumentação eletrônica e as modernas tecnologias da informação e comunicação. Ou seja, os produtos de alta tecnologia e de alto valor agregado resultantes do processamento desta matéria-prima mineral têm inexpressiva participação na geração de empregos e divisas para o país. Visando encontrar aplicações inovadoras para este recurso mineral, o estudo da incorporação de impurezas e defeitos estruturais em quartzo de diferentes procedências torna-se de extrema relevância.

Cabe ressaltar que na Região Nordeste do Brasil cerca de 80% da produção mineral são de minerais industriais (Lins, 2008). Dentre os litotipos fontes de minerais industriais destacam-se os pegmatitos graníticos, contendo, às vezes, minerais portadores de elementos terras raras, além de minerais de Ta, Be, Li e Cs em quantidades economicamente

explotáveis. Os pegmatitos são fontes importantes de vários minerais industriais, tais como, feldspatos, micas, quartzo (incolor ou hialino, róseo e *morion*) e caulim. Contêm ainda gemas de alto valor, como água-marinha, turmalina (elbaíta) e granada que, quando exploradas, geram uma enorme quantidade de rejeitos de minerais industriais, salientando-se o quartzo branco-leitoso e róseo-leitoso. Até o presente, os rejeitos de quartzo róseo-leitoso da Província Pegmatítica da Borborema (PPB) não foram estudados para fins gemológicos.

Sabe-se que a coloração das variedades de quartzo está relacionada à presença de impurezas (elementos menores e traços) e defeitos pontuais que, sob ação de radiações ionizantes (raios gama e raios-X), podem dar origem a centros de cor. Por exemplo, sabe-se que a coloração esfumada do quartzo ocorre pela ação da radiação ionizante em defeitos pontuais ($[AlO_4/H]^0$, $[AlO_4/Li]^0$ e $[AlO_4]^0$) relacionados à presença de impurezas de alumínio (Al^{3+}) substitucional e que a coloração violeta da ametista está associada a centros de defeitos relacionados às impurezas Fe^{2+} e Fe^{3+} (Halliburton, 1985; Rossman, 1994). Por sua vez, a origem da coloração rósea ainda é amplamente discutida. Trabalhos mais antigos atribuem a coloração rósea exclusivamente à centros de titânio (Ti^{3+} substitucional) (Wright, 1963); outros à combinação de íons de Ti^{4+} e Fe^{2+} através da transferência de cargas entre valências $Fe^{2+} + Ti^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Ti^{3+}$, entre metal-metal (Smith et al., 1978; Cohen, 1984); enquanto que os trabalhos mais recentes atribuem a coloração rósea à transferência de elétrons entre íons Fe^{2+} e Ti^{4+} presentes em inclusões sólidas de dumortierita (Goreva et al., 2001; Ma et al., 2002; Kibar et al., 2007). No Brasil, o quartzo róseo ocorre predominantemente nas províncias pegmatíticas do Leste (MG) e da Borborema (PB, RN).

Por outro lado, além do caráter científico, pesquisas sobre o tratamento de minerais gemas utilizando a radiação ionizante, mais comumente a radiação gama, têm se mostrado efetivas para o desenvolvimento de novas tonalidades ou mesmo novas cores de minerais abrindo novas perspectivas para sua utilização na indústria joalheira (Lameiras et al. 2006). Neste contexto, acredita-se que blocos de baixa qualidade, tais como o quartzo róseo-leitoso comumente encontrados nos depósitos da PPB, também poderão ser aproveitados no setor do artesanato mineral e da indústria joalheira, mediante tratamentos por radiação gama e térmico. Testes preliminares mostraram que alguns cristais são fortemente enegrecidos por altas doses de radiação gama de tal forma que as microfissuras internas deixam de ser visíveis (Barreto et al. 2009).

Portanto, o objetivo deste trabalho é realizar a caracterização de defeitos pontuais em quartzo róseo e leitoso de diferentes corpos pegmatíticos da PPB e investigar as modificações de coloração destas variedades de quartzo mediante uso de radiação gama e tratamentos

térmicos. A caracterização de defeitos pontuais relacionados às impurezas de Al, Li e grupos OH em quartzo róseo e leitoso será realizado utilizando técnicas de espectroscopia infravermelha e ultravioleta-visível. Assim como relacionar a concentração de impurezas estruturais (Al, Li) e a população de defeitos pontuais ($[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$, $[\text{AlO}_4/\text{Li}]^0$ e $[\text{AlO}_4]^0$, $[\text{Li-OH}]$, $[\text{H}_4\text{O}_4]$, etc.) com a procedência e a coloração do quartzo na condição natural e após as irradiações e tratamentos térmicos. Esta caracterização tem como finalidade identificar as condições de irradiação e tratamentos térmicos que permitam alterar a coloração de quartzo leitoso e róseo de baixa qualidade gemológica para uma condição que possa ser melhor utilizado para o artesanato mineral. Finalmente, a possível presença de inclusões de dumortierita no quartzo róseo (Goreva et al., 2001; Ma et al., 2002; Kibar et al., 2007) também será investigada através de ataque ácido em HF e caracterização do resíduo desta dissolução por microscopia eletrônica de varredura acoplada com espectrômetro de dispersão de energia.

CAPÍTULO II

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A fase estável da sílica (SiO_2) a temperatura ambiente, conhecida como quartzo- α , é um dos minerais mais abundantes na crosta terrestre. Participa da composição de numerosas rochas magmáticas, sedimentares e metamórficas, ocorre também na forma monocristalina (quartzo hialino, ametista, citrino, etc.), na forma policristalina (calcedônia, ágata e opala). O quartzo- α ocupa posição de destaque na geologia estrutural e mineralogia. Por exemplo, o estudo da microestrutura em rochas metamórficas utilizando-se sigmoides de quartzo e o comportamento do quartzo- α a pressões e temperaturas elevadas são importantes para compreensão dos mecanismos de deformação plástica na crosta terrestre (Wenk, 1994; Guzzo, 2008).

O quartzo- α é também um material muito importante em várias aplicações industriais. A primeira delas consiste no emprego de areias de quartzitos como agregados na construção civil. Em segundo lugar, o quartzo- α é usado, em graus de pureza variados, na produção de tintas, esmaltes, porcelanas, louças sanitárias, vidros convencionais e sílica vítrea para a produção de prismas, filtros, lentes e fibras óticas. Por fim, o quartzo- α é o material mais usado para a produção de dispositivos piezoelétricos para medidas de grandezas físicas por meio do monitoramento da frequência de ressonância no domínio dos ultrassons. Esta hegemonia deve-se as notáveis propriedades físicas e a disponibilidade de cristais naturais com alta cristalinidade. Cabe ressaltar que as ocorrências de quartzo natural existente no Brasil ocupam papel de destaque no fornecimento deste insumo para diversos segmentos da indústria mundial (Guzzo, 2008).

A ocorrência do quartzo natural pode influenciar algumas de suas características, como o tamanho do cristal, o grau de pureza e a presença de diferentes centros de defeitos em sua estrutura cristalina. Em geral, centros de cor em quartzo são relacionados a um ou mais tipos de centros de defeitos. Alguns destes centros podem ser modificados por radiação ionizante e/ou tratamentos térmicos. Na tentativa de caracterizar a origem da coloração do quartzo róseo e de encontrar outras variedades de quartzo atrativas para gemologia, é necessário um maior entendimento sobre alguns conceitos. A seguir será apresentada uma revisão sobre estrutura cristalina, ocorrência, modificação da coloração por radiação ionizante

e tratamentos térmicos, assim como os estudos anteriores sobre a caracterização da coloração do quartzo róseo. Estes conceitos servirão para melhor entendimento da metodologia utilizada e para alicerçar a discussão dos resultados.

2.1 - Estrutura cristalina

O quartzo- α (ou simplesmente quartzo) tem hábito prismático piramidal, pertence ao sistema trigonal e sua classe de simetria cristalina é a 32. A ausência de planos e centros de simetria faz com que os cristais desta classe sejam enantiomorfos, i.e, suas imagens especulares não se sobrepõem. Por este motivo, encontram-se cristais ditos direito e esquerdo. Eles diferem tanto em relação à morfologia externa quanto ao sentido de rotação (direito ou esquerdo) dos tetraedros SiO_4 , como mostrado na Figura 1, e da luz polarizada em torno do eixo cristalográfico c .

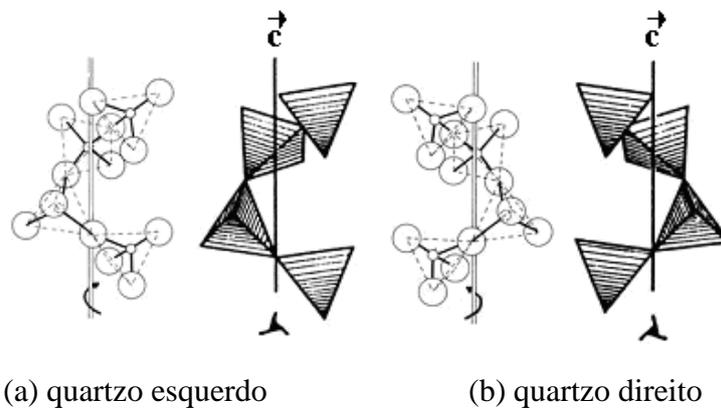


Figura 1. Sentido direito e esquerdo da hélice de SiO_4 ao longo do eixo c do quartzo- α (adaptado de Preusser et al., 2009).

O eixo cristalográfico c paraleliza-se a um eixo de simetria de ordem 3 (ternário) e corresponde a direção de maior simetria da sua cela unitária. Perpendiculares a ele, têm-se três eixos binários de ordem 2 (\mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3) a 120° um do outro. A Figura 2 mostra as projeções dos átomos de Si e O no plano perpendicular ao eixo de ordem 3. A cela unitária do quartzo- α possui três átomos de silício e seis de oxigênio. Os íons Si^{4+} têm coordenação tetraédrica, ou seja, eles ocupam os centros dos tetraedros cujos vértices são ocupados pelos íons O^{2-} . A coesão no interior do tetraedro é garantida por forças interatômicas de natureza eletrostática, entre os íons Si^{4+} e O^{2-} adjacentes. Já a coesão entre tetraedros se dá pela ação de

ligações covalentes. Dessas interações, resulta que as ligações de Si-O têm caráter misto, sendo 40% iônica e 60% covalente. Os parâmetros da cela unitária à temperatura ambiente são $a = 4,913 \text{ \AA}$ e $c = 5,405 \text{ \AA}$. Por possuir poucos elementos de simetria, as propriedades físicas do quartzo dependem fortemente da orientação cristalográfica.

Na Figura 2 observa-se a estrutura do quartzo, mostrando espaços vazios, da ordem de 1 \AA de diâmetro, que formam canais paralelos ao eixo c . Canais de menor diâmetro ocorrem segundo as direções dos eixos a . Por este motivo, sua estrutura pode acolher íons intersticiais, como H^+ , Li^+ e Na^+ , sem provocar grandes distorções nos átomos circunvizinhos.

O quartzo é um mineral de dureza 7,0 (escala de Mohs), séctil, sem plano de clivagem pelo fato de sua estrutura ser uma cadeia tridimensional de tetraedros de SiO_4 interligados e fratura conchoidal a subconchoidal. Possui grande resistência química, sendo atacado somente pelo ácido fluorídrico a temperatura ambiente.

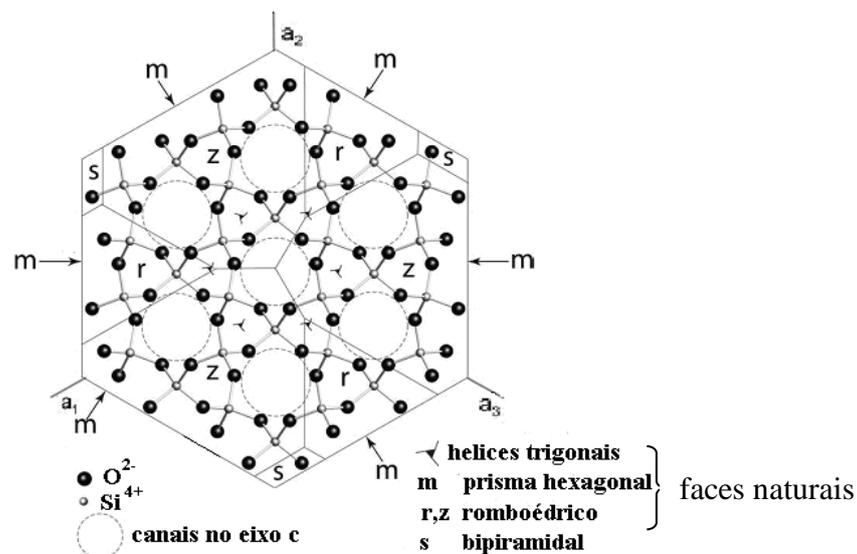


Figura 2. Projeção do arranjo estrutural dos átomos de silício e oxigênio sobre plano do quartzo perpendicular ao eixo c (adaptado de Preusser et al., 2009).

O quartzo é um meio opticamente anisotrópico. Trata-se de mineral uniaxial positivo, dotado de polarização rotatória. Os cristais da classe 32 possuem dois índices de refração, índice de refração ordinário (n_o), 1,544, e índice de refração extraordinário (n_e), 1,553. Sua indicatriz ótica é um elipsóide de revolução alongado na direção dos pólos de modo que seus semi-eixos maior e menor são proporcionais aos índices de refração máximo e mínimo, como apresentado na Figura 3 (Fronde, 1962; Fujimory e Ferreira, 1971).

A coloração é o parâmetro empregado para classificar qualitativamente as variedades de quartzo natural. A maior parte dos cristais tem aspecto translúcido devido às inclusões e

fissuras internas ou granulometria fina, sendo denominado quartzo leitoso. O quartzo hialino ou cristal de rocha é incolor e possui intensa transparência. As outras variedades de quartzo são a ametista de cor violeta; o quartzo esfumado, com diferentes intensidades de escurecimento; o quartzo negro ou *murion*; o citrino (amarelo e amarelo/esfumado); o quartzo róseo; o quartzo azul e o quartzo verde (prásio). O quartzo hialino é transparente em uma ampla faixa de espectro eletromagnético, desde o ultravioleta próximo ($\lambda = 300$ nm) até o infravermelho próximo ($\lambda = 2000$ nm). Como este estudo é direcionado para a variedade de quartzo róseo, especial atenção será dada as hipóteses que buscam explicar a natureza da coloração rósea. Antes porém, será apresentada uma breve revisão sobre a geologia dos depósitos de quartzo do Brasil.

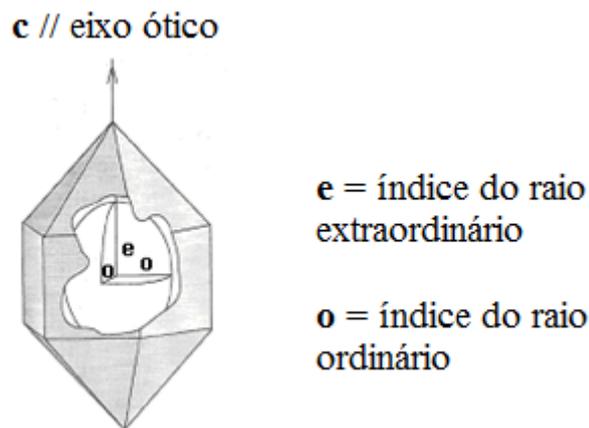


Figura 3. Indicatriz ótica do quartzo; classificado como um mineral uniaxial positivo.

2.2 - Ocorrências de quartzo natural

Os recursos mundiais de grandes cristais de quartzo natural ocorrem quase que exclusivamente no Brasil e, em menor quantidade, em Madagascar. Cristais menores e lascas também são encontrados nos EUA, Namíbia, Angola, África do Sul, Ucrânia e Venezuela. Destacam-se ainda as ocorrências de quartzo nas cadeias dos Alpes, em particular na Suíça e França. Cassedanne (1971) e posteriormente Guzzo (2008) classificaram as ocorrências de quartzo no território brasileiro da seguinte forma:

- | | |
|--------------------------|-------------------------------------|
| (i) veios hidrotermais; | (ii) pegmatitos; |
| (iii) drusas de basalto; | (iv) depósitos eluviais e aluviais. |

Peças de alta perfeição cristalina e com grandes dimensões são encontradas principalmente nos veios hidrotermais cuja localização e descrição morfológica de vários depósitos foi realizada durante a IIª Gerra Mundial. A Figura 4 ilustra a localização das quatro zonas de ocorrências exploradas na época. Os depósitos localizados entre Sete Lagoas e Montes Claros (MG) e aqueles de Mimoso (BA), Cristalina (GO) e Cristalândia (TO) foram os responsáveis pela maior quantidade de cristal de rocha exportados para os EUA durante a guerra.

Pelo fato de o quartzo ser um material natural, é esperado que a população e a natureza de defeitos estruturais sejam dependentes da ocorrência geológica. A presença de elementos traços e os defeitos estruturais são principalmente determinados pelas condições de crescimento, que varia com os diferentes ambientes de cristalização (Fron del, 1962; Guzzo, 2008; Preusser et al., 2009). Por tanto, a caracterização de amostras de quartzo de diferentes ambientes de cristalização é importante para o melhor entendimento dos defeitos estruturais. A seguir apresenta-se algumas observações sobre os diferentes tipos rochosos onde o quartzo mineraliza, baseado em Guzzo (2008) e ressaltaremos os depósitos pegmatíticos da Província Pegmatítica da Borborema (PPB), de onde são procedentes as amostras deste trabalho.

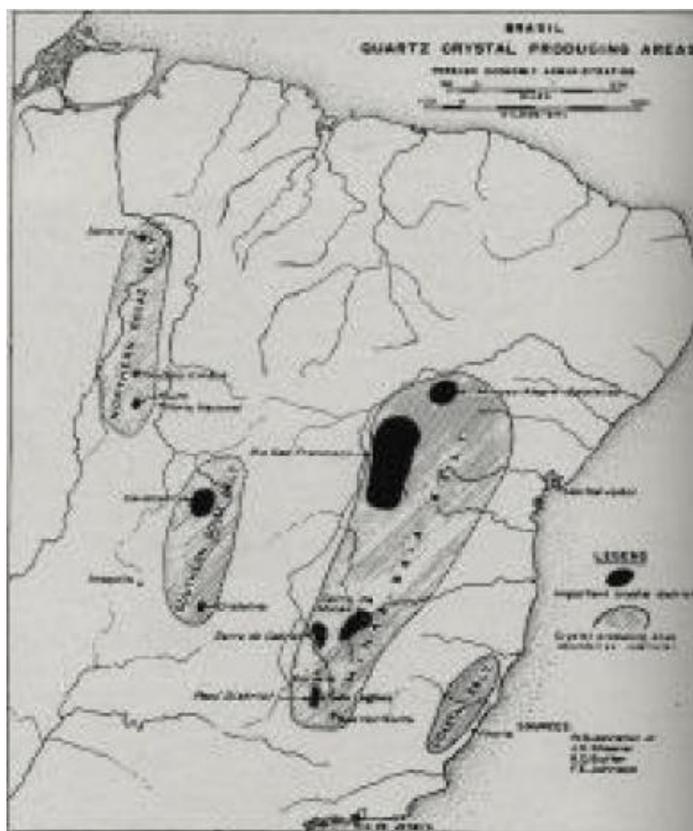


Figura 4. Tradicionais zonas de ocorrências de veios hidrotermais de quartzo explorados a partir de 1940 (Stoiber et al., 1945).

2.2.1 - Veios hidrotermais

Nos depósitos de veios hidrotermais, a formação de quartzo pode ser explicada pelo baixo grau de solubilidade da sílica em água nas pressões e temperaturas observadas nas proximidades da superfície terrestre. O quartzo hidrotermal se cristaliza a partir de soluções aquosas, em temperaturas significativamente maiores que a temperatura das rochas encaixantes (Preusser et al., 2009). Durante o preenchimento de fraturas abertas e cavidades existentes nas rochas graníticas próximas à crosta, quando fluidos hidrotermais ricos em SiO_2 são submetidos a quedas de pressão e temperatura e mudanças de pH, monocristais de quartzo hialino crescem com a direção do eixo *c* inclinados ou perpendiculares às paredes das cavidades. Em geral os cristais hialinos emergem de massas de quartzo leitoso (granulometria fina), que por sua vez encontram-se encaixadas mais comumente em quartzitos, rochas graníticas ou sedimentos. Supõe-se que a cristalização do quartzo hialino tenha ocorrido em um estágio posterior à formação do quartzo leitoso. Os veios hidrotermais de quartzo são irregulares tanto na forma quanto no tamanho, podendo ocorrer na forma de cavidades alongadas com até 50 m de largura e estendendo-se por centenas de metros, ou na forma de bolsões, cortando formações pré-Cambrianas de granitos, mármore, quartzitos ou filitos (Stoiber et al., 1945).

2.2.2 - Pegmatitos

Os corpos pegmatíticos em geral graníticos correspondem à porção mais hidratada e de cristalização mais tardia e diferenciada de um magma granítico (Kuzvart, 1984). O quartzo de origem ígnea se cristaliza em altas temperaturas e pressões variadas. Nos últimos estágios da cristalização magmática, os magmas residuais são enriquecidos em voláteis tais como água, flúor e boro. Podem ainda conter outros elementos químicos incompatíveis que não entraram na estrutura dos minerais já formados e que, por isso, concentram-se neste magma residual, tais como Ta, Nb, Li, Be, B, F e Sn, entre muitos outros. Como resultado disso, com base no magma residual, pode ocorrer a cristalização de minerais acessórios em que estes elementos são constituintes essenciais, tais como berilo, topázio e turmalinas. Os pegmatitos têm composições muito diversas, mas a maioria tem composição granítica, contendo como

constituintes principais quartzo, feldspato potássico e albita, designando-se então de pegmatitos graníticos. Enquanto que a cristalização do quartzo nos veios hidrotermais ocorre pelo fluxo unidirecional por longo período de tempo da solução hidrotermal em sistema aberto, acredita-se que as ocorrências de quartzo nos pegmatitos tenham sido formadas pela solidificação do magma em fraturas e cavidades, com a cristalização fracionada, da borda para o centro. A cristalização do núcleo de quartzo no centro dos corpos pegmatíticos ocorre após a solidificação dos feldspatos e de silicatos hidratados como mica. Alguns cristais de quartzo podem atingir vários decímetros de comprimento ou mesmo metros com o ápice da pirâmide podendo ser hialino. Mas a maior parte dos cristais é de quartzo leitoso maciço com grande quantidade de fissuras e inclusões. A contribuição dos depósitos pegmatíticos para produção de quartzo hialino é pequena e de baixa qualidade (alto conteúdo de elementos traços) se comparado àquela dos veios hidrotermais. No Brasil, os principais depósitos de pegmatitos se concentram na Província Pegmatítica do Leste (MG), na Província Pegmatítica da Borborema (PB e RN) e na Subprovíncia de Solonópole (CE). Cabe destacar a ocorrência de pegmatitos com núcleos maciços de quartzo róseo-leitoso com grande quantidade de fraturas e inclusões na Província Pegmatítica da Borborema.

2.2.3 - Drusas de basalto

As drusas de quartzo em basaltos contêm principalmente calcedônia, ágata, quartzo leitoso e ametista. Em geral os cristais de quartzo e ametista ocorrem no interior de cavidades ou zonas vesiculares formando os depósitos do tipo geôdo em basalto. No Brasil, os principais depósitos desta natureza estão localizados na região do Alto Uruguai (RS) em uma área de aproximadamente 300 km² (Juchem, 1999). Nesta área, caracterizada por derrames basálticos da Formação Serra Geral da Bacia do Paraná, são comuns geodos cilíndricos com dimensões métricas com a seguinte seqüência de minerais: uma primeira zona de crescimento (milimétrica a centimétrica) de celadonita ($K(Mg,Fe^{2+})Fe^{3+}Si_4O_{10}(OH)_2$), calcedônia maciça ou ágata, resultante da alteração hidrotermal da rocha encaixante, seguida de quartzo mal cristalizado e fraturado, incolor a esbranquiçado, em pacotes de espessura centimétrica. Aparece em seguida a ametista, com alguns centímetros de espessura, e que constitui uma gradação progressiva de quartzo incolor ao violeta. Registram-se ainda ocorrências esporádicas de quartzo róseo euédrico, associado aos cristais de ametista.

2.2.4 - Depósitos eluviais e aluviais

Os depósitos resultantes do intemperismo e da erosão ocorrem em diversas regiões e não estão distantes dos depósitos primários. São cristais rolados, geralmente recobertos com uma deposição de argila, podendo apresentar alta perfeição cristalina. Os depósitos aluviais são geralmente encontrados abaixo de uma camada de material argiloso. Campbell (1946) classifica-os como depósitos secundários e destaca a significativa produção de quartzo eluvial na região de Cristalina (GO) entre 1942 e 1943.

2.3 - Província Pegmatítica da Borborema

Os pegmatitos da Província da Borborema estão concentrados em uma área de aproximadamente 75x150 km, no sudeste da Faixa de Dobramento Seridó, denominada PPB. A Figura 5 apresenta a localização desta Província, que se situa no Nordeste Brasileiro. A PPB abrange áreas nos estados da Paraíba e do Rio Grande do Norte.

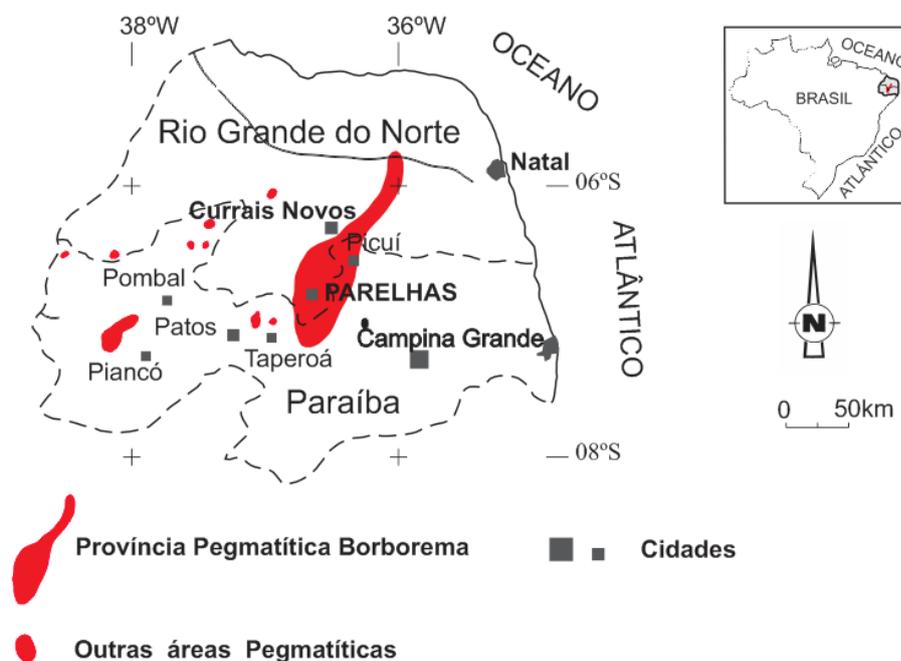


Figura 5. Localização da Província Pegmatítica da Borborema (adaptado de Barreto, 2000).

A Figura 6 mostra o mapa geológico simplificado desta província, onde estão localizados os principais pegmatitos. Dentre os pegmatitos localizados dois são objeto deste estudo, quais sejam: Taboa e Alto do Feio, cujas principais características serão apresentadas no item 3.1. Cerca de 80 % dentre os 750 corpos até então conhecidos são pegmatitos graníticos, encaixados em granada-cordierita- e/ou silimanita-biotita-xistos da Formação Seridó, como é o caso dos pegmatitos citados. A partir da 2ª Guerra Mundial, a PPB tornou-se mundialmente conhecida pelas reservas de nióbio-tantalatos, scheelita e minerais gemas (turmalinas e berilos). Atualmente, além de turmalinas de rara beleza, os pegmatitos da PPB são fontes de matérias-primas para as indústrias cerâmicas da região e do país, notadamente quartzo, feldspatos, muscovita e caulim (Da Silva et al., 1995; Beurlen et al., 2009).

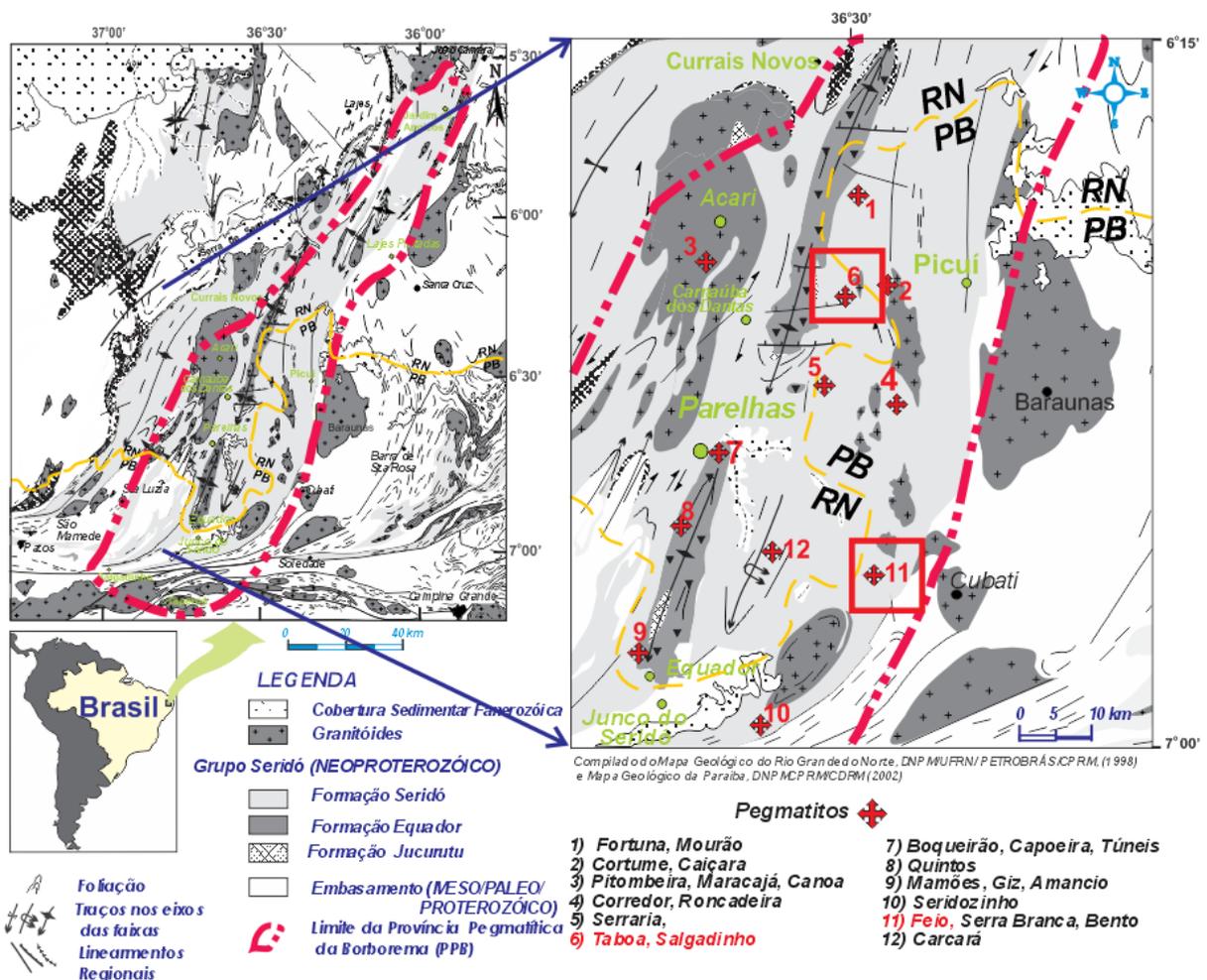


Figura 6. Mapa geológico simplificado de uma região dos estados do Rio Grande do Norte e Paraíba, evidenciando a área da Província Pegmatítica da Borborema com a localização de vários pegmatitos (adaptado de Beurlen et al., 2008).

Os pegmatitos da PPB possuem alta resistência à erosão, já as rochas encaixantes se desgastam mais rapidamente sob ação do intemperismo. Esta maior resistência faz com que a erosão dos pegmatitos se dê de forma lenta, enquanto que as rochas circunvizinhas se dê de forma mais acelerada, permitindo que muitos destes pegmatitos se encontrem destacados tipograficamente e possam ser lavrados a céu aberto (Da Silva et al., 1995). São corpos tabulares, com comprimento variando de dezenas a centenas de metros de comprimento e larguras de metros a dezenas de metros. De acordo com a classificação da estrutura interna, os pegmatitos da PPB dividem-se em duas classes: homogêneo e heterogêneo. Em torno de 90% dos pegmatitos mineralizados são heterogêneos, 8% são homogêneos (pegmatitos estéreis em Be, Ta e Li) e o restante tem classificação indefinida.

As principais características destas duas classes de pegmatitos são ilustradas esquematicamente na Figura 7 e apresentadas na Tabela 1. Como descrito na Tabela 1, o pegmatito heterogêneo possui um zoneamento onde é possível a identificação das Zonas I, II, III e IV a partir do contato até o centro, como pode ser visto na Figura 7. A Zona I, é tipicamente composta por muscovita em textura em pente (podendo ocorrer turmalinas e biotitas) intercrescidas com quartzo de granulometria de média a grossa, e feldspatos sódico e potássico. A Zona II é constituída por um pegmatito homogêneo, de granulação média a grossa, composto por quartzo, K-feldspato, albita, presença de intercrescimentos gráficos de quartzo e pertita. Há um aumento da granulometria dos cristais em direção ao centro do pegmatito. A Zona III é composta essencialmente por grandes cristais de feldspato pertítico. E, por fim, a Zona IV é a zona quase monomineralógica do núcleo de quartzo, geralmente leitoso ou róseo. Estas quatro zonas podem ser comparadas, respectivamente, com as denominações de zonas adotadas mundialmente para descrever a zonação presente nos pegmatitos: zonas de borda, zona de parede, zonas intermediárias e núcleo de quartzo.

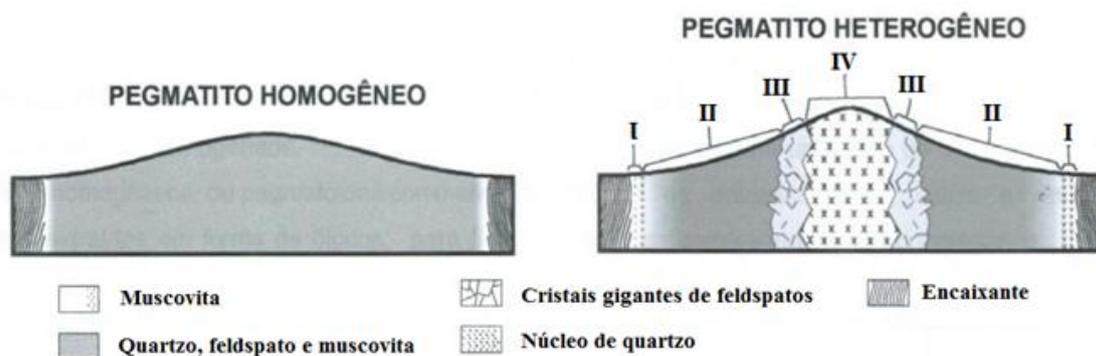


Figura 7. Representação de pegmatito homogêneo e heterogêneo e zoneamentos do pegmatito heterogêneo (adaptado de Vidal e Nogueira Neto, 2005).

Tabela 1. Características das duas classes de pegmatitos da PPB (adaptado de Da Silva et al., 1995).

Pegmatito Homogêneo	Pegmatito Heterogêneo
Apresentam distribuição homogênea dos minerais essenciais (quartzo, feldspato e mica);	Ocorrem como lentes ou discos achatados; são lateralmente e/ou verticalmente zonados por causa da mudança distinta da composição modal
Ocorrem em corpos tabulares de aproximadamente 3 m de espessura de 1 a 2 km de extensão;	Não ultrapassam 600 m de comprimento e podem atingir até 150 m de largura;
Apresentam tamanho dos grãos em escala centimétrica ou decimétrica;	Granulometria dos minerais essenciais;
Possuem freqüente intercrescimento entre quartzo e feldspato.	Ocorrem em quatro ou mais zonas arranjadas em torno do centro do pegmatito, com intercrescimento gráfico mais comum na zona 2 e começo da 3.

2.4 - Quartzo róseo

A variedade quartzo róseo, por sua beleza, é muito utilizada na indústria joalheira e artesanato mineral. Esta variedade de quartzo aparece em menor freqüência que as outras; mesmo assim é encontrado em vários locais do mundo. No Brasil, o quartzo róseo ocorre predominantemente nas Províncias Pegmatíticas do Leste (MG) e da Borborema (PB, RN).

A origem da coloração rósea do quartzo é ainda hoje controversa mesmo com os estudos já realizados por outros autores. Os centros de cor das outras variedades de quartzo foram caracterizados com sucesso como sendo provocados por impurezas de elementos traços. Por exemplo, sabe-se que a coloração esfumada do quartzo ocorre pela ação da radiação ionizante em defeitos pontuais relacionados às impurezas de Al^{3+} substitucional ($[AlO_4/H]^\circ$, $[AlO_4/Li]^\circ$ e $[AlO_4]^\circ$) e que a coloração violeta da ametista está associada a centros de defeitos relacionados às impurezas Fe^{2+} e Fe^{3+} (Halliburton, 1985; Rossman, 1994). Estudos realizados na tentativa de caracterizar a coloração do quartzo róseo nos dão várias possibilidades para as causas de sua coloração. Três principais hipóteses são tidas como as causadoras da coloração do quartzo róseo, quais sejam:

- (1) defeitos pontuais na estrutura cristalina do quartzo;
- (2) inclusões minerais;
- (3) defeitos pontuais em inclusões minerais.

Para melhor compreender a origem da coloração do quartzo róseo, a seguir será apresentada uma revisão dos trabalhos relacionados com as hipóteses citadas.

2.4.1 - Presença de íons substitucionais ou intersticiais na estrutura do quartzo

Relatos de branqueamento de blocos de quartzo róseo expostos à luz solar é o primeiro fator que direciona a radiação ionizante como causa da sua coloração. A perda da coloração é geralmente a característica de centros de cor que anteriormente foram criados pela interação dessa radiação com defeitos diamagnéticos precursores. No Brasil, em alguns depósitos minerais, foi observado o branqueamento de blocos de quartzo róseo, que estavam depositados por alguns anos na superfície das minas. Já em outros depósitos, quartzos róseos expostos ao sol há mais de 50 anos não mostraram perda expressiva na coloração rósea (Cassedanne e Roditi, 1991).

Através da espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) é possível a observação de alguns centros de defeitos paramagnéticos responsáveis pela coloração, que podem ter sido modificados pela radiação. Sabe-se que a radiação natural ou artificial ioniza átomos ou moléculas, isto é, quebra pares de elétrons. Quando o elétron ionizado é armadilhado por outro átomo, um átomo com excesso de elétrons e outro deficiente de elétron são formados, ou seja, uma armadilha de buraco e uma armadilha de elétron respectivamente. Eles são detectados por espectroscopia de absorção na região de microondas sob um campo magnético externo; que é o princípio da espectroscopia RPE (Putnis, 1992).

Wright et al. (1963) foram os pioneiros no estudo da espectroscopia RPE no quartzo róseo monocristalino. A espectroscopia RPE foi realizada a temperatura ambiente e a baixa temperatura (-196 °C). À temperatura ambiente somente as amostras com impurezas de ferro apresentaram sinais no espectro RPE. A baixa temperatura outros centros paramagnéticos apareceram após irradiação das amostras com raios X. Como mostra a Figura 8, uma das linhas do espectro denotada por A_{Ti-M} apresenta quatro linhas de uma estrutura hiperfina anisotrópica. Esta estrutura hiperfina representa um átomo alcalino M, provavelmente o lítio (Li^+), que faz parte do centro de defeito onde o Ti substitui o Si; atualmente identificado por $[TiO_4/M]^\circ$. Um segundo centro, A_{Ti-H} , hoje identificado por $[TiO_4/H]^\circ$, apresenta somente duas linhas de estrutura hiperfina, que é atribuída a interação entre um elétron desemparelhado e um próton.

O espectro RPE da Figura 8 exibe uma simetria do grupo pontual **32**, consistente com a estrutura do quartzo. Wright et al. (1963) assumiram que o titânio presente não seria devido à inclusões de rutilo e sim a titânio substitucional aos átomos de silício ao longo dos eixos de ordem 2 (\vec{a}), eixos binários. Além disso, em espectros realizados a $-196\text{ }^\circ\text{C}$, foram observados centros de alumínio em algumas amostras na condição natural e em todas depois de irradiadas. Todos os cristais irradiados também mostraram centros de germânio ($[\text{GeO}_4]^-$ e $[\text{GeO}_4/\text{M}]^\circ$, $\text{M} = \text{Li}^+$ ou Na^+), a baixa temperatura e a temperatura ambiente (Wright et al., 1963).

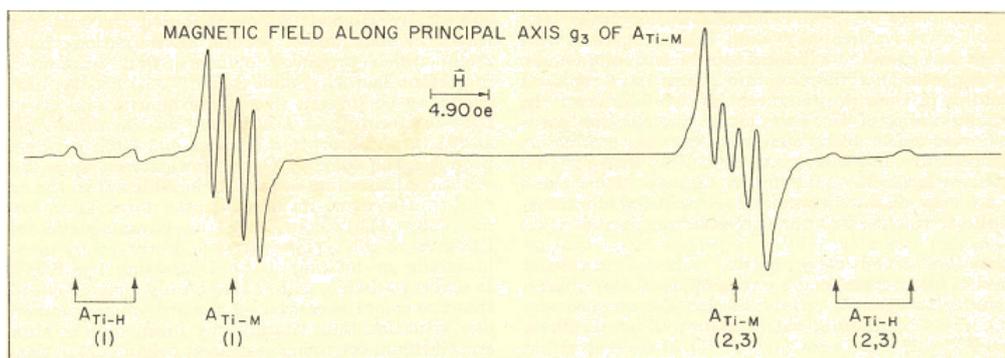


Figura 8. Espectro RPE a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ dos centros de titânio em cristais de quartzo róseo irradiados por raios X (Wright et al., 1963).

Posteriormente, Mashmeyer e Lehmann (1983) realizaram outro estudo interessante sobre o quartzo róseo monocristalino utilizando a espectroscopia RPE. Os espectros foram realizados a temperatura ambiente em cristais na condição natural e após serem irradiados com raios X. Os espectros RPE mostraram um padrão superhiperfino (shf) característico de um dubleto isotrópico e um adicional desdobramento anisotrópico. Seis espectros simétricos deste tipo foram observados, mostrando que o centro ocupa uma posição aleatória na estrutura do quartzo. Estes desdobramentos shf foram atribuídos a núcleos de ^{27}Al e ^{31}P cada um adjacente a um íon O^- . A Tabela 2 apresenta os principais parâmetros do spin-Hamiltoniano do centro $\text{Al}\dots\text{O}^- \text{P}$, detectados por espectroscopia RPE. De acordo como os resultados de Mashmeyer e Lehmann (1983) este centro pode ser descrito como um buraco localizado predominantemente em um orbital $2p$ de um oxigênio entre um átomo de alumínio e fósforo.

A Figura 9 apresenta a representação esquemática dos modelos dos defeitos paramagnéticos pontuais de titânio ($[\text{TiO}_4/\text{M}]^\circ$, $[\text{TiO}_4/\text{H}]^\circ$), sugeridos por Wright et al. (1963); e o $\text{Al}\dots\text{O}^- \text{P}$ sugerido por Mashmeyer e Lehmann (1983), para explicar a natureza da coloração rósea do quartzo. Na Figura 9(a) o Ti^{3+} aparece substituindo o Si^{4+} com o Li^+ intersticial como compensador de carga. Na Figura 9(b) o Ti^{3+} também é substitucional, mas

tem como compensador de carga o H^+ intersticial. O defeito $Al...O^-P$ representado na Figura 9(c), tem os íons Al^{3+} e P^{5+} substitucionais a dois Si^{4+} , em tetraedros adjacentes, sendo o P^{5+} o compensador de carga do Al^{3+} .

Tabela 2. Parâmetros do spin-Hamiltoniano do centro $Al...O^-P$ (Mashmeyer e Lehmann, 1983).

Valores principais	Direções principais	
	$\vartheta/^\circ$ *	$\varphi/^\circ$ *
$g_1 = 2.0105 \pm 0.0004$	148,9	10,6
$g_2 = 2.0149 \pm 0.0001$	96,1	110,9
$g_3 = 2.0172 \pm 0.0002$	131,6	204,5
limite de erro dos ângulos: $\pm 4.0^\circ$		
$A_1 = 2,80$ MHz	120,0	-14,2
$A_2 = 3,98$ MHz	118,5	237,5
$A_3 = 5,77$ MHz	136,3	113,0
limites de erro: $\pm 0,28$ MHz; $\pm 6.0^\circ$		

g: fator giromagnético

A: constante de acoplamento da estrutura superhiperfina (spf)

* ϑ e φ são respectivamente os ângulos da inclinação em relação aos eixos **c** e **a**, no plano **a-c**.

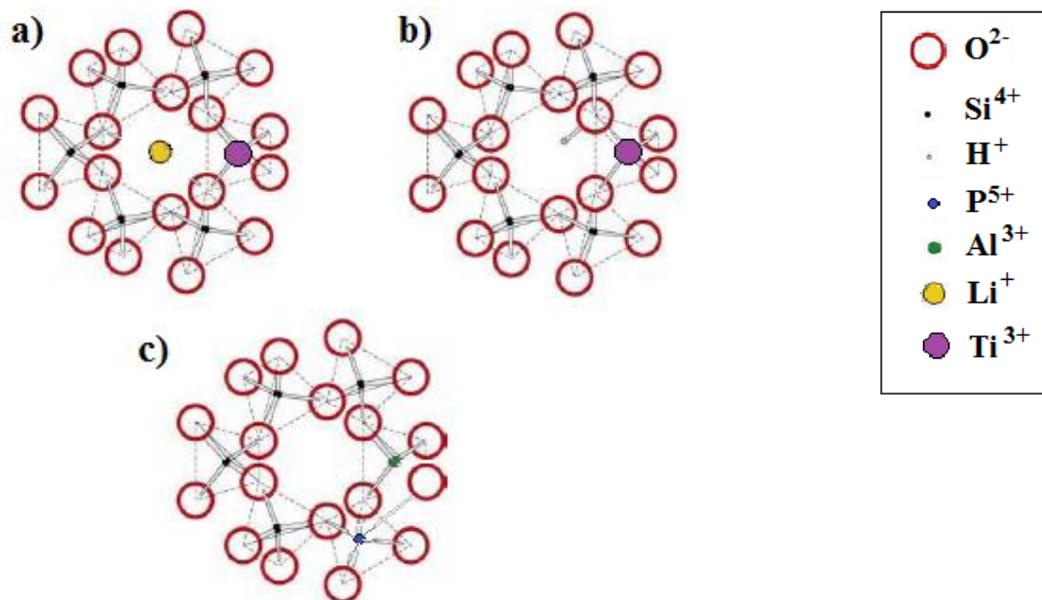


Figura 9. Modelos de centros de defeitos $[TiO_4/M]^0$ (a); $[TiO_4/H]^0$ (b) e $[Al...O-P]^0$ (c) proposta por Wright et al. (1963) e Mashmeyer e Lehmann (1983) para explicar a coloração rósea do quartzo.

2.4.2 - Transferência de carga entre pares de elementos de transição

A espectroscopia ultravioleta visível (UV-Vis) foi a ferramenta mais utilizada por Smith et al. (1978) e Cohen e Makar (1984) ao sugerir que a transferência de carga entre íons dos átomos de Fe e Ti são responsáveis pela coloração do quartzo róseo. Esta espectroscopia permite a obtenção de espectros polarizados em monocristais orientados. Isto parte do princípio de que o quartzo, por ser um mineral anisotrópico uniaxial, possui propriedades óticas distintas segundo duas direções principais do cristal, como mostrado anteriormente. Os espectros polarizados podem ser obtidos ao posicionar um polaróide entre o feixe e a amostra na direção de interesse da leitura: com a direção do vetor campo elétrico (\vec{E}) do feixe eletromagnético paralelo a direção de vibração do raio extraordinário \mathbf{e} (que coincide com o eixo ótico do quartzo) ou paralelo a direção de vibração do raio ordinário \mathbf{o} ; sendo \mathbf{e} e \mathbf{o} as duas direções principais do cristal uniaxial. Denomina-se espectro σ quando $\vec{E} // \mathbf{o}$ e espectro π quando $\vec{E} // \mathbf{e}$ (Putnis 1992). Smith et al. (1978) utilizaram este conceito para obter espectros no UV-Vis polarizados, segundo as duas direções principais de um monocristal de quartzo róseo.

A Figura 10(a) apresenta os espectros UV-Vis obtidos ao polarizar o feixe em relação as direções \mathbf{o} e \mathbf{e} , realizados no quartzo róseo monocristalino a diferentes temperaturas. Foi observado que a intensidade da banda a 500 nm variou tanto com a direção de obtenção do espectro como com a mudança de temperatura. A Figura 10(a) apresenta o espectro UV-Vis representativo do quartzo róseo obtido paralelamente à direção \mathbf{e} , o qual não apresenta a banda característica a 500 nm, mesmo quando submetido a baixa temperatura.

O espectro UV-Vis polarizado em relação à direção do raio ordinário do cristal apresentou a banda a 500 nm. A Figura 10(a) mostra dois espectros realizados paralelamente a direção \mathbf{o} a temperatura ambiente e a baixa temperatura (-258 °C). Houve diferença na intensidade da banda a 500 nm entre os dois espectros. A Figura 10(b) mostra a dependência da intensidade da banda a 500 nm do espectro polarizado na direção \mathbf{o} em função da temperatura, onde ocorre o aumento da intensidade da banda ao baixar a temperatura. Esta banda está diretamente relacionada à da intensidade da coloração rósea. A uma mesma temperatura, quanto mais intensa a coloração rósea mais intensa é a banda, sugerindo que esta é uma banda característica da coloração rósea do quartzo (Smith et al., 1978).

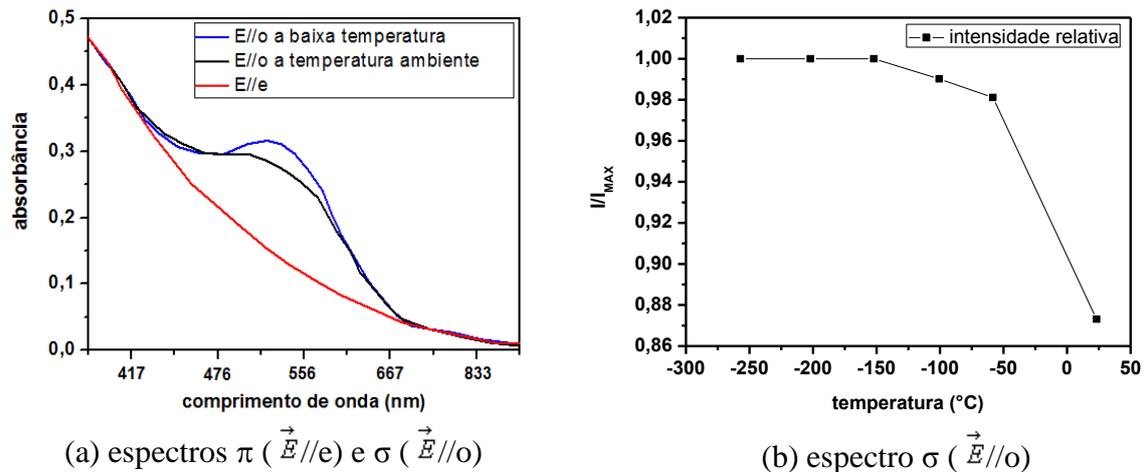


Figura 10. Espectros UV-Vis do quartzo róseo obtidos com luz polarizada (a) e variação da intensidade da banda a 500 nm em função da temperatura (b) (adaptado de Smith et al., 1978).

Através de espectros RPE obtidos a temperatura ambiente e a baixa temperatura foram observados que íons Ti^{3+} (substitucional ou intersticial) não eram diretamente responsáveis pela coloração rósea no quartzo (Smith et al., 1978). A partir de comparações entre espectros UV-Vis de outros minerais (andaluzita e turmalina) com o do quartzo róseo foi proposto então que a transferência de carga entre os íons Ti^{4+} e Fe^{2+} como sendo a responsável pela banda a 500 nm, da seguinte forma:



O par proposto consiste de Ti^{4+} substitucional e Fe^{2+} em um interstício octaédrico na rede cristalina do quartzo róseo. A menor distância entre Ti^{4+} - Fe^{2+} estaria em torno de 2,62 Å, que seria aproximadamente a mesma distância que o par proposto apresenta na estrutura da andaluzita e da turmalina. O suposto motivo pelo qual a banda a 500 nm é mais intensa quando a leitura é efetuada perpendicular ao eixo c , deve-se ao posicionamento do centro de defeito estar a 70° em relação ao eixo c do cristal. A teoria de transferência de carga entre íons de Fe e Ti também foi proposta por Cohen e Makar (1984). Esta teoria foi considerada ao realizarem um estudo comparativo entre cristais róseos monocristalinos e maciços*. Em seus estudos, Cohen e Makar (1984) tentaram identificar o mecanismo que permite a coloração de quartzo róseo monocristalino estudado ficar mais intenso após irradiado com raios X. O mesmo não aconteceu com o quartzo róseo maciço, que desenvolveu coloração esfumada após irradiado, característica de centros $[AlO_4]^\circ$.

*Maciço: um termo da mineralogia para cristais com hábito anédrico, sem faces cristalinas.

Através de espectros UV-Vis realizados nas amostras na condição natural, Cohen e Makar (1984) propuseram a presença de Ti^{3+} em sítios octaédricos intersticiais, presente nos dois tipos de amostra. Estes sítios foram caracterizados por uma banda em torno de 500 nm no espectro UV-Vis. A Figura 11(a) apresenta os espectros UV-Vis do quartzo monocristalino, cortado perpendicularmente ao eixo c e irradiado com diferentes doses de raios X. A banda a 275 nm foi atribuída ao germânio e outras bandas que aparecem abaixo de 250 nm foram relacionadas a centros de Fe^{3+} , Ge e E' (vacância de oxigênio). A diminuição da absorbância dos espectros na região entre 1240 e 827 nm foi atribuída à diminuição dos íons Fe^{2+} e Ti^{4+} devido à transferência de carga (Eq. [1]), ocasionada pela irradiação com raios X, aumentando assim as bandas atribuídas ao Ti^{3+} (508 nm) e Fe^{3+} .

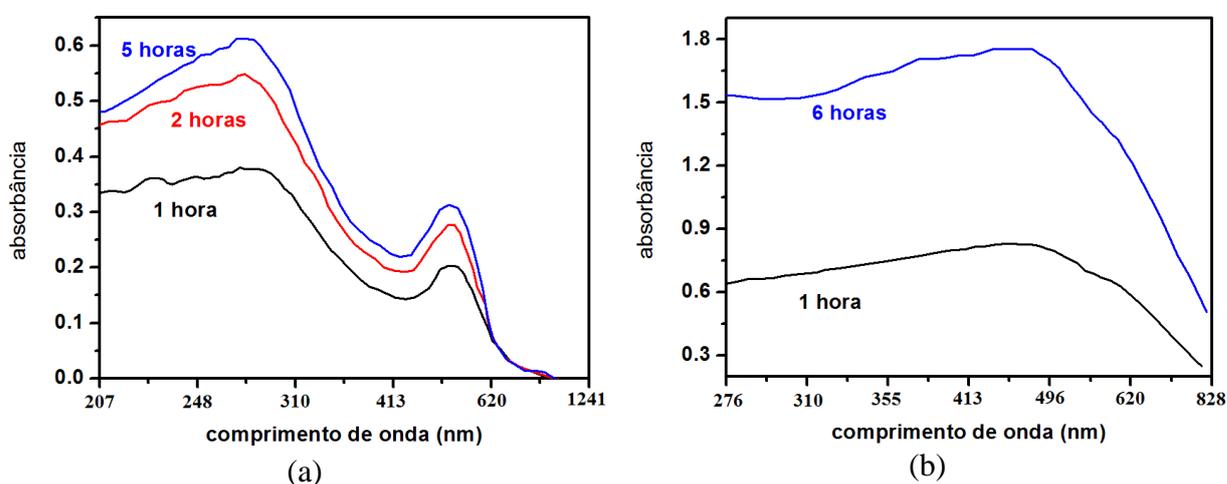
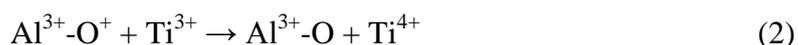


Figura 11. Espectros UV-Vis de quartzo róseo em seções perpendiculares ao eixo c , obtidos após irradiação com raios X durante períodos de tempo variados. (a) Quartzo róseo monocristalino (o espectro na condição natural foi subtraído). (b) Quartzo róseo maciço (adaptado de Cohen e Makar, 1984).

O quartzo róseo maciço apresentou o espectro UV-Vis com diferentes bandas comparado ao espectro do quartzo monocristalino (euédrico), como pode ser visto na Figura 11(b). Através de uma aproximação por curvas Gaussianas foi proposta a presença das bandas de Ti^{3+} , bem como as bandas A_1 , A_2 e A_3 (associados ao centro $[AlO_4]^\circ$), e a banda B, centro de armadilha de elétron (Cohen e Makar, 1984).

No monocristal de quartzo róseo a pequena formação de centros $[AlO_4]^\circ$ pela irradiação foi explicada pela baixa concentração de Al em relação as concentrações de Fe e Ti (Cohen e Makar, 1984). Isto ocorre porque a presença de Fe^{2+} é suficiente para reduzir Ti^{4+} para Ti^{3+} pela transferência de carga apresentada na Equação (1), ocasionada pela irradiação. Outra transferência de carga ocorre entre Ti^{3+} e o centro $[AlO_4]^\circ$, qual seja:



A análise química feita no quartzo maciço mostrou uma alta quantidade de alumínio e lítio em relação à quantidade de titânio. Esta transferência e os conteúdos de Al e Li explicaram por que o monocristal apresentou uma intensa coloração rósea após irradiação utilizando raios X e o maciço uma coloração esfumada. Os autores sugerem que a transferência de carga entre íons da Equação (1) ocorra no monocristal devido à radiação e que no maciço ocorra por condições redutoras durante o crescimento do cristal (Cohen e Makar, 1984).

2.4.3 - Presença de inclusões minerais

A presença de inclusões minerais no quartzo róseo foi observada por vários autores, mas nem sempre foi relacionada à coloração rósea. Holden (1924), um dos pioneiros no estudo e caracterização do quartzo róseo maciço, supôs que a presença de inclusões minerais microscópicas de hematita fosse responsável pela coloração rósea do quartzo. Monocristais euédricos* de quartzo róseo transparentes não era conhecido. Posteriormente, Frondel (1962) resumiu possíveis causas de coloração de quartzos róseos e suas procedências de acordo com sua formação geológica. Ele afirmou que quartzos de coloração rósea, especialmente de ocorrência não pegmatítica, seria quartzo pigmentado por inclusões de óxido de ferro ou outro mineral. Este tipo de quartzo apresenta aparência opaca e muita turbidez, com inclusões passíveis de observação sob finas seções no microscópio. Inclusões microscópicas de silicatos de manganês e dumortierita também foram observadas no quartzo com coloração rósea. Frondel (1962) afirmou que o quartzo róseo típico apresenta inclusões de rutilo (TiO₂) na forma de fibras, ocorrendo em concentração diferente de acordo com a direção do cristal e sua procedência.

Fibras de dumortierita (Al₇BO₃(SiO₄)₃O₃) foram encontradas em quartzo de diferentes localidades por Applin e Hicks (1987). As fibras foram mais abundantes para os quartzos róseos de Ruby Range (Montana, EUA). Elas foram observadas após as amostras serem atacadas em água destilada a 280° C, a pressão de 1,2 kbar. As fibras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Através das imagens de MEV, Applin e Hicks (1987) observaram fibras com orientação aleatória e espessuras variando entre 0,1 e 0,2 μm.

*Cristal euédrico: é um termo aplicado a cristais bem formados, limitados por faces cristalinas.

Outras fibras em forma de espiral foram encontradas, sugerindo que sua ocorrência precede a cristalização do quartzo. Uma pequena quantidade destas fibras foi extraída a partir da digestão do quartzo em ácido fluorídrico (HF). O resíduo coletado apresentou coloração rósea. Estas fibras foram caracterizadas por DRX e microscopia eletrônica de transmissão (MET). A análise por DRX mostrou um difratograma compatível com a dumortierita, como reproduzido na Figura 12.

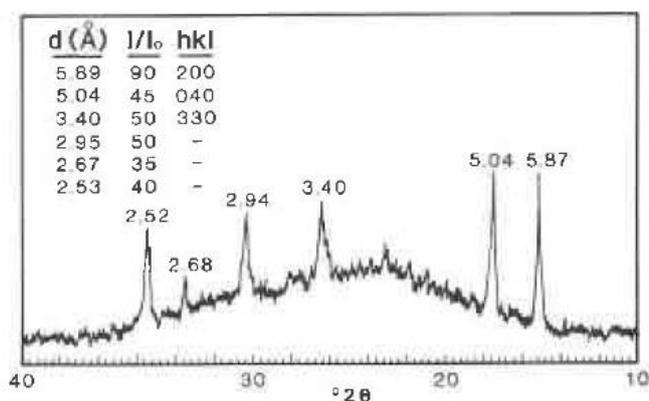


Figura 12. DRX das fibras extraídas do quartzo róseo. Espaçamentos interplanares (d) obtidos do padrão de difração ASTM da dumortierita está presente no lado esquerdo (Applin e Hicks, 1987).

O resultado de MET das fibras também foi compatível com a estrutura da dumortierita. A hipótese de que estas fibras fossem outros minerais que comumente ocorrem com o quartzo, como é o caso do rutilo e da turmalina, foi descartada pelos autores. A possibilidade de ser inclusões de rutilo foi descartada por ele ser um mineral altamente solúvel em ácido, portanto não resistiria à digestão em HF. A hipótese de ser turmalina também foi descartada pelos resultados obtidos com o espectrômetro de dispersão de energia (EDS) acoplado ao MEV. Não foi detectada a presença de nenhum outro elemento além do Al e Si que pudesse estar associado à turmalina. Applin e Hicks (1987) afirmaram que a abundância de fibras pode alterar significativamente as propriedades físicas e químicas do quartzo. E, a partir destes resultados, fazem uma forte sugestão de que as fibras de dumortierita sejam as causadoras da coloração rósea do quartzo de Ruby Range.

Posteriormente, uma segunda fase mineral presente no quartzo róseo maciço foi sugerida por Goreva et al. (2001) ao observar certa turbidez e diferença de tonalidades ao longo da amostra. O quartzo róseo maciço apresentou dispersão da luz ao ser analisado por um laser de feixe estreito, indicando assim a presença de uma segunda fase mineral. Já o cristal euédrico de quartzo róseo é quase desprovido de dispersão interna quando analisado

por um feixe de laser estreito. A fim de encontrar esta outra fase mineral, o quartzo foi cominuído e dissolvido em ácido, onde resíduos fibrosos foram encontrados após ataque químico como mostrado na Figura 13.



Figura 13. Imagem dos resíduos fibrosos da dissolução do quartzo róseo obtida por MEV por elétrons secundários (Ma e Rossman 2007).

Estes resíduos em forma de fibras têm espessura variando de 0,1 a 0,5 μm . Eles foram caracterizados por microscopia ótica por luz transmitida, onde foi observado um forte pleocroísmo das fibras. Estas fibras apresentaram coloração de mesma intensidade rósea que a amostra inicial, caracterizada por absorção ótica. O difratograma de raios X das fibras se ajustou ao padrão de difração da dumortierita, mas com diferenças nas intensidades dos picos. O espectro de infravermelho (IV) das fibras foi compatível com o espectro da dumortierita. Todas as amostras apresentaram uma banda de absorção a 1450 cm^{-1} que indica a presença do íon B_3^{3-} . Os espectros UV-Vis das fibras em comparação com os do próprio quartzo róseo hospedeiro foram quase idênticos, apresentando uma banda a 500 nm, indicando que a cor rósea provém da mesma origem (Goreva et al., 2001).

No mesmo estudo, Goreva et al. (2001) relataram que após três semanas de tratamento térmico a $750\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera ambiente, as amostras do quartzo róseo maciço perderam a coloração rósea. Foi feito ataque químico nestas amostras e as fibras desta dissolução estavam sem cor. Os espectros de infravermelho destas fibras foram iguais aos da fibra de coloração rósea. As fibras foram então irradiadas em fonte de ^{137}Cs com uma dose de 100 kGy, mas não

adquiriram a suas colorações iniciais, sugerindo que o centro de cor responsável pela coloração rósea não seria induzido por radiação.

Foi suposto então que a perda da coloração era devida à oxidação de elementos de transição. Para esta comprovação foi feito um experimento com fibras extraídas de 13 amostras que perderam a coloração depois de aquecidas entre 430 e 750 °C. Quanto maior a temperatura mais rápida as fibras perderam sua coloração. As fibras sem coloração foram então aquecidas a mesma temperatura em um ambiente altamente redutor, com uma mistura de 95% N₂ e 5% H₂. Um total de 11 das 13 amostras utilizadas no trabalho recuperou a coloração rósea (Goreva et al., 2001). Várias análises indicaram que estas fibras estavam associadas à dumortierita. É comum que a dumortierita contenha traços de Fe e Ti que estão associadas a sua coloração. Goreva et al. (2001) propuseram que a origem da coloração do quartzo róseo seja devido à oxidação do íon Fe²⁺ como descrito na Equação (1), presente na estrutura da dumortierita juntamente com íon de Ti⁴⁺. A mudança na coloração da fibra de rósea para esbranquiçada foi associada à redução do ferro.

Em estudo posterior, Ma et al. (2002) complementaram a caracterização das fibras com microscopia eletrônica de transmissão (MET) de alta resolução. Uma amostra de dumortierita foi usada como base de comparação. A análise feita por difração de elétrons em área selecionada mostrou que a fibra resultante do ataque químico tem uma periodicidade ao longo da direção [110]. Esta periodicidade sugere uma superestrutura da dumortierita com dupla periodicidade ao longo dos eixos **a** e **b** (isto é, $\mathbf{a}_{\text{super}} = 2\mathbf{a}_{\text{dum}} = 2,38 \text{ nm}$; $\mathbf{b}_{\text{super}} = 2\mathbf{b}_{\text{dum}} = 4,05 \text{ nm}$). A estrutura da dumortierita ideal consistiria de três tipos de arranjo (cada um constituído de octaedros de AlO₆) que ocorrem paralelos ao eixo **c**, quais sejam: [M1O₃], (M₄O₁₂) e (M₂M₃O₁₂). Os sítios M2, M3 e M4 seriam ocupados por Al. O sítio M1 seria principalmente ocupado por Al e vacâncias catiônicas em uma razão de 3:1. A superestrutura foi modelada com base na variação da periodicidade da posição do sítio M1 da dumortierita.

Posteriormente, a fibra foi analisada individualmente com espectroscopia de perda de energia de elétrons com a detecção em paralelo (PEELS). Esta análise mostrou que as fibras extraídas do quartzo róseo são aluminoborosilicatos, com composição química similar à dumortierita. A análise por espectrometria EDS revelou que as fibras contêm uma pequena quantidade de Fe e Ti. Nas fibras a quantidade de Ti foi maior que a de Fe. O Fe e o Ti apresentaram maior concentração nas fibras extraídas do quartzo róseo do que na dumortierita. Platonov et al. (2000) afirmam que o Ti e o Fe ocupam um quarto dos sítios M1 e que o Al ocupa três quartos dos sítios M1 da dumortierita. Foi então proposto que a

coloração rósea das fibras resulta de transferência de cargas entre íons Fe^{2+} e Ti^{4+} no sítio M1 (Ma et al., 2002).

Kibar et al. (2007) concordaram com a proposição de que a coloração do quartzo róseo seja devido à presença de dumortierita. Estes autores caracterizaram por MEV inclusões em forma de fibras, que foram extraídas do quartzo após dissolução em HF. Estas fibras foram identificadas como sendo dumortierita ao observar uma banda a 500 nm no espectro de absorção óptica do quartzo róseo, que também está presente no espectro da dumortierita rósea.

Esta revisão sobre a caracterização da coloração do quartzo róseo abre a perspectiva para várias hipóteses. Fica claro que o centro de defeito responsável pela coloração rósea é diferente do centro da coloração esfumada, que é causada pela radiação. No entanto, a radiação exerce um papel importante, pois há relatos de perda de cor dos quartzos róseos tornando-se leitosos a luz do sol, o que sugere defeitos induzidos por radiação como uma segunda causa da coloração rósea do quartzo. A presença de Fe e Ti é de grande importância na coloração do quartzo róseo. A caracterização dos centros de Fe e Ti, seja na estrutura do quartzo róseo ou na estrutura das inclusões de dumortierita pode ajudar na definição de parâmetros de dose e temperatura para o processo de intensificação da cor rósea e, conseqüentemente, na aplicação do quartzo róseo na joalheria.

Por fim, cabe mencionar que Balitsky et al. (1998) relatam que para a produção de quartzo róseo sintético é necessário o uso de irradiação e de tratamento térmico. Os cristais sintéticos não apresentam coloração logo após o crescimento hidrotérmico, adquirindo coloração rósea após subsequente irradiação com raios γ (fonte de ^{60}Co) e tratamento térmico. A intensidade da coloração depende da concentração de fósforo na solução de fluoreto e das condições de irradiação e tratamentos térmicos. A intensidade da coloração rósea da amostra aumenta quanto maior a concentração de fósforo na solução de crescimento. A coloração rósea de maior intensidade foi obtida quando a concentração de fósforo esteve entre 9 e 13,5 g/l na solução de crescimento. Ao exceder esta concentração, a intensidade da cor rósea do cristal sintético não mudou. Na seqüência, o cristal foi submetido à irradiação com dose de 50 kGy. Outros detalhes das condições de irradiação e tratamentos térmicos não foram divulgados pelos autores.

2.5 - Modificação da cor por radiação e tratamentos térmicos

No quartzo, a irradiação, seguida ou não de tratamento térmico, pode modificar a coloração dos cristais para cores já existentes na natureza, como é o caso da ametista, citrino e morion ou esfumaçado (Rossman, 1994). Novas variedades gemológicas como é o caso do quartzo verde-ouro, e outras tonalidades que variam de amarelado a marrom-avermelhado também são produzidas por irradiação e tratamentos térmicos (Drummond et al., 2010).

Os centros de defeitos responsáveis pela coloração dos cristais e que interagem com a radiação são principalmente caracterizados através das espectroscopias UV-Vis, IV e RPE. Os centros de defeitos e as impurezas estruturais são tidos como responsáveis pelas colorações da maioria das variedades de quartzo. Como apresentado na seção **2.1.1**, a presença de impurezas geram defeitos na estrutura do cristal. Desta forma, entende-se por defeito estrutural todas as modificações que ocorrem no arranjo periódico e regular dos átomos, íons ou moléculas de um sólido, sendo classificados como: defeitos pontuais, lineares e de plano cristalino (Putnis, 1992). Dentre eles, é o defeito pontual o mais relevante para formação de centros de defeitos responsáveis pela coloração.

Os defeitos pontuais podem ser gerados durante o crescimento natural do cristal, por tratamentos térmicos ou pela radiação ionizante. Novos defeitos podem ser gerados devido à interação de defeitos previamente existentes com a radiação ionizante ou devido a tratamentos térmicos (Preusser et al., 2009). O quartzo, por apresentar ligações mistas, canais intersticiais e anisotropia, permite a incorporação de impurezas e a formação de defeitos pontuais de diferentes naturezas, oferecendo dificuldades na caracterização dos seus vários tipos. Três importantes grupos de defeitos pontuais destacam-se, quais sejam: os centros associados ao alumínio (Al), os defeitos relacionado aos grupos OH e H₂O estrutural e as vacâncias de oxigênio (Halliburton, 1985; Guzzo, 1992). A seguir serão apresentadas algumas das variedades de quartzo que foram caracterizadas quanto a sua coloração. Estas variedades possuem centros de defeitos modificáveis pela radiação ionizante e tratamentos térmicos.

2.5.1 - Quartzo esfumaçado

A coloração do quartzo esfumaçado varia de marrom-amarelada a preta. A Figura 14 apresenta exemplos de quartzo esfumaçado em diferentes tonalidades. Ocorre na natureza

como resultado de radiação ambiental, agindo em quartzo que contém alumínio. Esta coloração também pode ser gerada em laboratório por irradiação de amostras de quartzo incolores, sendo comprovada em amostras de várias procedências no mundo. A coloração esfumaça está associada com o alumínio substitucional. A concentração de alumínio no quartzo esfumaçado fica em torno de 50 a 1000 ppm de átomos de Si (Rossman, 1994; Guzzo et al., 1997).



Figura 14. Peças de quartzo esfumaçado natural lapidados em diferentes graus de tonalidades (imagem do Google).

Os centros de alumínio ocorrem quando um íon de alumínio (Al^{3+}) ocupa posição substitucional ao silício (Si^{4+}); esta substituição é possível, pois os íons têm aproximadamente o mesmo raio; o Al^{3+} entra na estrutura cristalina do quartzo durante seu crescimento. Há a compensação de cargas elétricas através de íons monovalentes intersticiais ou por uma lacuna eletrônica. As cargas compensadoras são os íons de H^+ , Li^+ , Na^+ , e K^+ , que se localizam em interstícios da rede e/ou buracos associados aos íons de oxigênio. Podemos relacionar três centros de defeitos ao alumínio, são eles: $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$, $[\text{AlO}_4/\text{M}]^0$ e o $[\text{AlO}_4]^0$ (Al-buraco), como representado esquematicamente na Figura 15.

O centro relacionado ao H^+ , representado por $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$, mostrado na Figura 15(a), consiste de um próton intersticial ligado a um íon de oxigênio (isto é, uma molécula OH) adjacente ao alumínio substitucional. Excitando as vibrações dessas moléculas, com radiação infravermelha, estes centros podem ser detectados por espectroscopia de absorção no infravermelho. Na faixa de 3600 a 3000 cm^{-1} , ocorrem as vibrações de estiramento relacionadas às ligações OH. Especificamente na posição 3380 cm^{-1} ocorre a vibração

associada ao centro $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$. Este centro é geralmente encontrado em cristais de quartzo natural; nos cristais sintéticos só ocorrem após tratamentos térmicos, eletrodifusão ou exposição à radiação ionizante (Kats, 1962; Halliburton, 1985; Guzzo, 1992).

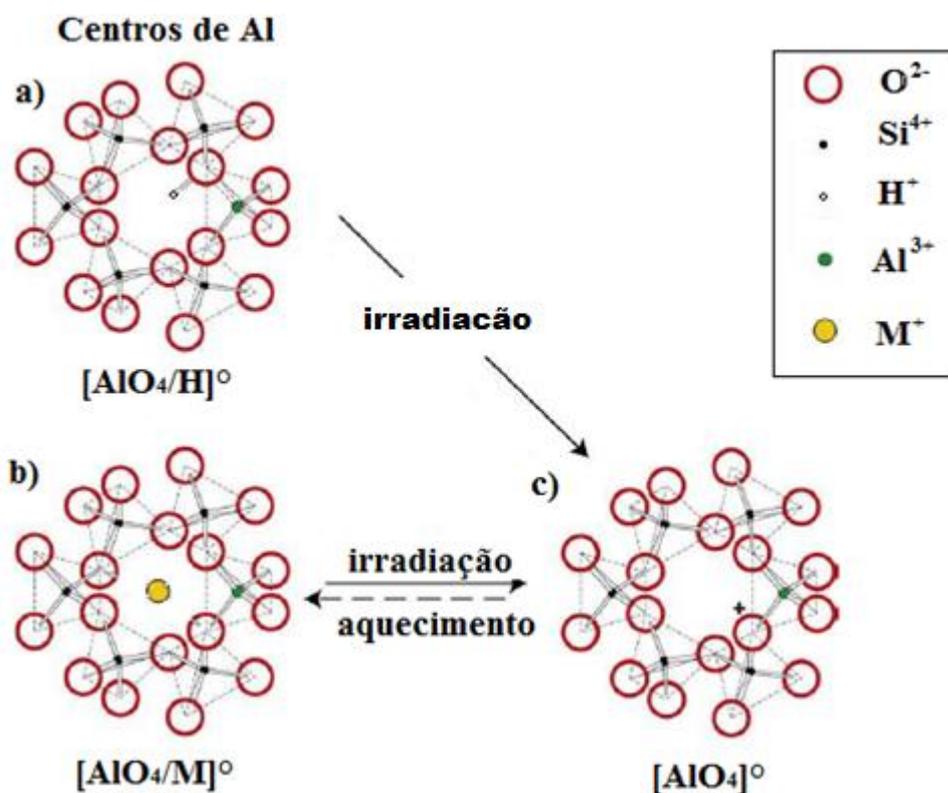


Figura 15. Centros de alumínio no quartzo (adaptado de Preusser et al., 2009).

Na Figura 15(b), nos centros representados por $[\text{AlO}_4/\text{M}]^0$, M^+ indica os íons de metais alcalinos, Li^+ , Na^+ ou K^+ . Estes centros consistem de um íon de alumínio com um íon alcalino intersticial adjacente. A formação destes centros não se dá por radiação ionizante. Para detectar este centro, que não apresenta banda de absorção característica no IV, é necessário uso de medidas de perda acústica ou dielétrica (Halliburton, 1985). Os centros $[\text{AlO}_4/\text{Li}]^0$ são mais prováveis de existir do que os centros $[\text{AlO}_4/\text{Na}]^0$ e $[\text{AlO}_4/\text{K}]^0$. A dominância dos centros $[\text{AlO}_4/\text{Li}]^0$ pode ser explicada pelo menor raio iônico do Li, que provoca menor deformação elástica na rede cristalina, possibilitando a maior mobilidade de íons através da rede, aumentando a probabilidade de formação deste centro. Esta hipótese foi confirmada experimentalmente através da relação entre as concentrações de Al, Li, Na e K e a densidade óptica causada pela radiação gama em cristais de quartzo natural (Guzzo, 1992; Guzzo et al., 1997).

O centro Al-buraco, representado por $[AlO_4]^0$, consiste de um buraco eletrônico armadilhado no orbital p não ligado de um íon de oxigênio, localizado nas proximidades do alumínio substitucional, como mostrado na Figura 15(c). A formação de buraco (isto é, remoção de elétron) deixa uma lacuna eletrônica no oxigênio. Então, o centro $[AlO_4]^0$ é um defeito paramagnético sendo detectado a -196 °C por RPE. A coloração esfumada do quartzo quando submetido à radiação ionizante é devido a este centro (O'Brien 1955; Halliburton, 1985). Desta forma, estes centros podem ser identificados, de maneira indireta, por espectroscopia UV-Vis. No espectro UV-Vis, este centro apresenta uma banda característica a aproximadamente 470 nm (Koumvakalis, 1980; Guzzo, 1992).

A radiação ionizante aumenta a mobilidade de cátions intersticiais na rede do quartzo (Halliburton, 1985). Entretanto, a influência da temperatura nesta mobilidade é significativamente diferente para os prótons e os íons alcalinos. A liberação dos íons Li^+ e Na^+ dos centros de alumínio é um processo de ativação térmica. Primeiramente, o buraco é armadilhado por um centro $[AlO_4/M]^0$ que forma um centro $[AlO_4/M]^+$. Depois, em um curto intervalo de tempo, o elétron retorna para recombinar com o buraco. Então, um ou dois eventos possíveis pode ocorrer, em função da temperatura. Se a temperatura é acima de -73 °C, o íon alcalino intersticial supera imediatamente a barreira térmica e difunde-se ao longo do eixo c criando um centro $[AlO_4]^0$, como mostra a Figura 15. Se a temperatura é abaixo de -73 °C, o íon metal alcalino não supera a barreira térmica e o centro $[AlO_4/M]^+$ permanece estável até o elétron retornar da recombinação com o buraco e reconstituir o centro $[AlO_4/M]^0$ (Halliburton, 1985). O íon alcalino mais representativo para o centro $[AlO_4/M]^+$ é o Li. Desta forma, os centros $[AlO_4]^0$ são formados principalmente pela dissociação dos centros $[AlO_4/Li]^0$. A formação do centro $[AlO_4]^0$ por radiação gama aumenta com o aumento da razão entre a concentração dos centros ($[AlO_4/Li]^0/[AlO_4/H]^0$). Este fato indica que há pouca contribuição do centro $[AlO_4/H]^0$ para formação dos centros $[AlO_4]^0$ (Guzzo et al., 1997).

Usualmente, íons de H^+ podem substituir íons alcalinos existentes nos centros de Al. À irradiação pode-se eliminar os centros $[AlO_4/H]^0$ e $[AlO_4/M]^0$ do quartzo, sendo em sua maioria substituídos por $[AlO_4]^0$. A proporção da formação dos centros $[AlO_4/H]^0$ e $[AlO_4]^0$ depende de outras variáveis, como a dose de radiação. O tratamento térmico do cristal a 300 °C dá mobilidade aos íons alcalinos, fazendo-os retornar para os centros de Al, restaurando o cristal para sua condição anterior a radiação (Preusser et al., 2009). A formação do centro $[AlO_4]^0$ ainda está associada a concentração do grupo OH. Em amostras com alta concentração de OH na banda larga, a formação dos centros $[AlO_4]^0$ é limitada porque o Al^{3+} é principalmente compensado por H^+ na condição de crescimento (Guzzo et al., 1997).

2.5.2 – Ametista

A ametista é a variedade violeta do quartzo. A sua coloração só é desenvolvida em quartzo com certo conteúdo de ferro. Entretanto, o ferro sozinho não é o responsável pela coloração violeta; a cor da ametista também está associada à radiação ionizante. A ametista pode se tornar esbranquiçada ao ser tratada termicamente e pode restaurar sua coloração ao ser irradiada, se o tratamento térmico não for excessivo. Quando a ametista sintética é irradiada em laboratório, a sua cor alcança o nível de saturação ao ser irradiada entre 20 e 60 kGy. Esta dose de radiação gama é relativamente baixa para um ambiente natural (Rossman, 1994). A Figura 16 apresenta a imagens de uma amostra coletada da Mina do Tião, de origem hidrotermal. A Figura 16(a) apresenta a amostra de quartzo hialino natural levemente violeta, que ao ser irradiada com 200 kGy obteve a coloração violeta típica da ametista, como mostra a Figura 16(b) (Drummond et al., 2010).



Figura 16. Quartzo hialino natural (com baixa matiz da ametista) (a) e irradiado com 200 kGy (b) (adaptado de Drummond et al., 2010).

Na ametista, três centros de Fe^{3+} foram identificados por espectroscopia RPE, são eles: $[\text{FeO}_4/\text{Li}]^0$, $[\text{FeO}_4/\text{H}]^0$ e $[\text{FeO}_4/\text{Na}]^0$. Analogamente aos centros de Al, a radiação move os íons M^+ da posição próxima ao Fe^{3+} , que são compensados por íons H^+ . A dinâmica destes centros podem ser melhor descritos que os centro de Al correspondentes, já que todos são centros paramagnéticos (Preusser et al., 2009).

A cor da ametista é instável à luz. Algumas ametistas de geodos do Brasil perderam sua coloração após três anos expostas diretamente a luz solar. A ametista que perdeu sua coloração pode ser restaurada por radiação gama, mas para cristais de muitas localidades o processo de irradiação também gera a coloração esfumada (centros de Al) que pode se sobrepor à coloração violeta. Em laboratório, a ametista perde sua coloração a temperaturas

maiores que 400 °C com a possível formação de quartzo nas variedades: citrino, esbranquiçado ou verde (Rossman, 1994).

Guzzo et al. (1997) observaram que amostras de quartzo coletadas dos depósitos de ametista do Estado do Rio Grande do Sul apresentam alta concentração de OH e H₂O. Como se sabe, as ocorrências de quartzo e ametista no Rio Grande do Sul estão relacionadas aos derrames basálticos da bacia do Paraná pertencente à Formação Serra Geral. A gênese dos cristais ocorre no interior de cavidades ou zonas vesiculares formando depósitos do tipo geodo em basalto, arredondados ou ovóides, de tamanhos diversos. Atualmente, a região do Médio Alto Uruguai no Rio Grande do Sul é a principal produtora de ametistas exportadas pelo Brasil.

Guzzo et al. (2009b) constataram que a concentração de ferro em relação à de alumínio é maior nos cristais de ametista. Contrariamente ao observado nos cristais esfumados e irradiados artificialmente, onde o grau de escurecimento diminui com a concentração de grupos OH e H₂O, a coloração violeta não é afetada pelas concentrações de OH e H₂O. Os espectros IV dos setores de crescimento da ametista analisada mostraram que a incorporação de defeitos OH e H₂O assim como a intensidade violeta, ocorrem, preferencialmente, nos setores de cor violeta mais acentuada, denominado setor z. Esse resultado, oposto ao relatado por outros autores, confirma que a partição das impurezas durante o crescimento do cristal é sensível ao ambiente onde o mesmo se desenvolve. Por sua vez, os setores r (setor de coloração violeta esbranquiçada) apresentaram maior intensidade das bandas atribuídas ao defeito [H₄O₄]⁰.

2.5.3 - Quartzo citrino

Citrino é a variedade de quartzo que varia de amarelado-laranja a marrom-alaranjado. Embora ocorra naturalmente, a maioria dos citrinos é produzido ao se tratar termicamente a ametista. Neste material tratado termicamente, o Fe³⁺ é a causa da cor. A discussão sobre o quartzo citrino é controversa, pois as cores amarelada, verde-amarelada e marrom-alaranjada são produzidas em quartzos por irradiação com ou sem subsequente tratamento térmico, e estas variedades também são variações da coloração do citrino (Rossman, 1994).

O citrino natural que contém ferro pode ocorrer junto a ametistas, comum em Minas Gerais, e como materiais bicolors na mina Anahí, Bolívia. Em cristais encontrados a céu

aberto podem ser observadas zonações de citrino, que outrora eram ametistas que perderam a coloração por exposição ao sol. Embora o Fe^{3+} substitucional esteja presente no quartzo citrino, evidenciado por RPE, análises de espectros UV-Vis indicaram que ele pouco influencia na causa da cor (Rossman, 1994).

Quando a ametista é tratada termicamente no intervalo entre 300 a 560 °C, esta perde a coloração violeta e talvez venha a ser amarelada, marrom-amarelada, marrom, verde ou esbranquiçada. Estas mudanças na coloração podem ser acompanhadas pela perda da banda a 545 nm e aumento da banda do quartzo verde a 741 nm no espectro UV-Vis. Foi proposto que a cor é causada por inclusões de ferro submicroscópicas, possivelmente Fe_2O_3 , que foram identificadas pela largura das linhas isotrópicas no RPE e sua dependência em função da temperatura (Lehmann, 1975)

A coloração citrino pode ocorrer em quartzo naturalmente irradiado, ou pode ser produzida por irradiação artificial do quartzo natural de certas localidades. Pode também ocorrer ao tratar termicamente quartzo esfumaçado natural, ou tratando termicamente o quartzo que adquiriu cor esfumaçada ao ser irradiado em laboratório. A origem desta coloração é intrinsicamente diferente daquela produzida ao tratar termicamente a ametista (Rossman, 1994).

CAPÍTULO III

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os procedimentos utilizados para caracterização dos centros de defeitos modificados por tratamentos térmicos e radiação gama, assim como as técnicas para caracterização da coloração do quartzo róseo-leitoso antes e após os respectivos tratamentos. Os quartzos utilizados são procedentes de dois pegmatitos da Província Pegmatítica da Borborema (PPB), e de três variedades: rósea, rósea-pálida e branco leitoso. Duas destas variedades foram caracterizadas inicialmente por difração de raios-X e tiveram as concentrações de impurezas determinadas por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado. Este capítulo está dividido nas seguintes partes: (i) descrição dos pegmatitos e coleta dos cristais; (ii) preparação das amostras; (iii) procedimentos para modificação da coloração; (iv) caracterização por técnicas espectroscópicas UV-Vis e IV; (v) análise de resíduo da dissolução do quartzo róseo.

3.1 - Descrição dos pegmatitos e coleta dos cristais

Os blocos de quartzo coletados para este estudo são procedentes de dois pegmatitos da PPB, quais sejam: Taboa (TB) e Alto do Feio (AF). O Pegmatito Taboa localiza-se a cerca de 16 km da sede do município de Carnaúba dos Dantas, estado do Rio Grande do Norte. O Pegmatito Alto do Feio está localizado no município de Pedra Lavrada, no estado da Paraíba. A Figura 17 mostra uma imagem de satélite com a localização dos dois pegmatitos, que distam aproximadamente 20 km entre si. A localização geológica destes pegmatitos é mostrada na Figura 6, juntamente com a localização de outros pegmatitos da PPB. Os blocos de quartzo foram coletados pela Prof.^a Dra. Sandra de Brito Barreto em viagens de campo realizadas em 2006, quando também foi realizado pela mesma o levantamento dos corpos pegmatíticos com o desenvolvimento de mapas esquemáticos e o controle do zoneamento interno e amostragem através de perfis transversais. A partir destes perfis elegeram-se os pontos de amostragem.

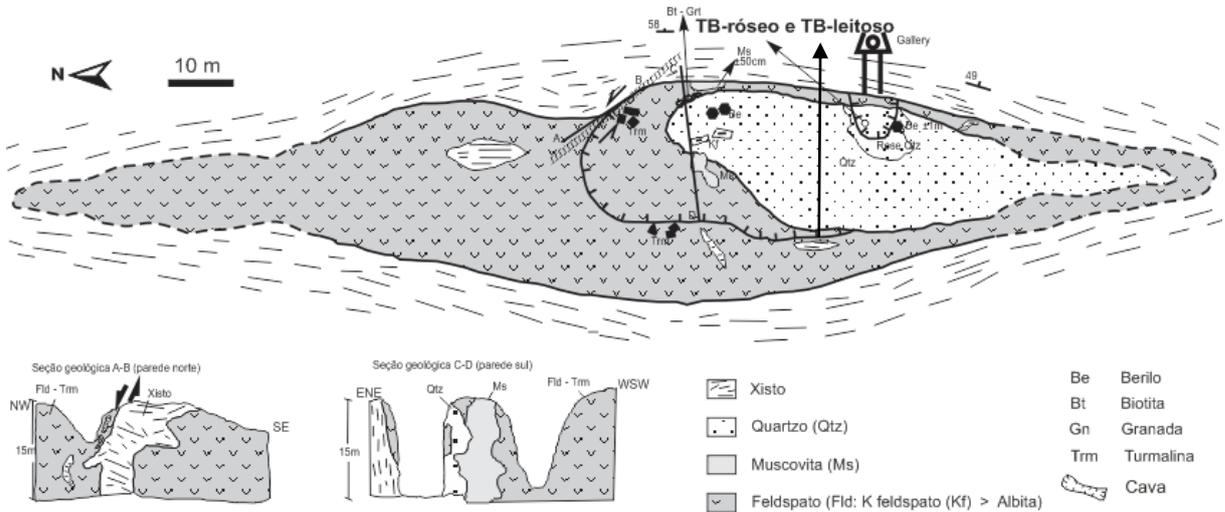


Figura 17. Localização dos municípios de Carnaúba dos Dantas (RN) (a); Pedra Lavrada (PB) (b); e dos pegmatitos Taboa (c) e Alto do Feio (d) (imagem obtida do Google Maps).

Como pode ser visto na Figura 18(a), Taboa é um pegmatito heterogêneo. Esta figura também mostra a localização dos pontos de amostragem. O Pegmatito Taboa tem um complexo zoneamento interno. Essencialmente, este pegmatito é constituído por um núcleo maciço de quartzo leitoso e róseo, com distribuição aleatória e passagem transicional entre as colorações (róseo e branco leitoso). Em função da distribuição e intensidade da coloração rósea, foi definido um ponto de coleta, tomado segundo um perfil transversal ao núcleo, no sentido E-W, de onde foram extraídos blocos de quartzo leitoso (desprovido de qualquer sinal de coloração rósea) e quartzo de coloração rósea, sob observação qualitativa “*in situ*”. A Figura 18(b) apresenta o local de coleta e exemplares de blocos róseo e leitoso coletados para este estudo.

O Pegmatito Alto do Feio localiza-se a cerca de 0,8 km a norte da sede do município de Pedra Lavrada, em direção a Picuí. Trata-se de um pegmatito heterogêneo complexo com zoneamento interno bem desenvolvido, identificando-se em nível de afloramento da época da amostragem uma estruturação interna com a individualização da zona intermediária, zona de blocos de feldspato e o núcleo de quartzo. A área aflorante, mapeada em Março de 2006, tinha forma de lente irregular alongada com aproximadamente 250 m de comprimento e 60 m de largura. Encontra-se encaixado no biotita-xisto Seridó e na extremidade NE observa-se o contato com rocha granítica. Nela pode-se identificar a predominância da zona de feldspato potássico (microclínio) e na parte central o núcleo de quartzo com variações da cor rósea até a ocorrência do quartzo leitoso. A variação da cor dentro do núcleo é, aparentemente, aleatória

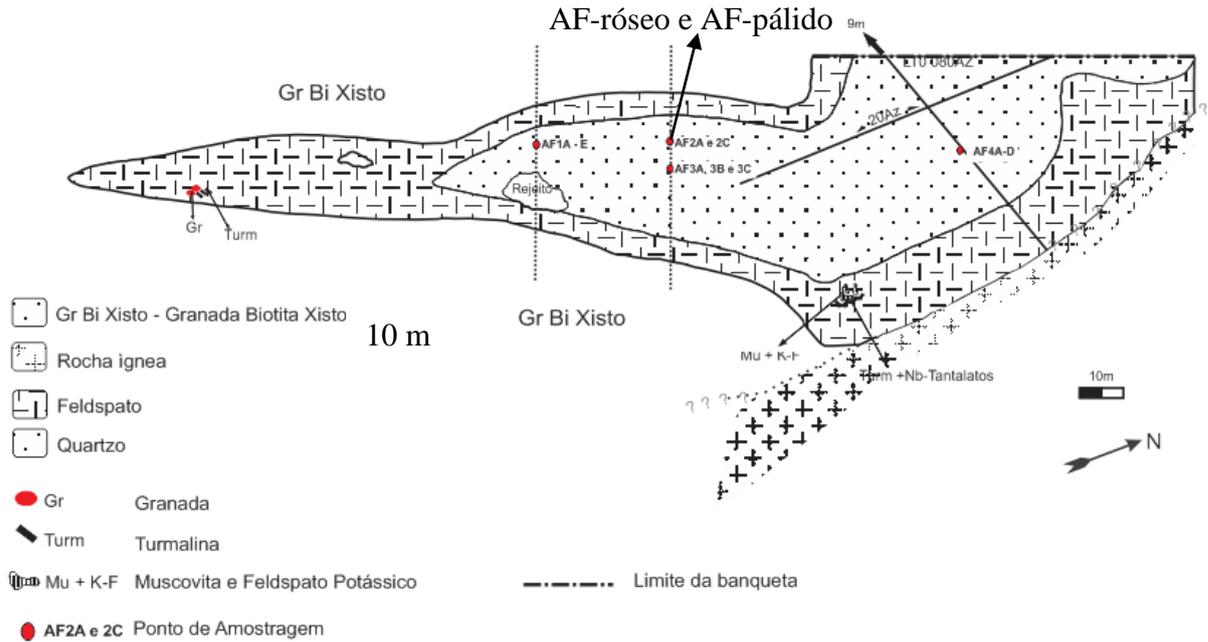
não havendo padrão ao longo dos perfis transversais na área aflorante. Ao longo da zona de feldspato ocorrem concentrações de turmalina negra em cristais prismáticos de até 15 a 20 cm de comprimento, às vezes de turmalina negra, granadas e também de micas. Na mineralogia deste corpo tem-se conhecimento da ocorrência de berilos azuis, alguns com qualidade gemológica, porém com cor azul pálida. A Figura 19(b) apresenta o local de coleta e exemplares de blocos róseo e róseo de coloração menos acentuada, aqui denominados róseo pálido, coletados para este estudo.



(a) Mapa geológico de detalhe do Pegmatito Taboa



(b) Detalhe do núcleo de quartzo e imagem dos blocos coletados
 Figura 18. Mapa geológico esquemático e detalhe do ponto de amostragem no núcleo de quartzo do Pegmatito Taboa.



(a) Mapa geológico de detalhe do Pegmatito Alto do Feio

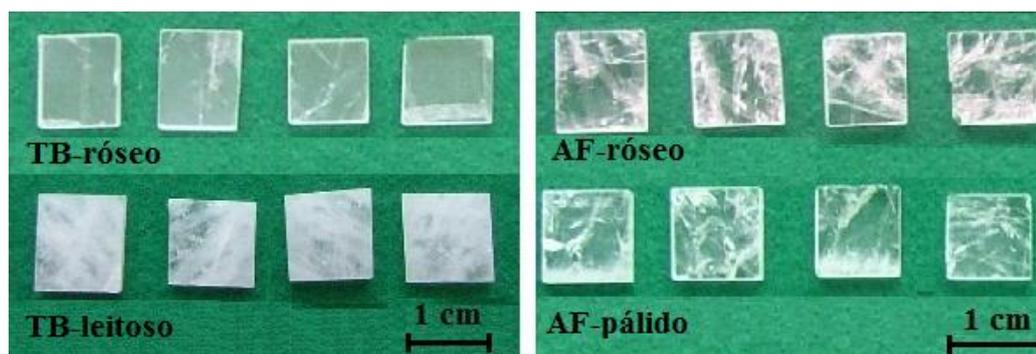


(b) Detalhe do núcleo de quartzo e imagem dos blocos coletados
 Figura 19. Mapa geológico esquemático e detalhe do ponto de amostragem no núcleo de quartzo do Pegmatito Alto do Feio.

3.2 - Preparação das amostras

Em laboratório procedeu-se a preparação das amostras para a etapa de caracterização. A partir dos blocos de coloração distinta, foram preparadas 20 amostras para cada um dos

quatro lotes estudados: TB-róseo, TB-leitoso, AF-róseo e AF-pálido, totalizando 80 amostras. As amostras foram cortadas na forma de paralelepípedos (placas) com aproximadamente 12 x 12 x 3 mm utilizando serra diamantada refrigerada a óleo. Logo depois, elas foram lapidadas manualmente utilizando Al_2O_3 com granulometria decrescente (75, 38, 20, 6 e 2 μm) sobre placa de vidro. As espessuras das amostras foram medidas com auxílio de paquímetro após a primeira etapa de lapidação e com micrômetro digital (0,001 mm) nas demais etapas. As amostras foram então polidas usando uma politriz com disco plano rotativo recoberto com tecido sintético utilizando uma suspensão de Al_2O_3 com granulometria de 1 μm . Após cada etapa de lapidação (após 6 μm) e polimento ótico foi realizada limpeza das amostras. A limpeza foi feita em banho de acetona em aparelho de ultrassom durante 15 minutos. A Figura 20 apresenta quatro amostras representativas para cada lote em estudo após etapa de polimento ótico.



(a) Taboa

(b) Alto do Feio

Figura 20. Amostras após lapidação e polimento ótico para os lotes de Taboa (TB) e Alto do Feio (AF).

3.3 - Cristalinidade e concentração de impurezas

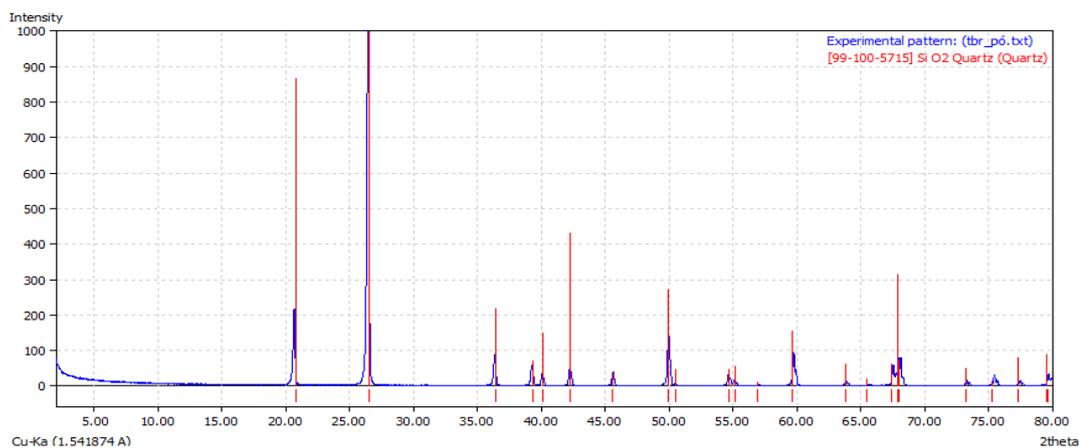
Os dois lotes do Pegmatito Taboa foram caracterizados quanto à cristalinidade por difração de raios-X (DRX) e quanto à concentração de impurezas por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), os quais serão descritos a seguir.

3.3.1 - Difração de raios-X

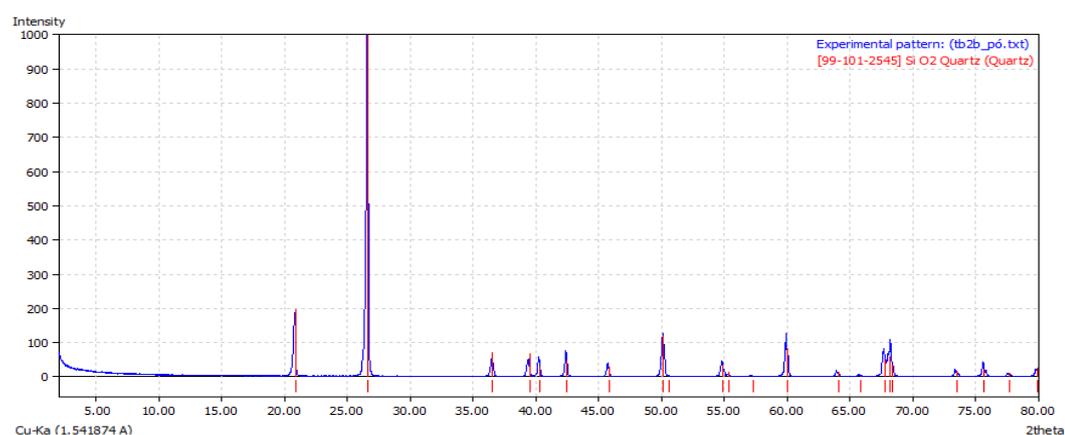
Quatro amostras (duas TB-róseo e duas TB-leitoso) foram utilizadas para determinar se os quartzos em estudo são quartzo monocristalinos ou policristalinos. Uma amostra de cada lote foi cominuída em almofariz e pistilo de ágata até ficar com granulometria passante em malha de 75 μm de abertura (200 mesh). Foram também utilizadas amostras em forma de placas após polimento ótico, como aquelas da Figura 20. Para tanto, a DRX foi efetuada no equipamento modelo Ultima da Rigaku, com uma varredura 2θ entre 5° e 80° , a um passo de $1\theta/\text{min}$, com radiação $\text{Cu-K}\alpha$, tensão de 40 kV e corrente de 20 mA. Os difratogramas relacionam a intensidade dos picos com o dobro do ângulo de difração (2θ). Os difratogramas foram indexados utilizando o aplicativo *Match!* provido com banco de dados *Crystallography Open Database* (COD).

Os difratogramas das amostras pulverizadas superpostos ao padrão de difração do quartzo estão presentes na Figura 21. Os difratogramas coincidem com todos os picos de difração característicos do quartzo, tanto para o lote TB-róseo, quanto para o TB-leitoso. Nenhuma outra fase é observada nestes difratogramas. Os picos de maior intensidade têm aproximadamente as mesmas proporções para os dois lotes. Sendo os picos do TB-róseo um pouco mais intensos que do TB-leitoso. Os dois lotes não apresentaram diferenças estruturais significativas que possam ser observadas por esta técnica nas condições empregadas.

As amostras em forma de placas apresentaram um único pico de difração, como mostram as Figuras 22(a) e 22(b). O difratograma da amostra TB-róseo apresenta o pico em menor valor 2θ em ângulo 2θ que o de TB-leitoso. Os dois difratogramas coincidem com um dos picos do difratograma típico do quartzo. Como pode ser observado na Figura 21(a), o pico que aparece a $40,5^\circ$ no difratograma do TB-róseo pulverizado é aproximadamente 25 vezes menor que o pico mais intenso (a $26,68^\circ$) da mesma amostra. No difratograma da amostra TB-leitoso, o pico aparece a aproximadamente $69,5^\circ$, um pouco deslocado em relação ao difratograma da amostra pulverizada onde o pico aparece a $68,5^\circ$. Este pico a $68,5^\circ$, na amostra pulverizada, é menor em aproximadamente 10 vezes que o pico de maior intensidade (a 27°). Isto significa que os picos das figuras 22(a) e (b) apresentam alta intensidade por ser o único plano em condição de difração.



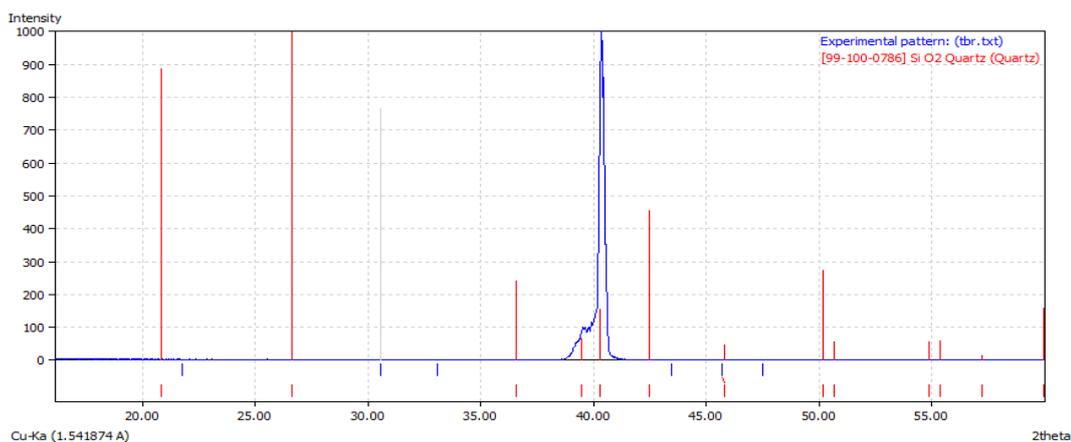
(a) TB-róseo



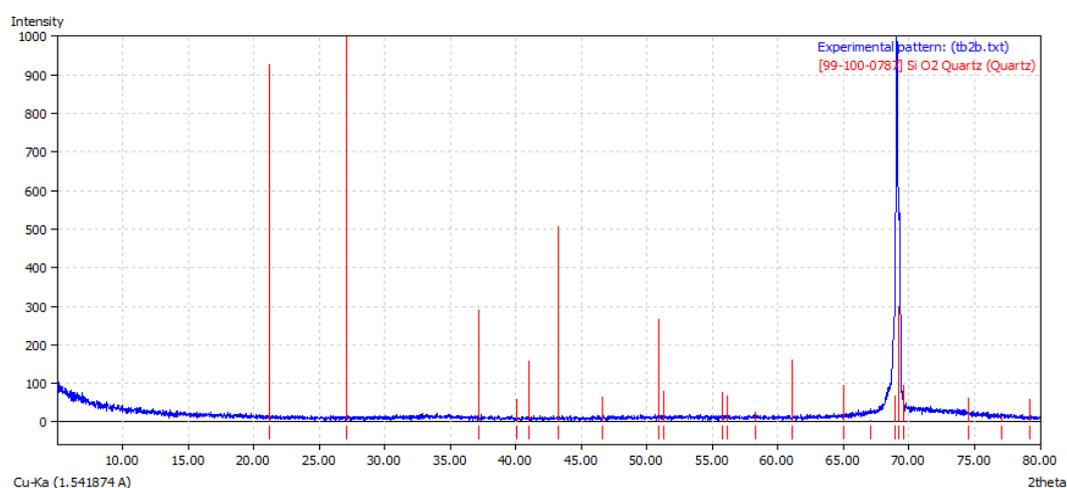
(b) TB-leitoso

Figura 21. Difratomogramas de raios-X do quartzo pulverizado do Pegmatito Taboa.

Os picos de maiores intensidades a 21° , 27° e 43° deveriam aparecer se as amostras fossem policristalinas, pois são muito mais intensos que os picos presentes nos difratogramas das amostras em forma de placa. Então, os difratogramas apresentados nas figuras 22(a) e (b) indicam que as amostras dos lotes de Taboa são de quartzos monocristalinos. Esta é uma constatação muito interessante, pois o quartzo róseo proveniente de pegmatito e desprovido de faces cristalinas tem sido apenas descrito como quartzo maciço sem ser caracterizado quanto ao grau de cristalinidade. Estes resultados não excluem a possibilidade desses quartzos apresentarem geminados que seguem a lei do Brasil ou de Dauphiné. Segundo Sunagawa (2005), esses geminados ocorrem, preferencialmente, nos quartzos crescidos a baixas temperaturas. Não foi realizada análise de DRX para os lotes de Alto do Feio, mas acreditamos que o quartzo deste pegmatito seja monocristalino pela similaridade com o quartzo de Taboa.



(a) TB-róseo placa.



(b) TB-leitoso placa.

Figura 22. Difratogramas de raios-X de placas de quartzo do Pegmatito Taboa.

3.3.2 - Concentração de impurezas

Para a determinação das concentrações de impurezas, fragmentos das duas variedades do Pegmatito Taboa (róseo e leitoso) foram cominuídos em almofariz de ágata. Alíquotas de 3 g foram encaminhadas ao Laboratório de Química dos Serviços Técnico-Científicos da Universidade de Barcelona, onde foram submetidas aos procedimentos de ataque ácido e abertura de amostra. Em seguida, as concentrações de Al, P, Ge, Fe, Ti, Cr, Ni, Li, Na, K, Rb, Mg, Ca, Sr e B foram determinadas por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) utilizando o espectrômetro ICP-MS 7500ce da Agilent Technologies. A Tabela 3 apresenta as concentrações dos elementos menores e traços, e seus respectivos limites de detecção. Para os estudos dos possíveis defeitos presentes na estrutura cristalina,

estes elementos são considerados impurezas. As impurezas dominantes são Al e Li e, em menor concentração, Ti, B e Ge. Tais elementos são comumente encontrados na estrutura cristalina do quartzo dos pegmatitos da PPB, na forma de impurezas substitucionais ou intersticiais (Beurlen et al., 2009). Não foi detectada a presença de P, Mg, Ca, B e Sr. O lote TB-róseo apresentou alta concentração de Cr, Fe e Ni, provavelmente associada à presença de inclusões sólidas; como será apresentado no item 4.3.

Tabela 3- Impurezas medidas por espectrometria ICP-MS em quartzos do Pegmatito Taboa.

variedade	Concentração de impurezas (N/10 ⁶ Si)										
	Al	Ti	Cr	Fe	Ni	Ge	Li	Na	K	Rb	B
limite de detecção	4,5	1,3	4,6	2,2	4,1	0,1	0,3	52,3	15,4	0,03	5,6
TB-róseo	600,4	20,5	1929,7	6873,5	773,8	1,6	376,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
TB-leitoso	400,5	3,6	n.d.	n.d.	2,7	n.d.	98,0	215,0	n.d.	0,06	n.d.

n.d.: não detectado, abaixo do limite de detecção

3.4 - Mudança de cor por irradiação e tratamento térmico

A modificação da coloração de cristais de quartzo por irradiação e tratamentos térmicos é comumente empregada tanto para finalidades gemológicas quanto para estudos de seus centros de defeito (Cohen e Makar, 1984; Guzzo et al., 1997; Balitsky et al., 1998; Goreva et al., 2001). Para o melhor entendimento da interação da radiação gama e tratamentos térmicos nos lotes de quartzo dos pegmatitos da PPB, duas frentes de estudo foram tomadas: (i) irradiação das amostras com diferentes doses; (ii) tratamentos térmicos em alta temperatura e subsequente irradiação. Para acompanhamento da variação na coloração, fotos das amostras foram tiradas após cada etapa de irradiação e tratamento térmico. Ao mesmo tempo, as espectroscopias UV-Vis e IV foram utilizadas para caracterizar os centros de defeitos associados às impurezas de Al e grupos OH passíveis de serem detectados por essas técnicas.

3.4.1 - Irradiação com diferentes doses

Para caracterizar o efeito da radiação ionizante sobre os centros de defeito do quartzo, dez amostras de cada lote foram submetidas a diferentes doses de radiação. As doses administradas foram: 0,5; 1; 2; 4; 8; 16; 32; 48; 64 e 96 kGy. A irradiação das amostras ocorreu em irradiador Gamma Cell com fonte de ⁶⁰Co, no Departamento de Energia Nuclear

(DEN) da UFPE, com taxa de dose de aproximadamente 6,26 kGy/h (Dezembro de 2010). Espectros UV-Vis e IV foram realizados antes e após a irradiação.

3.4.2 - Tratamento térmico e irradiação

A fim de avaliar o efeito do tratamento térmico combinado com altas doses de radiação, amostras dos quatro lotes foram tratadas termicamente com temperaturas de 500 e 1000 °C e irradiadas com doses de 50 e 100 kGy. À temperatura de 500 °C as amostras encontram-se na fase α (sistema trigonal; classe 32). Até atingir 1000° C, temperatura do segundo tratamento, o quartzo muda de fase duas vezes, da fase α para a β (573 °C) e da β para a tridimita (870 °C). A tridimita pertence ao sistema cristalino hexagonal e classe de simetria $\bar{6}/mmm$. Desta forma sua estrutura tem canais mais abertos que o quartzo- α , dando maior possibilidade de migração dos íons intersticiais para outros centros de defeitos. Além da mudança de fase, o tratamento térmico teve como intuito avaliar a resistência da coloração a altas temperaturas. Sabe-se que ao tratar termicamente o cristal a uma temperatura acima de 300 °C, os íons alcalinos retornam para os centros de Al, restaurando o cristal para seu estado de pré-irradiação (Preusser et al., 2009). O tratamento térmico foi realizado em forno tipo mufla, no DEN/UFPE. Para cada lote, duas amostras foram tratadas a 500 °C e outras duas a 1000 °C. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, com tempo de permanência de 3 h na temperatura desejada. Após este tempo o forno foi desligado e resfriado naturalmente até temperatura ambiente. Este resfriamento lento permite ao cristal voltar à fase α .

As irradiações das amostras ocorreram na mesma fonte e irradiador descritos no item anterior. Uma amostra de cada lote na condição natural foi irradiada: uma com 50 kGy e outra com 100 kGy. As amostras tratadas termicamente também foram irradiadas com essas doses. Para cada lote, obteve-se amostras (distintas) nas seguintes condições: 50 kGy; 100 kGy; 500 °C + 50 kGy; 500 °C + 100 kGy; 1000 °C + 50 kGy e 1000 °C + 100 kGy. Foram utilizadas 24 amostras, 6 de cada lote. Espectros UV-Vis e IV foram realizados antes e após o tratamento térmico e a irradiação.

3.5 - Caracterização espectroscópica

Os principais defeitos pontuais do quartzo estão relacionados ao conteúdo de elementos traços de Al, Li, Fe, Ti, grupos OH e vacâncias de oxigênio (Halliburton, 1985;

Guzzo, 1992). Alguns destes defeitos podem ser identificados e semi-quantificados usando as técnicas de espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) e no infravermelho (IV). A modificação da cor e na estrutura de defeitos de Al e grupos OH foram acompanhadas por estas técnicas. Neste trabalho, as intensidades dos centros $[AlO_4/H]^\circ$, Li-OH e grupos OH foram avaliadas através da espectroscopia no infravermelho, enquanto o centro $[AlO_4]^\circ$ foi avaliado através da espectroscopia UV-Vis.

3.5.1 - Espectroscopia UV-Vis

A espectroscopia UV-Vis está voltada para identificação de transições de elétrons entre níveis de energia mais externos. A absorção da radiação produz modificações na energia eletrônica das moléculas, através da passagem de elétrons de valência do estado fundamental para níveis de maior energia. Tais transições são geralmente responsáveis pelas cores nos minerais, produzidas quando a absorção ocorre em algumas regiões do espectro visível. Há vários tipos de transições eletrônicas que podem ser observadas na faixa espectral do UV-Vis e as mais importantes nos minerais são (Putnis, 1992):

- Transições de elétrons de uma camada de menor energia para uma de maior energia no mesmo átomo. Normalmente isto envolve elétrons nos orbitais *d* de íons como Cr^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} . Estas transições envolvem absorção do visível ao infravermelho próximo e são as principais causas de cor nos minerais.

- Transições em que um elétron de um orbital em um átomo é promovido para um orbital de maior energia de um átomo vizinho. Isto pode ocorrer de duas maneiras: (i) transferência de elétron de um ânion para um cátion; (ii) transferência de elétron de um cátion para um orbital de maior energia em um cátion vizinho. Bandas de absorção para estas transferências de cargas entre valências (IVCT) ocorrem principalmente na região do visível.

- De menor importância nos minerais são as transições de elétrons de um certo orbital da banda de valência para a banda de condução. Em silicatos, esta absorção ocorre em maiores energias, na região do ultravioleta.

Os espectros UV-Vis foram adquiridos, a temperatura ambiente, nas placas de quartzo na condição natural e após cada etapa de irradiação e tratamento térmico. Para isso, foi utilizado um espectrômetro UV-Vis de feixe duplo, modelo Lambda 35 da Perkin Elmer no DEN/UFPE com varredura de 120 nm/min, feixe de luz não polarizado e comprimento de

onda variando de 190 a 1100 nm. A abertura da fenda utilizada foi de 4 nm. Devido à quantidade de fraturas apresentadas pelas amostras, uma janela de 3 mm de diâmetro foi utilizada para evitar fissuras e inclusões.

O espectro UV-Vis relaciona a absorvância em função do comprimento de onda. Para os comprimentos de onda nas proximidades de 460 e 620 nm, a absorção está associada ao centro de defeito $[AlO_4]^\ominus$. A absorção observada em aproximadamente 200 nm é atribuída a transições eletrônicas entre os níveis de energia da banda de valência. Recentemente, foi observado que esta absorção se desloca para maiores comprimentos de onda com o aumento da dose acumulada (Souza et al., 2010). Então, as intensidades das bandas a 205 e 207 nm não foram calculadas em função das altas doses de radiação γ . Neste trabalho consideramos somente a banda a 460 nm. O coeficiente de absorção relativa da banda a 460 nm foi determinado pela equação de Beer Lambert (Putnis, 1992), ou seja:

$$\alpha = \frac{A - A_0}{t} \quad (3)$$

onde, α é o coeficiente de absorção (cm^{-1}), A é a absorvância medida, A_0 é a absorvância a 460 nm no espectro na condição natural e t é a espessura da amostra (cm). O coeficiente da amostra na condição natural foi calculado por A_0 sobre t . A posição de leitura da absorvância está representada na Figura 23.

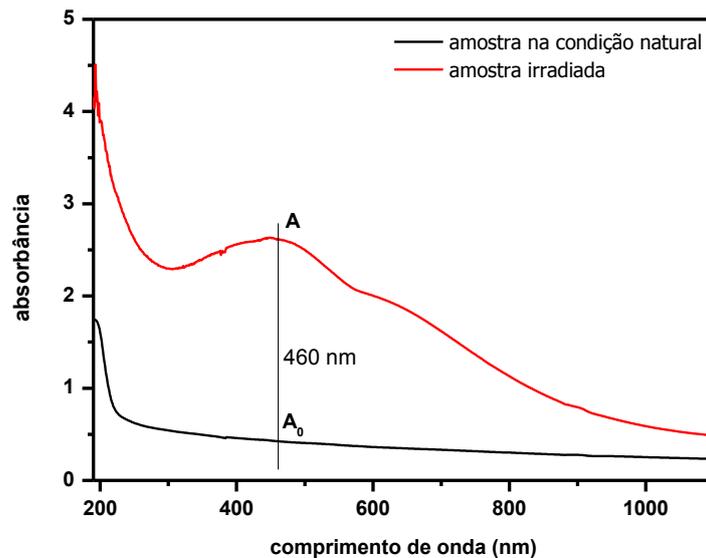


Figura 23. Espectros UV-Vis característicos de quartzo na condição natural e irradiada.

3.5.2 - Espectroscopia IV

A espectroscopia vibracional no IV é o método mais utilizado para identificar e semi-quantificar os defeitos OH em minerais (Aines e Rossman, 1984). A espectroscopia de absorção no IV consiste na absorção de radiação na faixa do infravermelho (entre o visível e as microondas no espectro eletromagnético), ou seja, da conversão de energia IV em vibração molecular. Os compostos químicos que estão envolvidos na absorção da radiação IV vibram com determinada frequência (vibração molecular) e quando a vibração molecular entra em ressonância com a radiação de IV incidente, há uma absorção máxima de energia (ou uma transmitância mínima). Desta forma quando um material é submetido a uma faixa de energia IV, algumas regiões destas faixas são absorvidas. Tais regiões são chamadas de bandas de absorção. Portanto, os níveis vibracionais IV de um composto químico podem ser identificados e quantificados pelas bandas de absorção que ocorrem no espectro (Putnis, 1992).

A espectroscopia no IV médio (4000 a 2500 cm^{-1}) foi usada para caracterizar os defeitos $[\text{AlO}_4/\text{H}]^\circ$, Li-OH e grupos OH em cada amostra antes e após as irradiações e tratamentos térmicos. Os espectro IV foram adquiridos no espectrômetro Spectrum 400 Perkin Elmer do Departamento de Engenharia Química da UFPE. Foi realizada uma leitura de branco (*background*) a cada cinco leituras e os espectros foram obtidos após 16 varreduras entre 8000 e 650 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} , a temperatura ambiente. Assim como nos espectros UV-Vis, uma janela com diâmetro de 3 mm , foi utilizada para delimitar o feixe de luz IV e garantir que os espectros fossem obtidos nas regiões de maior transparência da amostra.

A partir desses espectros foram identificadas as bandas de absorção relacionadas aos defeitos $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$, Li-OH e $[\text{H}_4\text{O}_4]^\circ$. Os centros de defeito $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$, Li-OH e $[\text{H}_4\text{O}_4]^\circ$ estão indicados na Figura 24. As bandas foram avaliadas utilizando a técnica da densidade da linha de base (Zichy, 1972). Este é um dos métodos mais utilizados para obtenção de uma absorção (ou transmissão) proporcional à concentração dos componentes analisados. Este método consiste em traçar uma tangente a dois pontos de transmitância máxima. Em seguida, traça-se uma linha perpendicular ao número de onda (cm^{-1}) que coincide com a mínima transmitância que caracteriza a banda (T_a); assim como apresentado na Figura 24. A transmitância na intersecção entre as duas linhas anteriormente descritas é denominada transmitância de base (T_b). Assim, o coeficiente de absorção de cada banda é calculado através da equação de Beer Lambert, ou seja:

$$\alpha = \frac{1}{t} \log\left(\frac{T_b}{T_a}\right) \quad (4)$$

onde α é o coeficiente de absorção (cm^{-1}), t é a espessura da amostra (cm), T_b a transmitância da linha de base da banda de absorção e T_a a transmitância na extremidade da banda.

A quantificação de água ($\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$) estrutural pode ser feita pela integração da banda larga presente no espectro IV (Paterson 1982; Guzzo, 1992; Guzzo et al., 1997). Esta quantificação também pode ser estimada através do cálculo da intensidade de absorção em 3500 cm^{-1} . A absorção em 3500 cm^{-1} é uma absorbância que representa a absorbância da banda larga, em uma posição que, à princípio, não tem influência de bandas estreitas. Esta absorção foi calculada utilizando o valor da transmitância de base a 3800 cm^{-1} e a de absorção a 3500 cm^{-1} , coletadas no próprio espectro IV. Nos espectros da Figura 24, observa-se pequenas bandas de absorção a 3725 , 3700 e 3624 cm^{-1} ocasionadas pelo excesso de correção de $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ efetuado pelo equipamento. Estas bandas não aparecem nos espectros que foram realizados sem a ativação do fator de correção $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$. As bandas de absorção a 3300 e 3200 cm^{-1} são atribuídas aos harmônicos das vibrações Si-O (Kats, 1962).

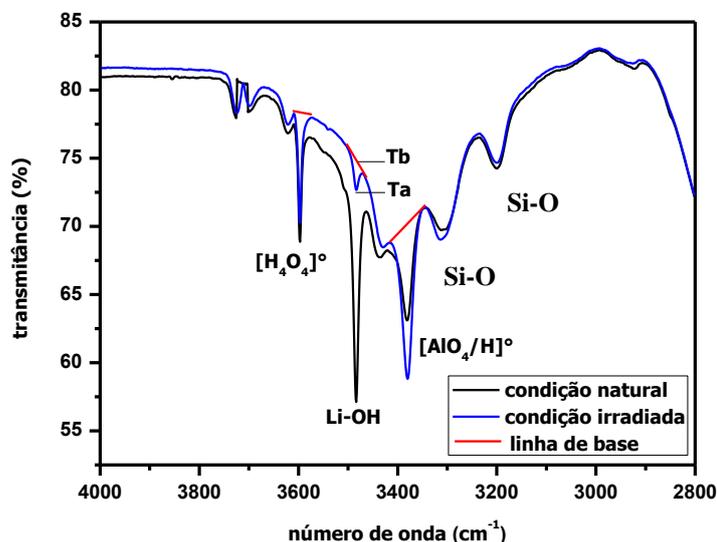


Figura 24. Espectros IV característicos e representação da linha de base para a estimativa da intensidade de absorção das bandas estreitas.

3.6 - Caracterização do resíduo da dissolução do quartzo róseo

Com o objetivo de investigar a presença de fibras ou outras fases nos quartzos estudados, foi realizado um ataque químico prolongado nas variedades rósea e leitosa do

Pegmatito Taboa. Para isto, aproximadamente 16 gramas de cada quartzo foi cominuído com almofariz e pistilo de ágata a uma granulometria entre 1 e 5 mm. As amostras foram imersas em uma solução de 20% de HCl durante 30 min, para a retirada de qualquer impureza na superfície das partículas.

Na seqüência, as amostras foram colocadas em becker de teflon em uma solução de 40% de ácido fluorídrico (HF). Os beckers foram mantidos sobre uma chapa aquecedora a temperatura média de 70 °C, durante 8 horas por dia. As amostras foram averiguadas periodicamente de modo que o nível do ácido permanecesse constante. O ataque químico teve duração de 6 dias (48 horas) com a chapa aquecedora ligada. Após este período as amostras permaneceram aquecidas até a completa evaporação do ácido. As amostras foram então lavadas em uma solução de 3:1 de ácido fluorídrico (HF) e ácido nítrico (HNO₃) por três vezes, com posterior lavagem em água destilada por cinco vezes. Este procedimento foi realizado para três pares de amostras. O procedimento de digestão e limpeza do resíduo foi semelhante àquele realizado por Goreva et al. (2001).

O lote de TB-róseo apresentou um resíduo da dissolução, como pode ser visto na Figura 25. A Figura 25(a) mostra a imagem do resíduo úmido, após limpeza, e a 25(b) do resíduo seco. A massa do resíduo foi de aproximadamente 6,0 mg, 0,4% da massa inicial da amostra. Este resíduo apresenta coloração rósea de mesma matiz da amostra antes da dissolução. O lote de TB-leitoso não apresentou resíduo após ataque químico.



(a) Úmido

(b) Seco

Figura 25. Imagens do resíduo da dissolução do quartzo róseo de Taboa.

O resíduo da dissolução do TB-róseo foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para tanto, foi utilizado o equipamento Philips FEI Quanta 200F, no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), equipado com detectores de elétrons

secundários (SE), elétrons retro-espalhados (BS) e espectrômetro de dispersão de energia (EDS). A análise por MEV/EDS foi realizada a baixo vácuo por elétrons retro-espalhados e a amostra foi colocada sobre uma fita de carbono para a leitura. Para a análise por MEV/SE a amostra foi recoberta com filme de ouro.

Outra tentativa de caracterizar a origem da cor do quartzo róseo foi realizar um tratamento térmico em ambiente redutor. Aproximadamente 2 g de quartzo dos lotes TB-róseo e TB-leitoso foram preparados com granulometria entre 1 e 5 mm. As amostras foram aquecidas a uma temperatura de 800 °C. O aquecimento do forno foi realizado mediante duas rampas. A primeira da temperatura ambiente a 500 °C a 10 °C/min, com permanência de 1 min a 500 °C. A segunda rampa foi de 5 °C/min, de 500 a 800 °C. A 300 °C o gás N₂ foi introduzido no forno a uma taxa entre 1 e 2 l/min. As amostras permaneceram 4 h a temperatura de 800 °C. Após este tempo, o forno foi desligado e as amostras foram retiradas à temperatura ambiente. A amostra TB-leitoso não obteve mudança em sua coloração. A amostra TB-rósea perdeu sua coloração tornando-se esbranquiçada.

CAPÍTULO IV

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados obtidos por espectroscopia UV-Vis e IV para avaliar a mudança da coloração das amostras e dos defeitos pontuais por diferentes doses de radiação e tratamentos térmicos; como também a comparação dos seus efeitos em relação à variedade e ocorrência do quartzo. Primeiramente são apresentados os resultados referentes às amostras de quartzo que foram submetidas a diferentes doses de radiação e depois dos cristais tratados termicamente e posteriormente irradiados. Também é apresentado o resultado da caracterização do resíduo da dissolução do quartzo TB-róseo.

4.1 – Irradiação com doses progressivas

4.1.1 – Modificação da coloração

As amostras irradiadas com diferentes doses de radiação gama são apresentadas na Figura 26. Podemos observar que após a irradiação as amostras adquiriram uma coloração esfumada que vai se intensificando à medida que a dose aumenta. Para todos os cristais, a cor esfumada começou a ficar mais evidente a partir da dose de 4 kGy. As amostras do lote TB-leitoso apresentaram um menor grau de escurecimento, com fraturas que podem ser vistas até com a dose de 64 kGy, ficando totalmente escura com a dose de 96 kGy. As amostras dos lotes TB-róseo e AF-róseo apresentaram o mesmo grau de escurecimento com a dose. A cor esfumada nos lotes TB-róseo e AF-róseo é um pouco mais forte do que no lote AF-pálido.

A Figura 27 apresenta alguns espectros UV-Vis dos pegmatitos Taboa e Alto do Feio antes e depois da irradiação. Nas amostras na condição natural notamos que há maior absorvância para o espectro do lote TB-leitoso do que o do TB-róseo. A alta quantidade de fraturas do lote TB-leitoso influi na maior absorvância dos espectros, que pode ser bem observado na amostra que foi irradiada com 4 kGy onde, mesmo sem apresentar bandas características, sua absorvância é alta. Notamos também que há um aumento da absorvância

para os comprimentos de onda abaixo de 290 nm para as duas variedades. Este aumento é atribuído a transições eletrônicas entre os níveis de energia da banda de valência (Putnis, 1992).

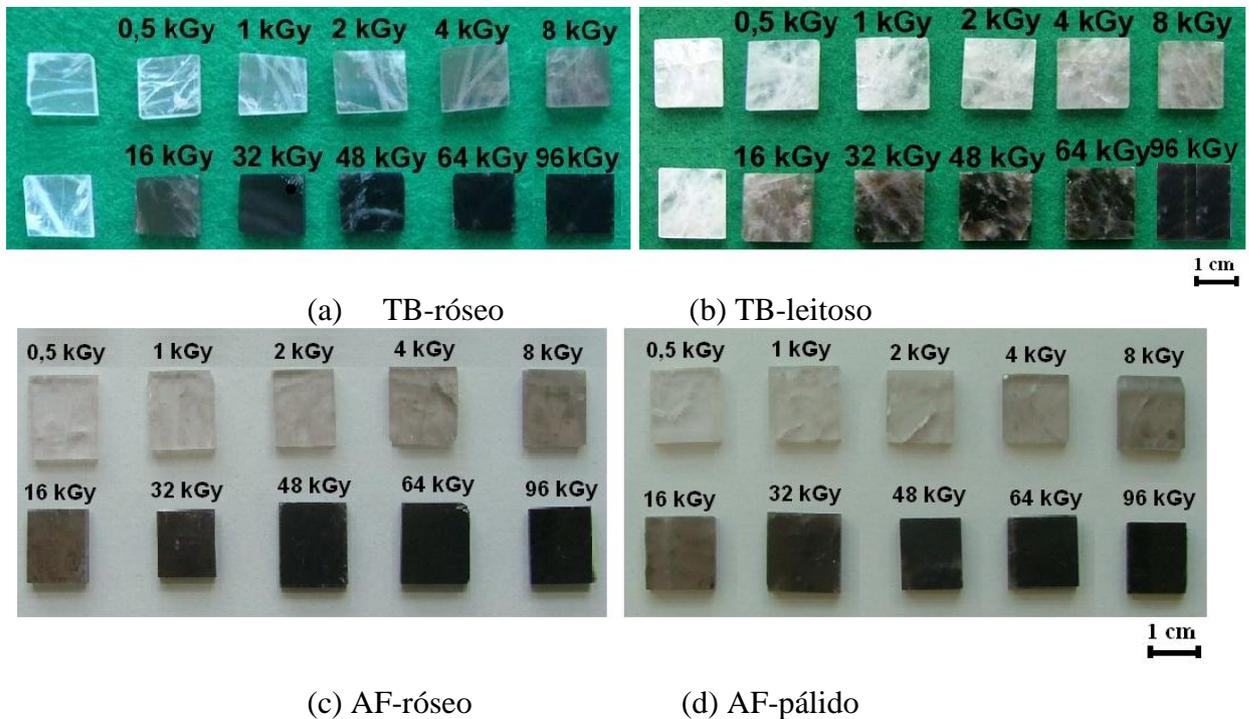


Figura 26. Amostras com diferentes doses de radiação gama (^{60}Co).

Nos espectros das amostras irradiadas notamos o aparecimento das bandas de absorção a 460 e 620 nm, associadas ao defeito paramagnético $[\text{AlO}_4]^0$. No lote TB-leitoso, esta banda aparece a partir da dose de 8 kGy, enquanto que no TB-róseo, observamos sua formação já a partir de 2 kGy. Para o quartzo dos lotes de Alto do Feio também não se nota bandas de absorção na faixa do visível quando eles se encontram em seu estado natural. As amostras ao serem irradiadas apresentam as bandas características do centro $[\text{AlO}_4]^0$. Estas bandas se intensificam para os 4 lotes à medida que a dose aumenta.

Para o lote TB-róseo o aumento da banda de absorção a 460 nm se dá de forma menos intensa para as doses inferiores a 48 kGy. A banda de absorção pouco aumenta entre as doses de 32 e 48 kGy para as amostras do lote TB-róseo. Para as amostras de Alto do Feio a diferença das absorbâncias a 460 nm entre as doses de 32 e 48 kGy é bem maior que para estas mesmas condições nas amostras de Taboa. Já a diferença das absorbâncias a 460 nm entre as amostras irradiadas com 48 e 96 kGy é maior para o lote TB-róseo que para as amostras de Alto do Feio. O espectro do lote TB-róseo saturou o limite de detecção do

equipamento ao ser irradiado com 96 kGy, pois sua absorvância a 460 nm atingiu o valor de 4 (apenas 0,0001% de transmitância do feixe UV-Vis).

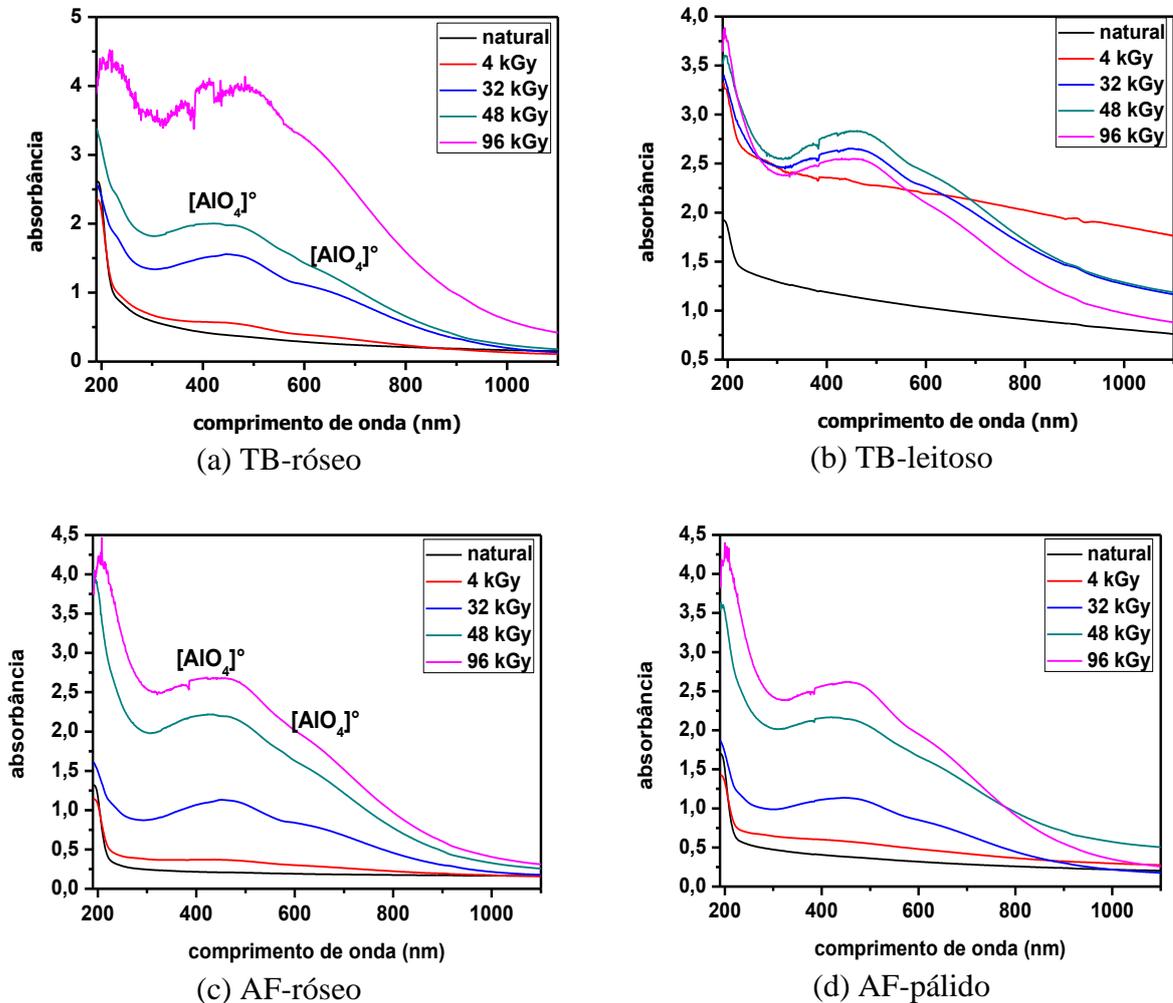


Figura 27. Espectros UV-Vis do quartzo dos pegmatitos Taboa e Alto do Feio antes e depois da irradiação com diferentes doses.

Na Figura 28 apresentamos alguns espectros UV-Vis obtidos após a subtração do sinal da condição natural daqueles da condição irradiada. Nesses espectros temos uma melhor visualização da banda a 460 nm. Pode ser visto uma diferença entre os espectros dos lotes TB-róseo e TB-leitoso para as amostras irradiadas com 48 kGy. No caso do quartzo TB-leitoso, a absorção aumenta para comprimentos de onda inferiores a 290 nm, enquanto que no quartzo róseo observa-se o contrário. É provável que a absorção devido às transições eletrônicas na camada de valência (IVCT) (Putnis, 1992) não tenha sido completamente subtraída das amostras de quartzo leitoso. Esse comportamento provavelmente se deve à alta densidade de fraturas no quartzo leitoso que eleva o nível de absorvância no espectro. No caso do quartzo

de Alto do Feio os espectros UV-Vis subtraídos são semelhantes aos do lote TB-róseo, aumentando progressivamente com as doses, mas com menores absorbâncias. Já na região inferior a 290 nm há um aumento da absorbância para as doses de 48 e 96 kGy, mas que tende a diminuir na região inferior a 220 nm. Para as doses inferiores a 32 kGy o comportamento dos espectros abaixo de 290 nm é semelhante aos do lote TB-róseo.

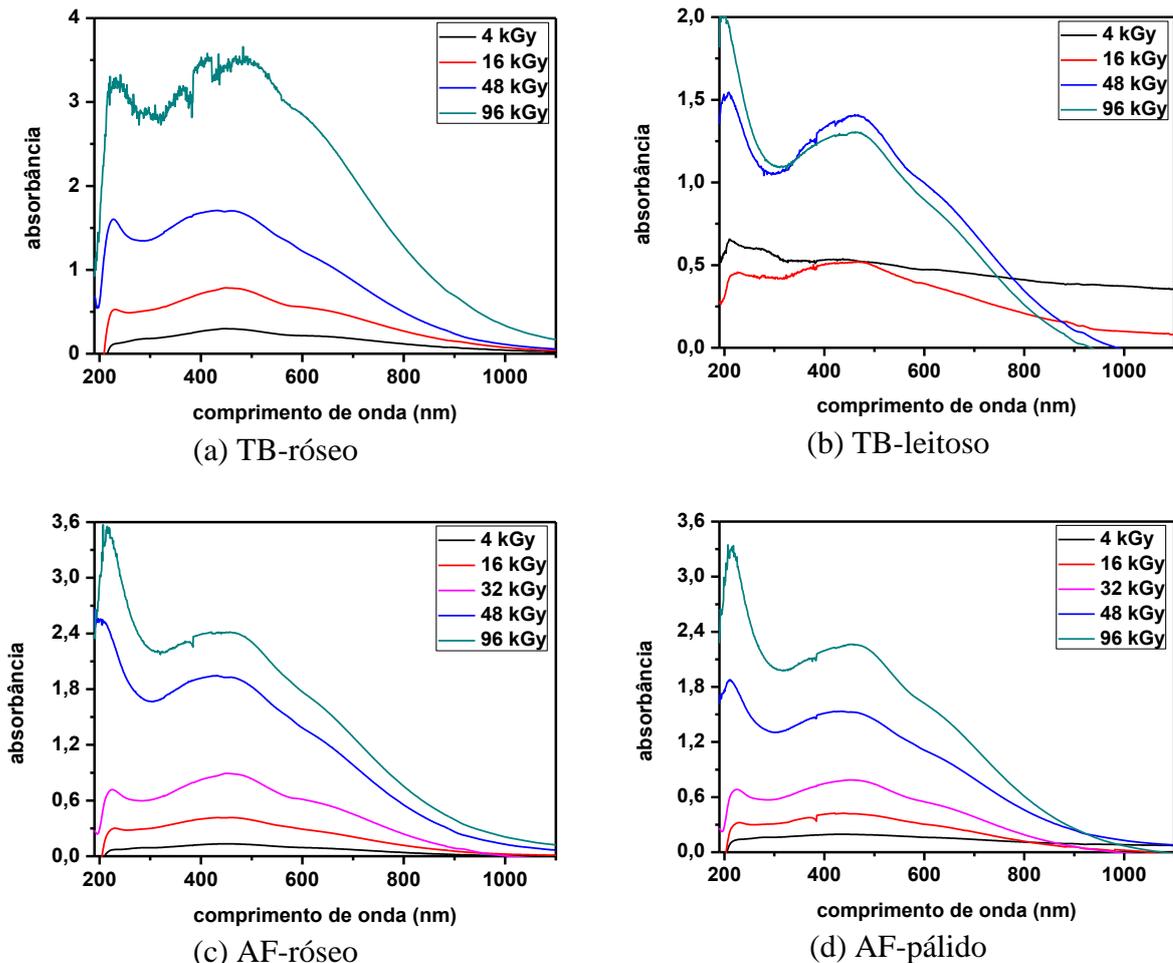


Figura 28. Espectros UV-Vis das amostras irradiadas dos pegmatitos Taboa e Alto do Feio após subtração dos respectivos sinais da condição natural.

A Figura 29 mostra o coeficiente de absorção da banda a 460 nm relacionado ao defeito $[AlO_4]^0$ em função da dose de radiação gama. Na Figura 29(a) observamos que no lote TB-róseo, o coeficiente de absorção aumenta à medida que se aumenta a dose de radiação. A banda associada a este defeito é observada para as doses a partir de 2 kGy. Neste lote o coeficiente de absorção tem maior aumento entre as doses de 64 e 96 kGy. Os coeficientes de absorção do quartzo TB-róseo eles variam de 0 a 13 cm^{-1} . Os valores dos coeficientes crescem

conforme o aumento das doses de radiação, com exceção do quartzo TB-leitoso a 64 kGy, onde se nota que o coeficiente praticamente não variou em relação à dose anterior. O quartzo dos lotes de Alto do Feio apresentaram comportamento semelhante, como pode ser visto na Figura 29(b). Como para as amostras de Taboa, o coeficiente aumenta com a dose de radiação, mas com maior intensidade entre as doses de 32 e 64 kGy. Os coeficientes de absorção variam de 0 a 9 cm^{-1} . Observa-se uma tendência de saturação das bandas de absorção a partir de 64 kGy. É possível que parte desta saturação também esteja relacionada com a maior quantidade de fraturas nas amostras que foram irradiadas com 96 kGy.

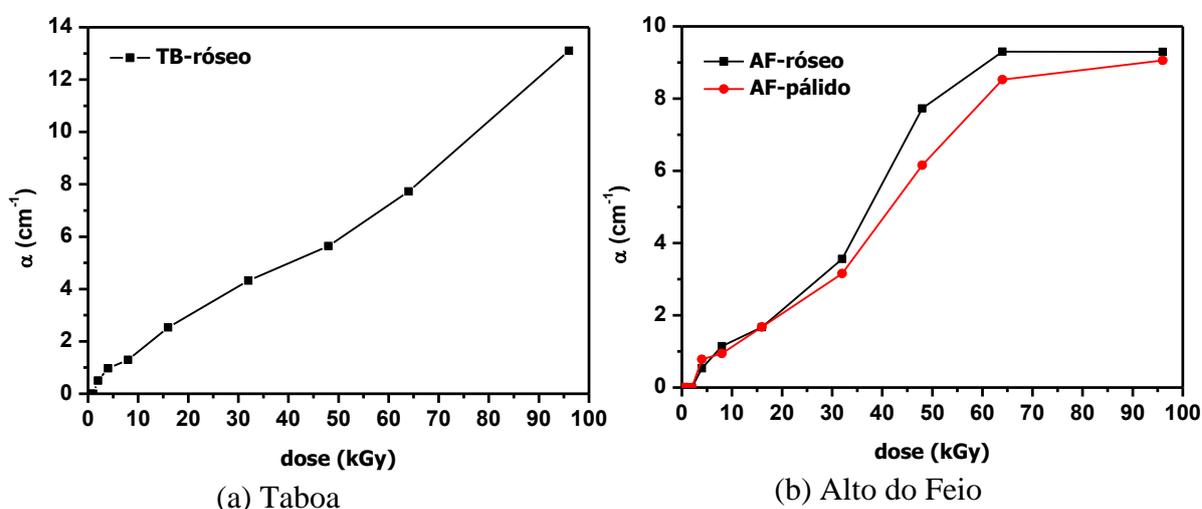


Figura 29. Coeficientes de absorção do defeito $[\text{AlO}_4]^0$ em função da dose de radiação para os pegmatitos Taboa e Alto do Feio.

4.1.2 – Análise dos centros de defeitos

Na Figura 30 apresentamos os espectros IV de algumas amostras de quartzo nas condições natural e irradiada com diferentes doses. Como pode ser visto na Figura 30(a), notamos que os espectros tanto na condição natural quanto na condição irradiada do lote TB-róseo são diferentes dos demais lotes. Eles apresentam várias bandas de absorção superpostas a uma banda larga causada por vibrações de estiramento da água e dos radicais OH (Aines e Rossman, 1984; Guzzo, 1992). Podemos destacar cinco bandas principais, quais sejam: $[\text{H}_4\text{O}_4]^0$, $[\text{Li-OH}]$, $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$ e Si-O (duas).

A 3595 cm^{-1} observamos a banda relacionada ao centro $[\text{H}_4\text{O}_4]^0$ formado pela substituição do íon Si^{4+} por quatro prótons H^+ (Nuttall e Weil, 1980, Lipson e Kahan, 1985). Esta banda aparece com a mesma intensidade em todos os espectros, tanto na condição natural

quanto na condição irradiada. Este defeito também é conhecido como *as-grown* OH e é comum nos cristais de quartzo sintético de qualidade inferior. A 3483 cm^{-1} ocorre a banda de absorção relacionada às vibrações dos radicais OH com íons Li^+ na vizinhança, caracterizando os centros $[\text{Li-OH}]$ (Kats, 1962; Guzzo, 1992). Nota-se que a banda associada ao defeito $[\text{Li-OH}]$ nas amostras na condição natural é mais intensa do que nas amostras irradiadas. Percebe-se também que à medida que a dose de radiação aumenta há uma diminuição na intensidade dessa banda. Este efeito está provavelmente relacionado com a migração dos íons Li^+ das posições originais causada pela radiação ionizante. Ainda na Figura 30, podemos observar outra banda de absorção a 3380 cm^{-1} que é atribuída ao defeito $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$ (Kats, 1962; Guzzo, 1992).

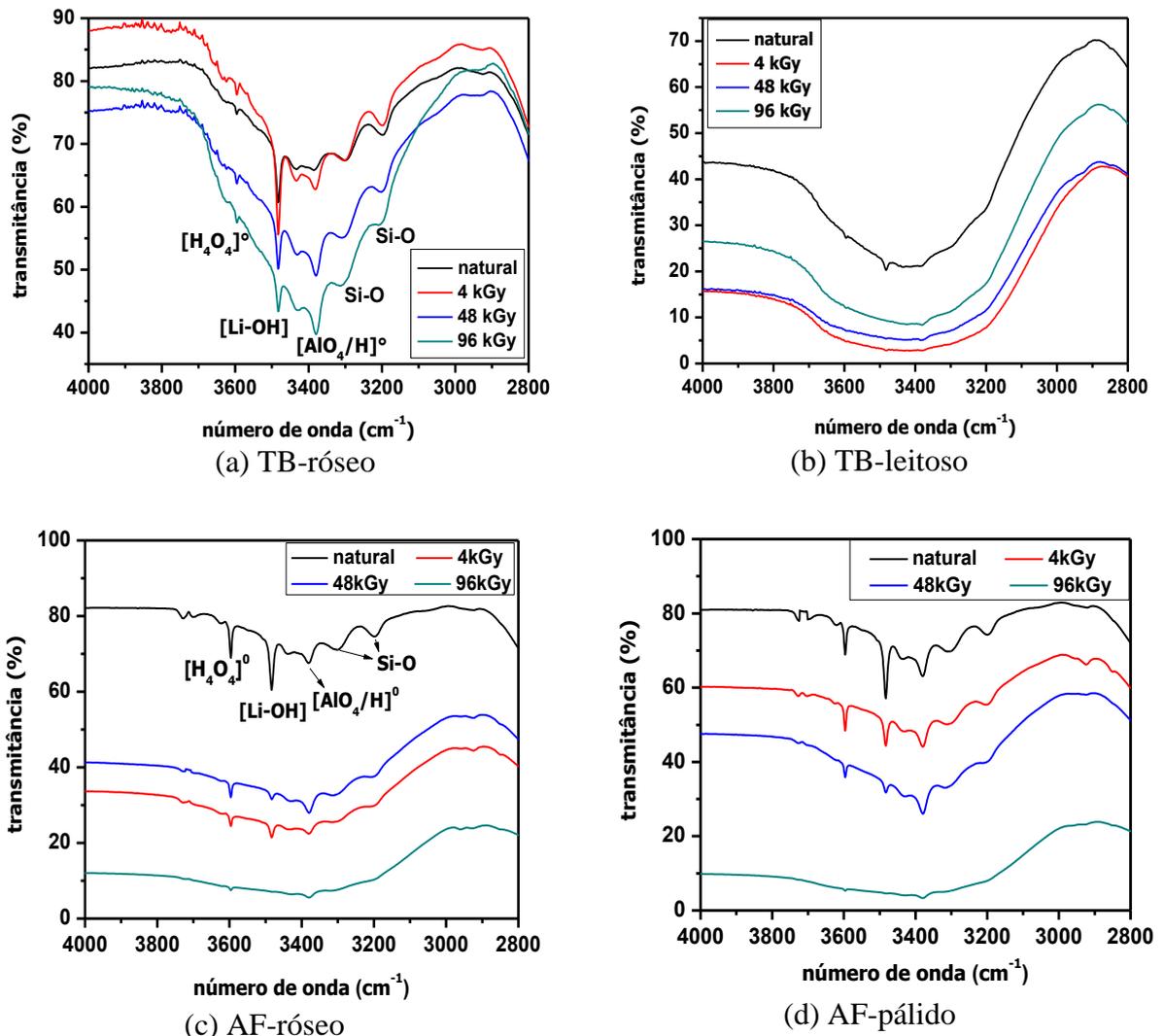


Figura 30. Espectros IV de quartzo dos pegmatitos Taboa e Alto do Feio antes e depois de serem irradiados.

Nos espectros IV do lote TB-róseo apresentado na Figura 30(a) percebemos que, nas amostras irradiadas, à medida que se aumenta a dose, a intensidade da banda relacionada ao defeito [Li-OH] diminui enquanto que a banda $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$ aumenta. O aumento da banda $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$ deve-se à dissociação dos centros $[\text{AlO}_4/\text{Li}]^0$, conforme proposto anteriormente (Guzzo et al., 1997). Ainda na Figura 30(a), observam-se as bandas de absorção a 3300 e 3200 cm^{-1} que são atribuídas às vibrações das ligações Si-O (Kats, 1962). Estas bandas, que aparecem nas amostras do quartzo TB-róseo nas condições natural e irradiada, são típicas de todas as variedades de quartzo. A Figura 30(b) mostra alguns espectros IV de quartzo TB-leitoso antes e depois de serem irradiados. Para ambas as condições, notamos a presença de uma grande banda larga sem o claro aparecimento das bandas estreitas. Isso provavelmente deve ter ocorrido devido à pequena transparência das amostras causada pela grande quantidade de fraturas e inclusões, observadas neste lote. Mesmo as bandas relacionadas às vibrações Si-O a 3300 e 3200 cm^{-1} não são observadas.

Nas figuras 30(c) e 30(d) são apresentados os espectros IV de amostras dos lotes AF-róseo e AF-pálido nas condições natural e irradiada. Notamos que os espectros IV do lote AF-róseo é semelhante aos espectros de AF-pálido. Da mesma forma que o Pegmatito Taboa, nas amostras irradiadas de Alto do Feio é possível notar que à medida que se aumenta a dose, a intensidade da banda relacionada ao defeito [Li-OH] diminui enquanto que a banda $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$ aumenta. Por sua vez, observa-se que a banda relacionada ao defeito $[\text{H}_4\text{O}_4]^0$ não é significativamente afetada pela radiação. Este defeito apresenta-se em maiores quantidades para os cristais do Pegmatito Alto do Feio que os de Taboa. Como nos espectros UV-Vis, os espectros IV de Alto do Feio apresentam um maior espaçamento entre os espectros com a variação da dose de radiação. As transmitâncias das amostras irradiadas diminuem sua intensidade, ficando com aproximadamente 10 % quando irradiadas com 96 kGy. A banda larga das amostras de Alto do Feio possui menor intensidade do que a das amostras de Taboa, implicando numa menor concentração de OH e H_2O estrutural. Esta quantificação é apresentada na Tabela 4, que mostra o valor do coeficiente de absorção calculado a 3500 cm^{-1} (α_{3500}) representativo da concentração de OH e H_2O .

A Figura 31 apresenta os coeficientes de absorção relacionados aos defeitos [Li-OH], $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$ e $[\text{H}_4\text{O}_4]^0$ em função da dose de radiação. Os coeficientes não foram calculados para o lote TB-leitoso, pois a transmitância e o aparecimento dessas bandas nos espectros IV foram prejudicados pela grande quantidade de fraturas. Para nenhum dos lotes o centro de defeito $[\text{H}_4\text{O}_4]^0$ varia com a radiação, permanecendo constante. Ocorre um pouco de variação no lote AF-pálido devido à variação de transmitância a 4000 cm^{-1} das amostras. O centro

$[\text{H}_4\text{O}_4]^0$ apresenta maior coeficiente de absorção para os lotes de Alto do Feio. De um modo geral, o coeficiente de absorção do defeito $[\text{Li-OH}]$ diminui com o aumento da dose, enquanto que o do centro $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$ aumenta para os três lotes aqui analisados. Para o lote TB-róseo observa-se grande variação dos coeficientes de absorção em função da dose. Esta variação é devido à diferença das intensidades das transmitâncias dos espectros IV, afetando a quantificação dos dois centros de defeitos em mesma proporção. Para os lotes AF-róseo e AF-pálido, a transmitância dos espectros decresce sistematicamente com o aumento da dose de radiação. Os cristais AF-pálido possuem maior quantidade de centros $[\text{Li-OH}]$ que os outros lotes na condição natural, como apresentado na Figura 31(c). Há também uma maior formação do centro $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$ para este lote após irradiação. A intensidade da banda do centro $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$ ultrapassa a do centro $[\text{Li-OH}]$ após a dose de 16 kGy para o quartzo de Alto do Feio, enquanto que para o quartzo de Taboa isto acontece somente após a dose de 64 kGy.

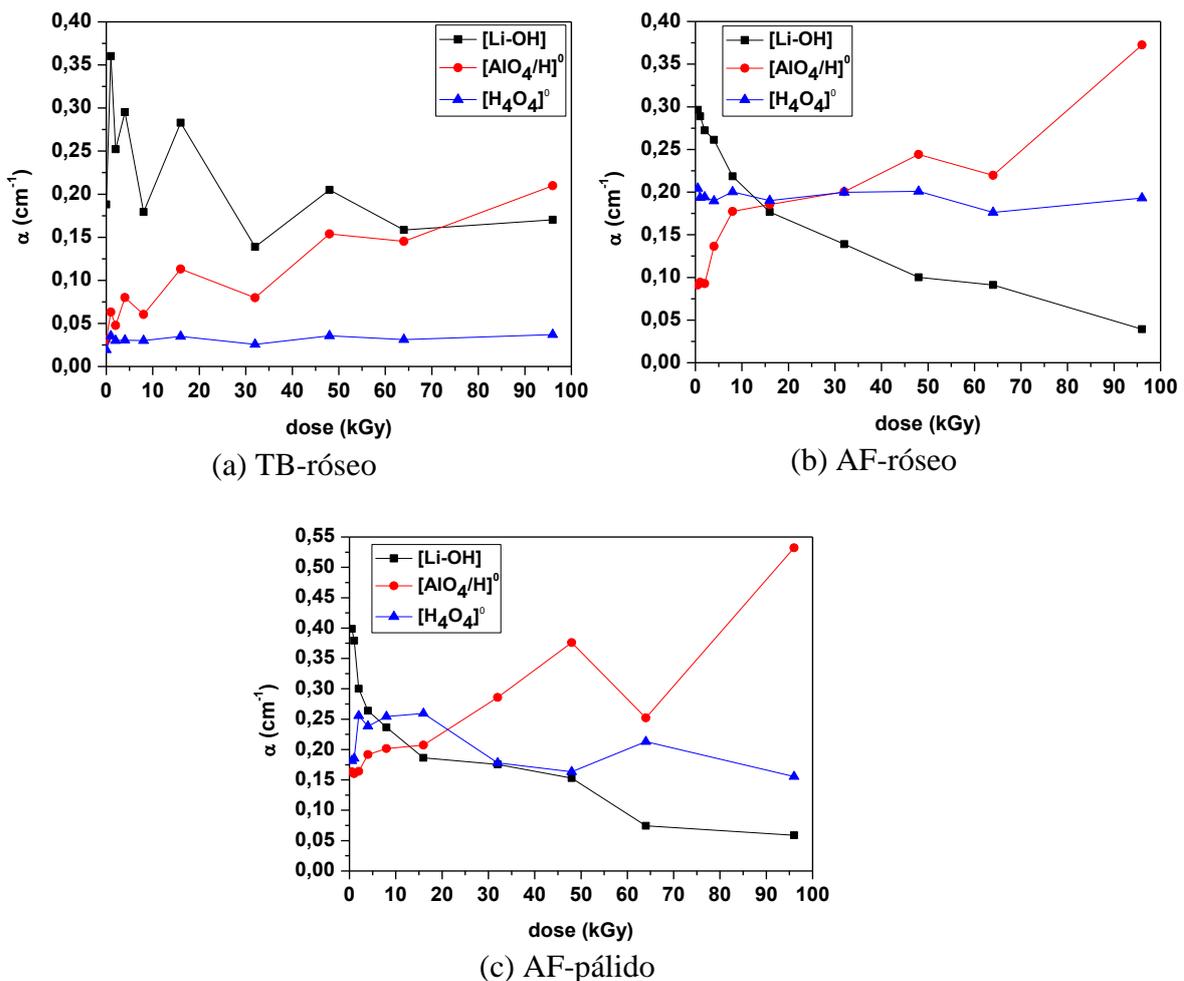


Figura 31. Coeficientes de absorção associados aos defeitos $[\text{Li-OH}]$, $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$ e $[\text{H}_4\text{O}_4]^0$ em função da dose de radiação gama.

Tabela 4. Coeficiente de absorção a 3500 cm^{-1} , medido na condição natural e após irradiação com 48 e 96 kGy.

lote	n° de amostras	$\alpha_{3500} [\text{cm}^{-1}]$		
		natural	48 kGy	96 kGy
TB-róseo	17	$0,39 \pm 0,14$	0,38	0,65
AF-róseo	19	$0,25 \pm 0,08$	0,38	0,98
AF-pálido	7	$0,22 \pm 0,06$	0,75	1,76

Para nenhum dos lotes o defeito $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$ atinge o limite de detecção do equipamento, mesmo após dose de 96 kGy. Para o aumento desta banda seria necessário submeter as amostras a doses mais elevadas ou a tratamentos mais intensos, o que será visto em mais detalhes no item 4.2. O íon Li^+ ao receber energia migra com facilidade na estrutura do quartzo para outros centros de defeito. O coeficiente do defeito $[\text{Li-OH}]$ diminui com a dose e tende a se estabilizar após dose de 64 kGy para todos os lotes estudados. Para o quartzo TB-róseo, esse defeito não é eliminado mesmo com a dose de 96 kGy. Já para os lotes de Alto do Feio o coeficiente deste defeito quase chega a zerar após esta dose. Portanto, o íon Li^+ parece ter uma maior resistência para se dissociar do centro $[\text{Li-OH}]$ para as amostras de TB-róseo que para as de Alto do Feio.

A Tabela 4 apresenta o coeficiente de absorção calculado a 3500 cm^{-1} (α_{3500}) que é considerado proporcional à concentração de OH e H_2O estrutural na amostra. Na condição natural o valor é dado pela média dos α_{3500} , calculado com o número de amostras mostrado na tabela. Nesta condição as amostras do lote TB-róseo são as que apresentam maior quantidade de OH e H_2O estrutural. A banda a 3500 cm^{-1} das amostras dos lotes AF-róseo e AF-pálido apresentam um pouco mais da metade de OH e H_2O do que as amostras de TB-róseo, como também menores desvios-padrão. Os valores de α_{3500} para o lote TB-leitoso foram influenciados pela baixa transmitância dos espectros e, por isto, não foram apresentados. Para todos três lotes, o α_{3500} aumenta com a dose de radiação. É provável que este aumento se deva à diminuição da transmitância dos espectros pelo aumento da dose de radiação. Portanto só há sentido relacionar α_{3500} à concentração de OH e H_2O estrutural se as amostras estiverem na condição natural.

Os resultados deste estudo mostram que, na condição natural, os defeitos pontuais associados às impurezas substitucionais de Al na estrutura das variedades róseo-leitoso dos pegmatitos Taboa e Alto do Feio são os centros $[\text{AlO}_4/\text{Li}]^0$ e $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$. Esta constatação está baseada em trabalhos anteriores que, usando técnicas complementares, identificaram a

presença desses centros em quartzos hialinos e sintéticos não irradiados (Halliburton et al. 1981; Guzzo et al. 1997). Muito embora os espectros UV-Vis tenham indicado a presença das bandas relacionadas ao defeito $[\text{AlO}_4]^0$ apenas para doses iguais ou maiores que 2 kGy, acredita-se que a dissociação dos centros $[\text{AlO}_4/\text{Li}]^0$ e a conseqüente formação dos centros $[\text{AlO}_4]^0$ e $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$ ocorra a partir de 0,5 kGy. Além disso, a redução da banda IV relacionada ao defeito $[\text{Li-OH}]$ foi observada após a dose de 0,5 kGy; indicando a fácil mobilidade dos íons Li^+ nas variedades de quartzo estudadas.

Acredita-se que as medidas IV deste trabalho foram afetadas pela grande quantidade de fraturas das amostras, dificultando a estimativa da intensidade da banda associada ao defeito $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$.

4.2- Tratamentos térmicos e irradiação

4.2.1- Modificação da coloração

A partir dos resultados obtidos com as doses progressivas e pela análise da dissociação dos centros de defeitos associados às impurezas de Al e Li, o tratamento térmico foi utilizado como fonte de energia para estimular a modificação destes centros de defeitos. A Figura 32 apresenta as amostras na condição natural, tratadas termicamente a 500 e a 1000 °C e então irradiadas com 50 e 100 kGy. As amostras tratadas a 500 °C não apresentaram diferenças em sua coloração, mas houve aumento na quantidade de suas fraturas. Já as amostras tratadas a 1000 °C tanto perderam suas colorações originais quanto aumentaram a quantidade de fraturas. As amostras ficaram leitosas após o tratamento térmico a 1000 °C. Em algumas amostras a ação do tratamento térmico, além de fraturar, também quebrou as amostras, como pode ser observado na amostra do lote de AF-pálido após tratamento a 1000 °C e 100 kGy. Para todas as condições de tratamento térmico e irradiação, as amostras ficaram com a cor esfumada bem intensa. As amostras tratadas a 1000 °C e irradiadas a 100 kGy ficaram completamente opacas.

Recomenda-se para o emprego destas variedades para fins gemológicos as amostras tratadas termicamente a 1000 °C e irradiadas com 50 kGy, porque alcançam um alto grau de escurecimento e opacidade. As amostras irradiadas a 100 kGy chegam a este mesmo grau de escurecimento, mas na condição de 1000 °C e 50 kGy necessitam de menor tempo de

exposição à fonte radioativa. As amostras do lote TB-leitoso apresentam alta incidência de fraturas em todas as condições de tratamento térmico e irradiação, resultando em regiões esbranquiçadas nos locais das fraturas. Estas amostras ficam então com tonalidade mesclada, o que poderia ser uma aplicação inovadora no artesanato mineral e na indústria joalheira em peças com lapidação cabochon.

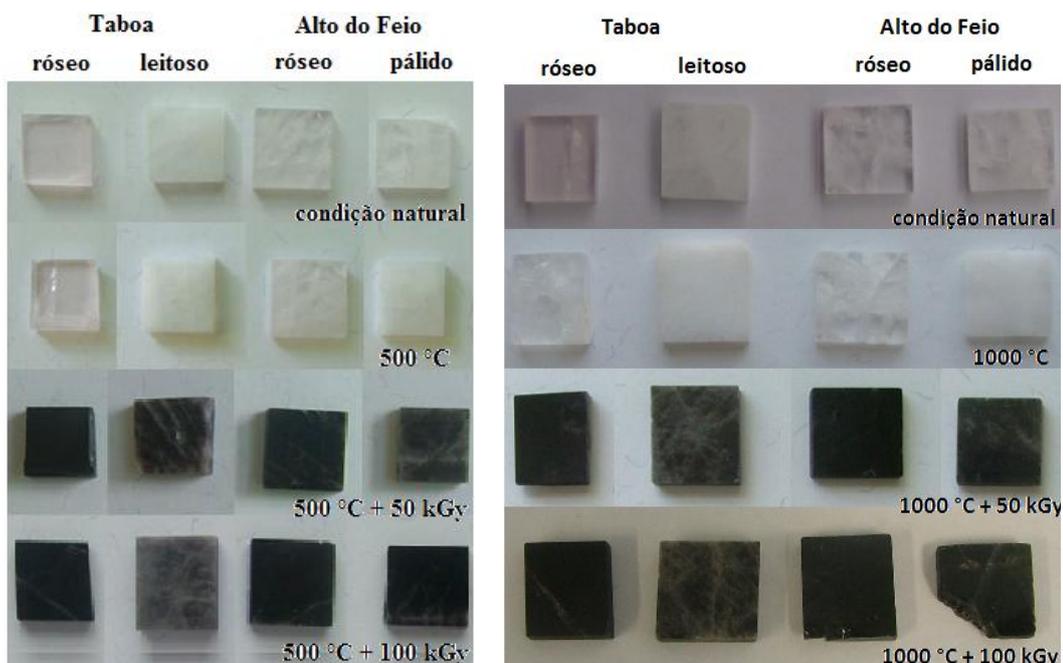


Figura 32. Amostras na condição natural e após tratamento térmico e irradiação com altas doses.

Os espectros UV-Vis das amostras tratadas termicamente e posteriormente irradiadas estão presentes nas figuras 33 e 34. Os espectros UV-Vis representativos do quartzo do Pegmatito Taboa estão na Figura 33. Pode ser observado que apenas o tratamento térmico aumenta a absorbância dos espectros, sendo tanto maior quanto maior a temperatura de tratamento, devido a maior incidência de fraturas nas amostras. As amostras do lote TB-leitoso apresenta muitas fraturas já na condição natural, refletindo no seu espectro UV-Vis maiores absorbâncias, chegando a ultrapassar o limite de detecção do equipamento ao ser somente tratado a 500 °C. Este comportamento do lote TB-leitoso observado nas figuras 33(e) e (f) nos permite desconsiderar esse lote de amostras nas análises seguintes. A banda a 460 nm característica do defeito $[AlO_4]^0$ aparece após irradiação das amostras. O espectro do quartzo do lote TB-róseo chega ao limite de detecção do aparelho ao ser irradiado com 100 kGy. As amostras do lote TB-róseo pode chegar a este mesmo limite se tratado termicamente a 1000 °C e irradiado com a metade da dose (50 kGy).

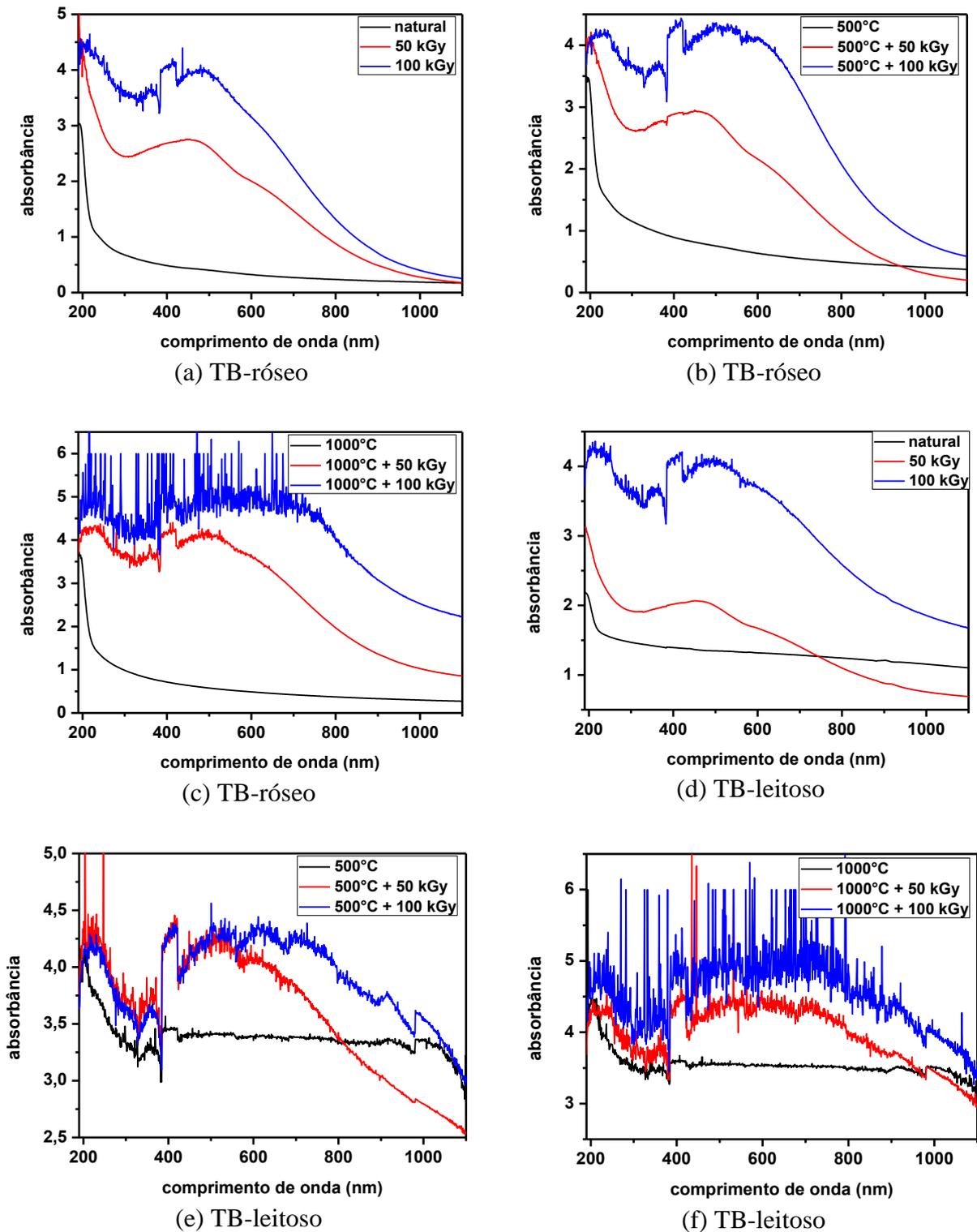


Figura 33. Espectros UV-Vis representativos do quartzo do Pegmatito Taboia nas diferentes condições de tratamento térmico e irradiação.

Os espectros UV-Vis representativos do quartzo de Alto do Feio estão presentes na Figura 34. O tratamento térmico aumenta a absorbância dos espectros. No entanto, o quartzo de Alto do Feio tem maior resistência à propagação de fraturas mediante tratamentos térmicos

que o do Pegmatito Taboa. O espectro UV-Vis do lote de AF-pálido só atinge o limite de detecção após ser tratado com 1000 °C + 50 ou 100 kGy. A banda a 460 nm também só aparece após irradiação das amostras, ficando mais definida com a dose de 100 kGy.

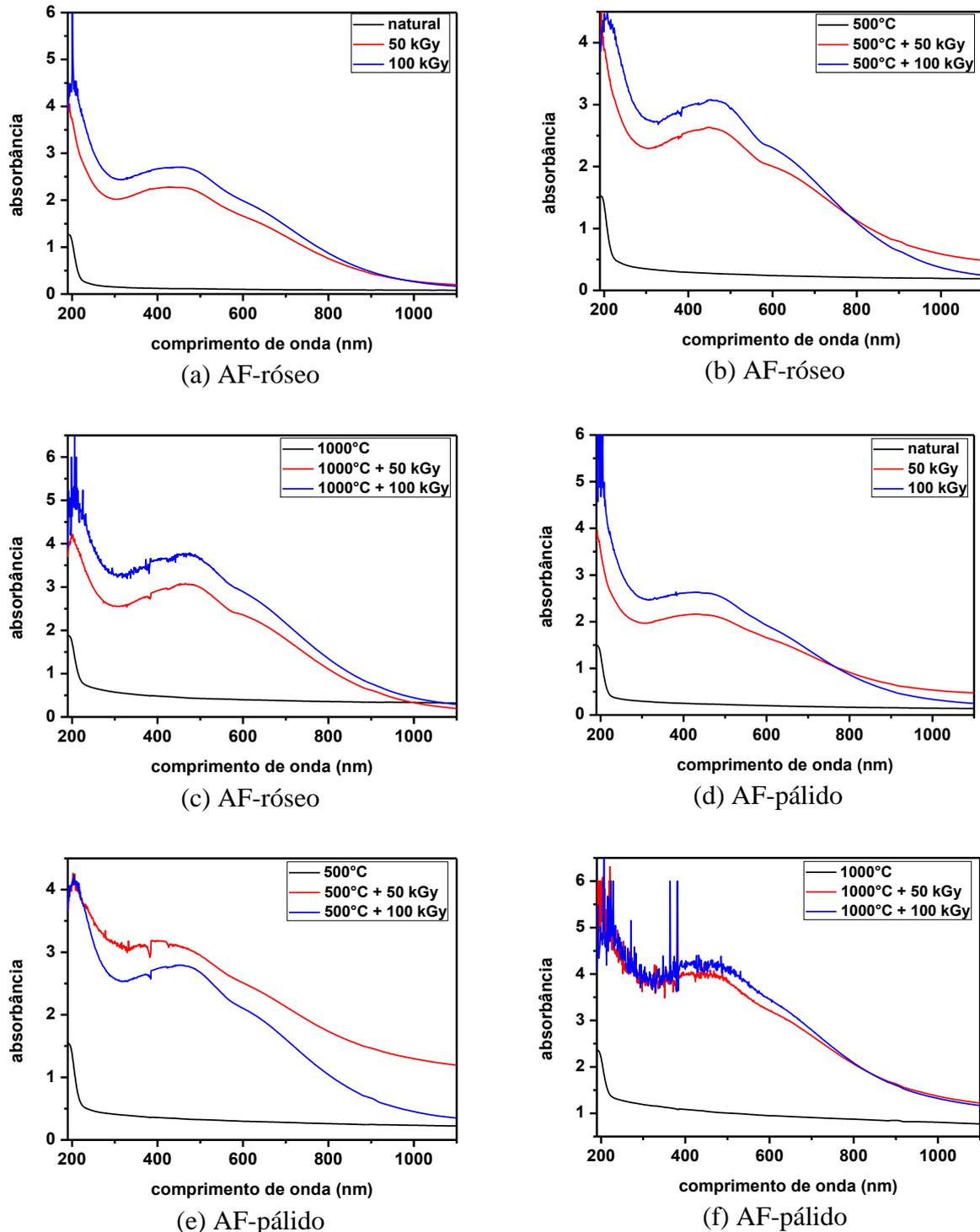


Figura 34. Espectros UV-Vis representativos do quartzo do Pegmatito Alto do Feio nas diferentes condições de tratamento térmico e irradiação.

4.2.2- Análise dos centros de defeito

A Figura 35 apresenta os espectros IV do quartzo do Pegmatito Taboa. Os espectros IV apresentam menores transmitâncias após a realização dos tratamentos térmicos. A banda larga diminui para ambos os lotes com o tratamento térmico. O lote TB-leitoso apresenta baixas transmitâncias já na condição natural. Após tratar termicamente, a transmitância diminui ainda mais, não permitindo a identificação das bandas estreitas. Na condição natural o lote TB-róseo apresenta uma alta quantidade de defeitos [Li-OH], que diminui quando a amostra é irradiada ou tratada termicamente. Após tratar termicamente as amostras TB-róseo a 1000 °C a banda [Li-OH] não ficou bem definida, chegando quase a ser eliminada. A banda $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$ aumenta tanto com o tratamento térmico quanto com a dose.

Os espectros IV do quartzo de Alto do Feio estão apresentados na Figura 36, mostrando altas transmitâncias para os dois lotes antes das amostras serem tratadas termicamente. Como para as amostras de Taboa, a banda larga diminui com o efeito do tratamento térmico. A banda a 3595 cm^{-1} , do defeito $[\text{H}_4\text{O}_4]^0$, tem maior intensidade para o quartzo de Alto do Feio que para o Taboa, e pouco varia com o tratamento térmico e irradiação. O centro [Li-OH] diminui com o tratamento térmico e irradiação, mas apenas o tratamento não consegue eliminar este defeito. A seguir são apresentados os coeficientes de absorção calculados para os diferentes defeitos pontuais para os lotes TB-róseo, AF-róseo e AF-pálido.

A Figura 37 apresenta os valores dos coeficientes de absorção dos centros $[\text{AlO}_4]^0$ e $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$, que relaciona a temperatura do tratamento térmico com a dose de radiação e os coeficientes de absorção na respectiva condição. Os espectros UV-Vis na condição natural e tratados termicamente não apresentaram a banda a 460 nm do centro $[\text{AlO}_4]^0$, portanto foi atribuído o valor zero para o α nesta condição. O α_{460} foi calculado para as amostras tratadas termicamente para visualização do efeito nas amostras. Como pode ser observado nas figuras 37(a), 37(c) e 37(e), para todos os lotes, o tratamento térmico, como esperado, não contribuiu para o surgimento dos defeitos $[\text{AlO}_4]^0$, e o efeito da temperatura não foi significativo.

A banda característica do defeito $[\text{AlO}_4]^0$ apareceu somente após as amostras serem irradiadas. Os cristais dos lotes de coloração rósea de Taboa e Alto do Feio tiveram comportamento semelhante, com um aumento progressivo de α_{460} em relação à dose de radiação, sendo o efeito mais intenso no lote TB-róseo. As amostras de AF-pálido também

apresentaram alta intensidade dos α_{460} , mas este lote já apresenta maiores valores na condição natural.

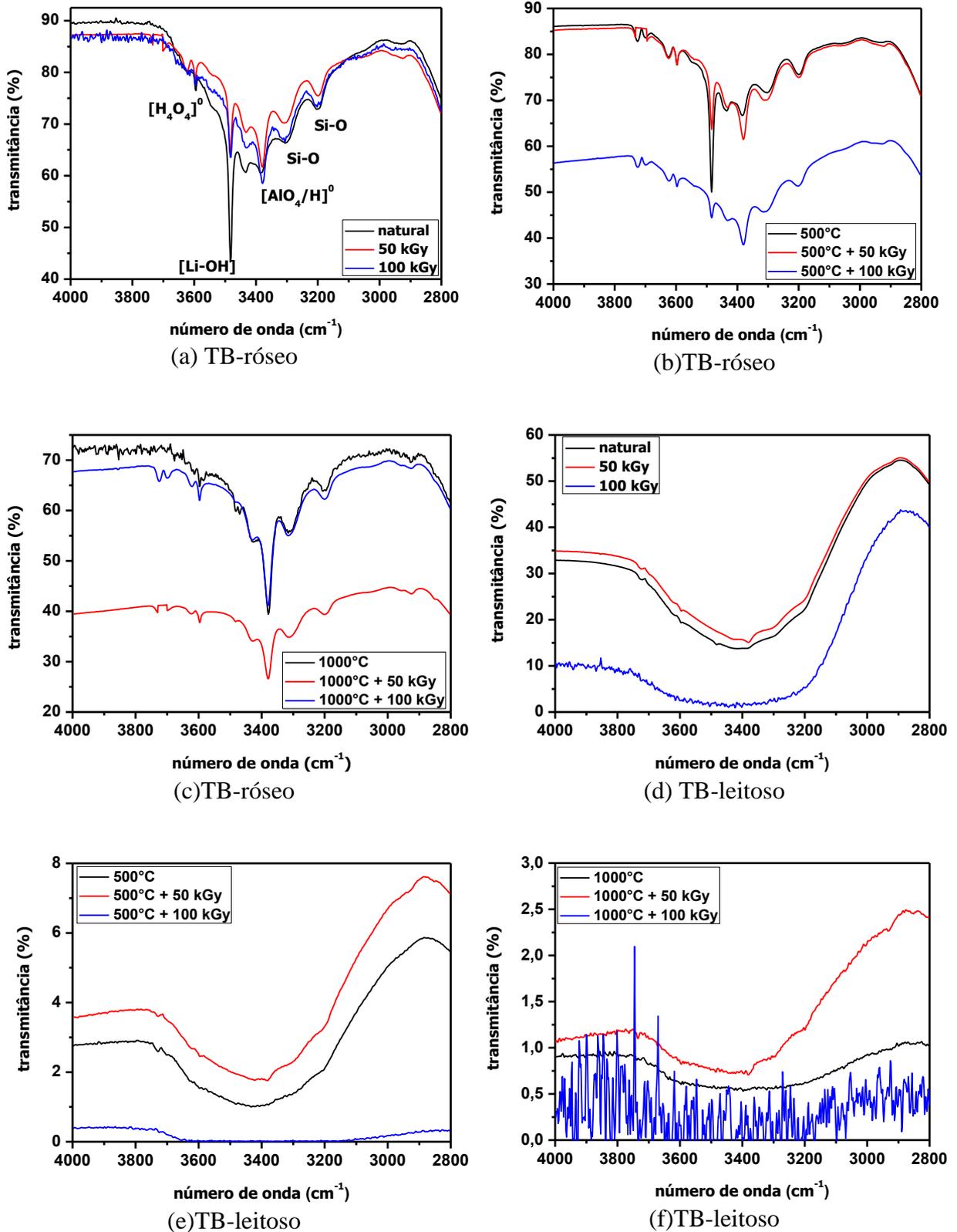
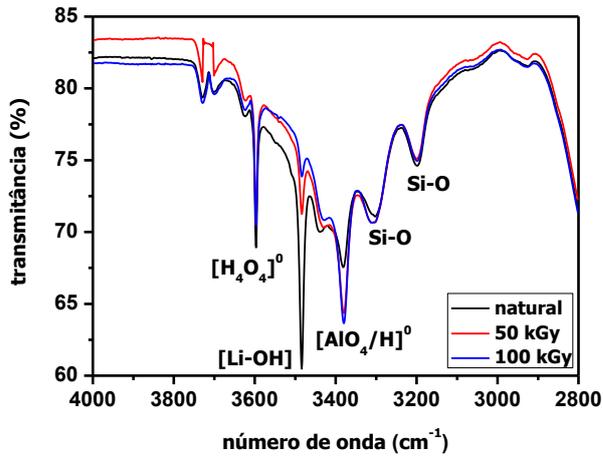
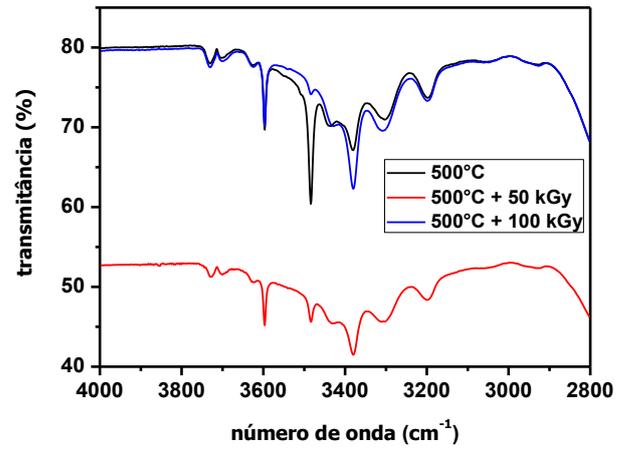


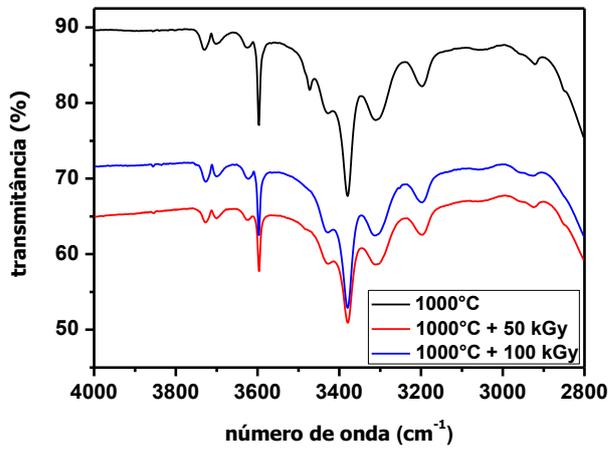
Figura 35. Espectros IV representativos do quartzo do Pegmatito Taboa nas diferentes condições de tratamento térmico e irradiação.



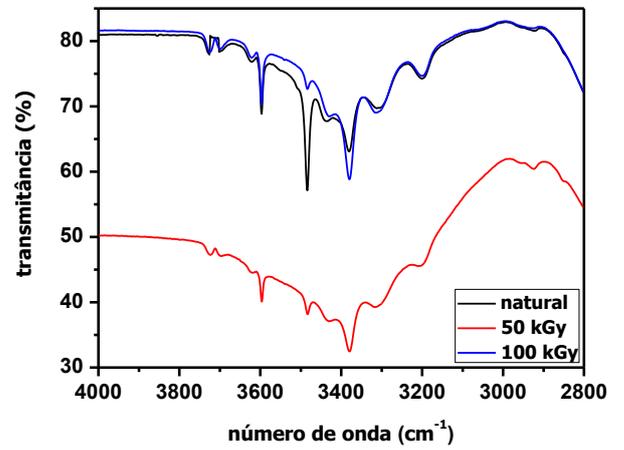
(a) AF-róseo



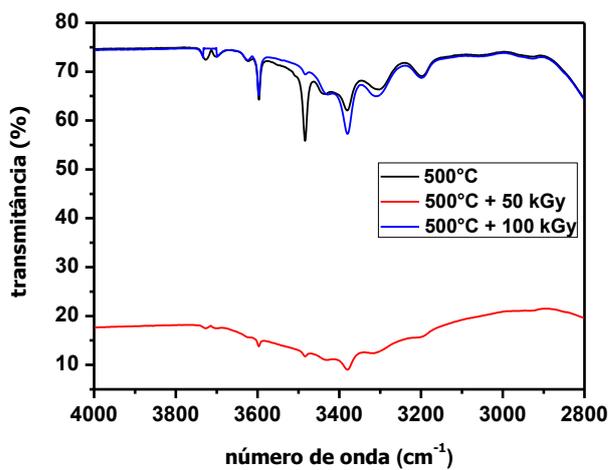
(b) AF-róseo



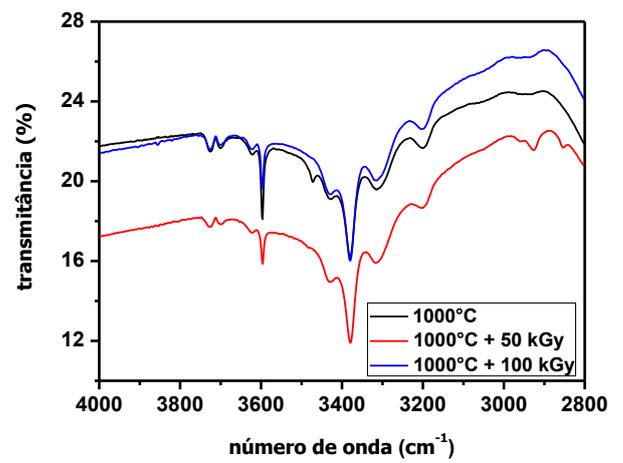
(c) AF-róseo



(d) AF-pálido



(e) AF-pálido



(f) AF-pálido

Figura 36. Espectros IV representativos do quartzo do Pegmatito Alto do Feio nas diferentes condições de tratamento térmico e irradiação.

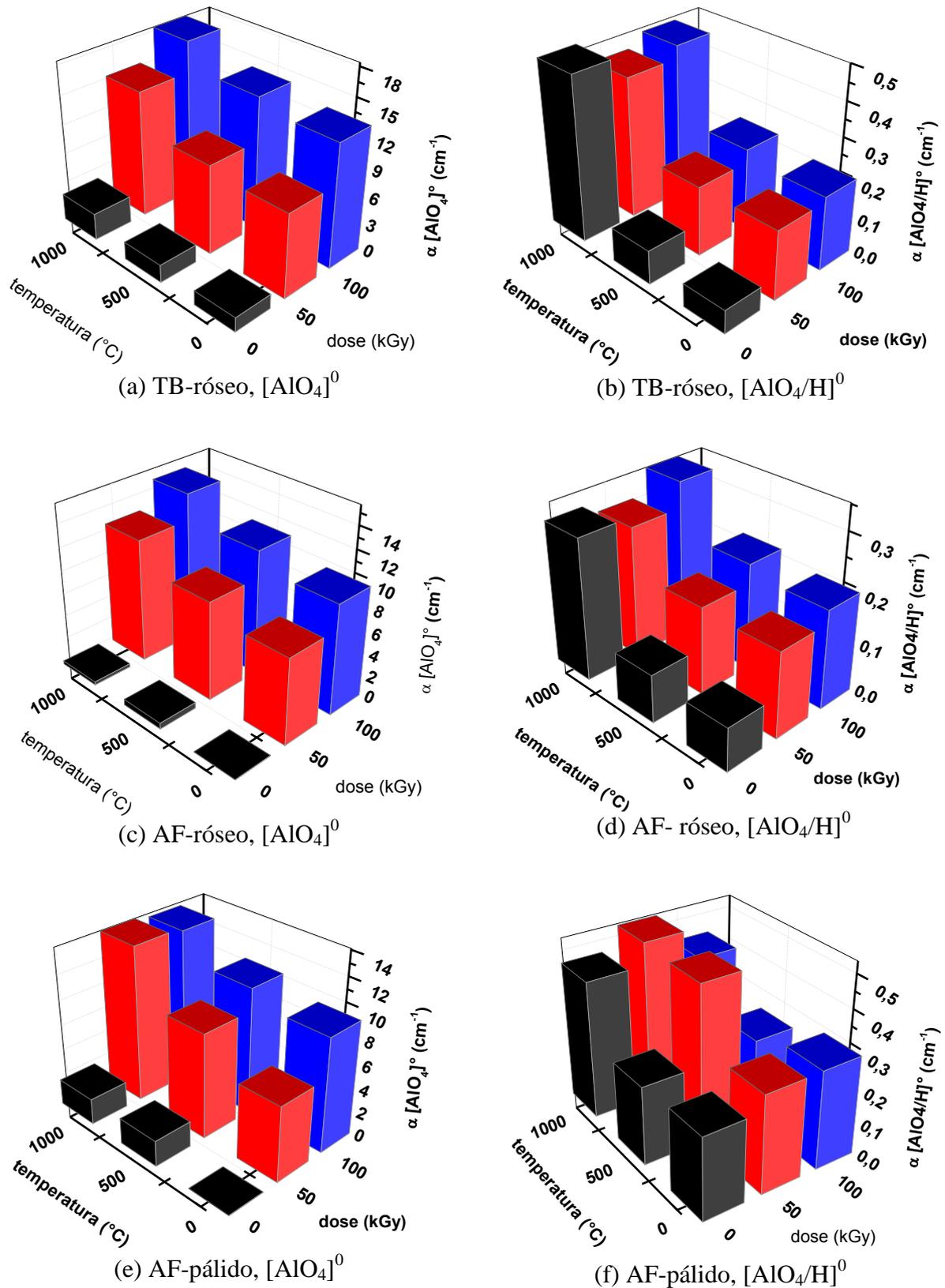


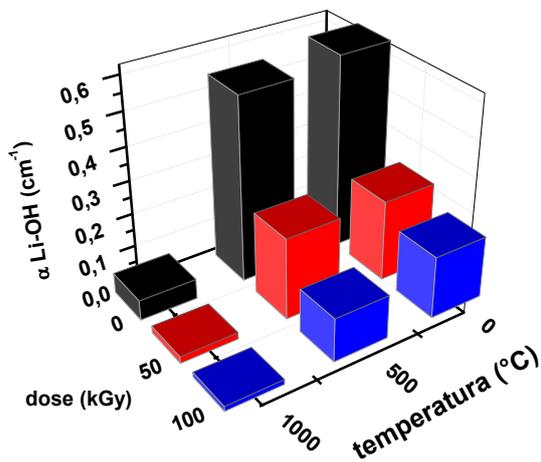
Figura 37. Coeficientes de absorção das bandas $[AlO_4]^0$ e $[AlO_4/H]^0$ dos lotes das amostras do quartzo TB-róseo, AF-róseo e AF-pálido tratados termicamente (500 e 1000 °C) e irradiados (50 e 100 kGy).

Os coeficientes de absorção do centro de defeito $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0 \alpha_{3380}$, do quartzo TB-róseo são apresentados na Figura 37(b). O tratamento térmico a 500 °C promove um aumento deste centro, mas o tratamento a 1000 °C tem um efeito bem mais intenso, chegando a dobrar de valor em relação as amostras tratadas a 500 °C. Estes coeficientes são até duas vezes maiores para as amostras tratadas termicamente a 1000 °C do que para as amostras após irradiadas com 100 kGy. Para o quartzo de Alto do Feio a diferença é menos expressiva, mas ainda assim o tratamento térmico a 1000 °C tem maior efeito que a radiação. Há também uma maior intensidade de α_{3380} após tratamento térmico e irradiação para o quartzo dos lotes TB-róseo e AF-pálido. Na condição natural o α_{3380} é aproximadamente três vezes maior para as amostras de AF-pálido que nos demais lotes. Ao comparar a variação das intensidades de α_{3380} entre a condição natural e irradiada do quartzo AF-pálido, pode-se ver que seu efeito é relativamente menor em relação aos dois outros lotes. Ainda para o lote AF-pálido, as maiores intensidades de α_{3380} ocorrem para as amostras com tratamento térmico a 500 ou 1000 °C e irradiação a 50 kGy. É possível observar que o α_{3380} tem maior aumento com a combinação de tratamento térmico e radiação para o quartzo dos lotes TB-róseo e AF-róseo.

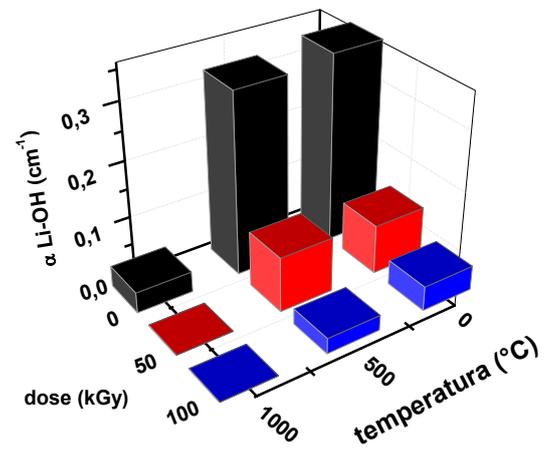
O centro $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$ pode chegar à saturação só com o efeito do tratamento térmico a 1000 °C. A radiação gama também aumenta o coeficiente de absorção deste centro, mas este coeficiente pouco altera irradiando-se as amostras que já foram tratadas a 1000 °C. O centro $[\text{AlO}_4]^0$ não aparece com o tratamento térmico, somente após radiação gama. O centro precursor dos centros $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$ e $[\text{AlO}_4]^0$ é o $[\text{AlO}_4/\text{Li}]^0$ (Guzzo et al., 1997). A dissociação do centro $[\text{AlO}_4/\text{Li}]^0$ ocorre com a fácil mobilidade do Li^+ . O tratamento térmico de 500 °C pouco influencia na formação do centro $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$, possivelmente pela estrutura do quartzo ainda estar na fase α nesta temperatura. O tratamento térmico de 1000 °C deixa os canais mais abertos pois o quartzo muda para outra fase, a tridimita. Na estrutura da tridimita os canais mais abertos permitem maior mobilidade para os íons de Li^+ , além da alta energia fornecida ao quartzo, acarretando numa maior formação do centro $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$.

A banda a 3483 cm^{-1} associada ao defeito $[\text{Li-OH}]$ tem um comportamento oposto ao da banda associada ao defeito $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$ ao ser submetido a tratamentos térmicos e radiação gama. Isto pode ser observado na Figura 38, que mostra os coeficientes de absorção desta banda para os lotes TB-róseo, AF-róseo e AF-pálido. A maior intensidade da banda se dá quando as amostras estão na condição natural, e esta praticamente não é afetada com o tratamento a 500 °C, mas diminui intensamente com o tratamento térmico a 1000°C. Apenas a irradiação com 50 kGy também diminui esta banda, que tem o α_{3483} reduzido a menos da

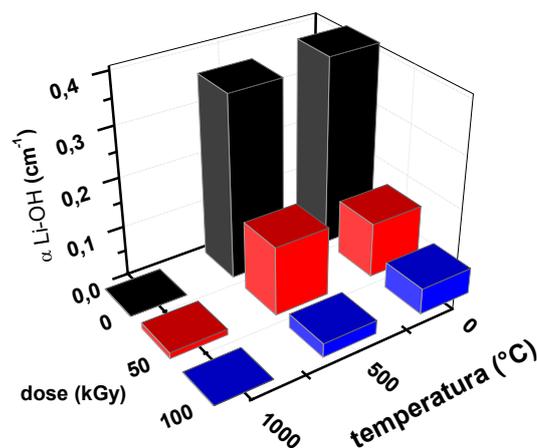
metade da condição natural. A dose de 100 kGy diminui esta banda, chegando quase a zera para as amostras de Alto do Feio. O quartzo TB-róseo não elimina a banda mesmo na condição de maior tratamento térmico e radiação realizada, sendo ele o que apresenta maior intensidade desta banda na condição natural. O efeito combinado das duas variáveis (1000 °C + 100 kGy) elimina o defeito [Li-OH] para os lotes de Alto do Feio. O efeito de tratamento a 1000 °C é mais efetivo na remoção do centro [Li-OH] do que a energia associada à dose de 100 kGy. A dissociação do centro [Li-OH] sob ação do tratamento térmico segue o mesmo raciocínio que a dissociação do centro $[\text{AlO}_4/\text{Li}]^0$. A transformação do quartzo- α para a tridimita facilita o deslocamento do íon Li^+ , dissociando assim os centros [Li-OH] e $[\text{AlO}_4/\text{Li}]^0$ de forma semelhante.



(a) TB-róseo



(b) AF-róseo



(c) AF-pálido

Figura 38. Coeficientes de absorção da banda [Li-OH] a diferentes níveis de radiação e tratamento térmico, para os lotes de TB-róseo (a); AF-róseo (b) e AF-pálido (c).

A Figura 39 mostra os valores do coeficiente de absorção a 3500 cm^{-1} (α_{3500}) e aquele da banda a 3595 cm^{-1} (α_{3595}) associada ao defeito $[\text{H}_4\text{O}_4]^0$. O coeficiente α_{3500} , como visto anteriormente, é considerado proporcional à concentração de OH e H_2O estrutural. A banda larga diminui com o tratamento térmico. Pode ser observada a tendência da diminuição do α_{3500} ao tratar termicamente as amostras. Este efeito é mais evidente para as amostras do lote TB-róseo. A intensidade de α_{3500} é maior para o lote AF-pálido comparado ao lote AF-róseo, como também foi observado na Tabela 4. Ao irradiar as amostras α_{3500} diminui, um efeito contrário ao observado na Tabela 4. Esta diminuição tem comportamento semelhante ao α_{3483} , ou seja, o cálculo de α_{3500} pode ter sido afetado pela redução da banda associada ao defeito $[\text{Li-OH}]$. Foi analisado anteriormente no item 4.1.2 que este α não varia com a dose de radiação. A banda larga, aqui representada por α_{3500} , não varia com a radiação. A transmitância do espectro e a banda a 3483 cm^{-1} influenciam o valor de α_{3500} . A concentração de OH e H_2O estrutural poderia ser melhor avaliada pelo método de quantificação sugerida por Paterson (1982), por integração da área da banda larga.

O α_{3595} aumenta para as amostras do lote TB-róseo após tratamento térmico, como pode ser visto na Figura 39(b). Este aumento pode ter sido influenciado pela queda da transmitância dos espectros. Para os lotes de Alto do Feio este coeficiente aumenta um pouco para o tratamento térmico de $1000\text{ }^\circ\text{C}$, e permanece constante para todas as outras condições de tratamento térmico e irradiação. O α_{3595} dos lotes de Alto do Feio quando tratado a 1000°C apresenta-se maior devido à baixa transmitância dos espectros. Os α nos lotes de Alto do Feio têm maiores intensidades que aqueles do lote de TB-róseo. Como visto no item 4.1.2 a radiação não causa variação deste coeficiente para nenhum dos lotes. A radiação também não faz efeito neste centro mesmo com prévio tratamento térmico.

A diminuição da banda a 3500 cm^{-1} e o aumento da banda $[\text{H}_4\text{O}_4]^0$ com o tratamento térmico, sugere que o OH e H_2O presentes nas amostras podem formar a banda $[\text{H}_4\text{O}_4]^0$ ao ser aplicada energia térmica. Guzzo et al. (2007) ao tratarem termicamente quartzos sintéticos a $600\text{ }^\circ\text{C}$ chegaram a um resultado oposto ao observado neste trabalho, onde ocorreu a diminuição do centro $[\text{H}_4\text{O}_4]^0$ e aumento da banda larga após tratamento térmico prolongado. Este resultado foi atribuído a um aumento da concentração de H_2O molecular, devido a coalescência do centro de defeito $[\text{H}_4\text{O}_4]^0$. Aines e Rossman (1984) ao tratarem termicamente quartzo sintético, observou que as amostras apresentaram um aspecto leitoso, que foi atribuído à precipitação de OH e H_2O estrutural em inclusões fluidas nas amostras. Nas amostras de Taboa e Alto do Feio também foi observada a aparência leitosa após tratamento

térmico de 1000 °C. É possível que a formação do centro $[\text{H}_4\text{O}_4]^0$ não ocorra para os lotes de Alto do Feio devido a grande quantidade deste centro nas amostras já na condição natural.

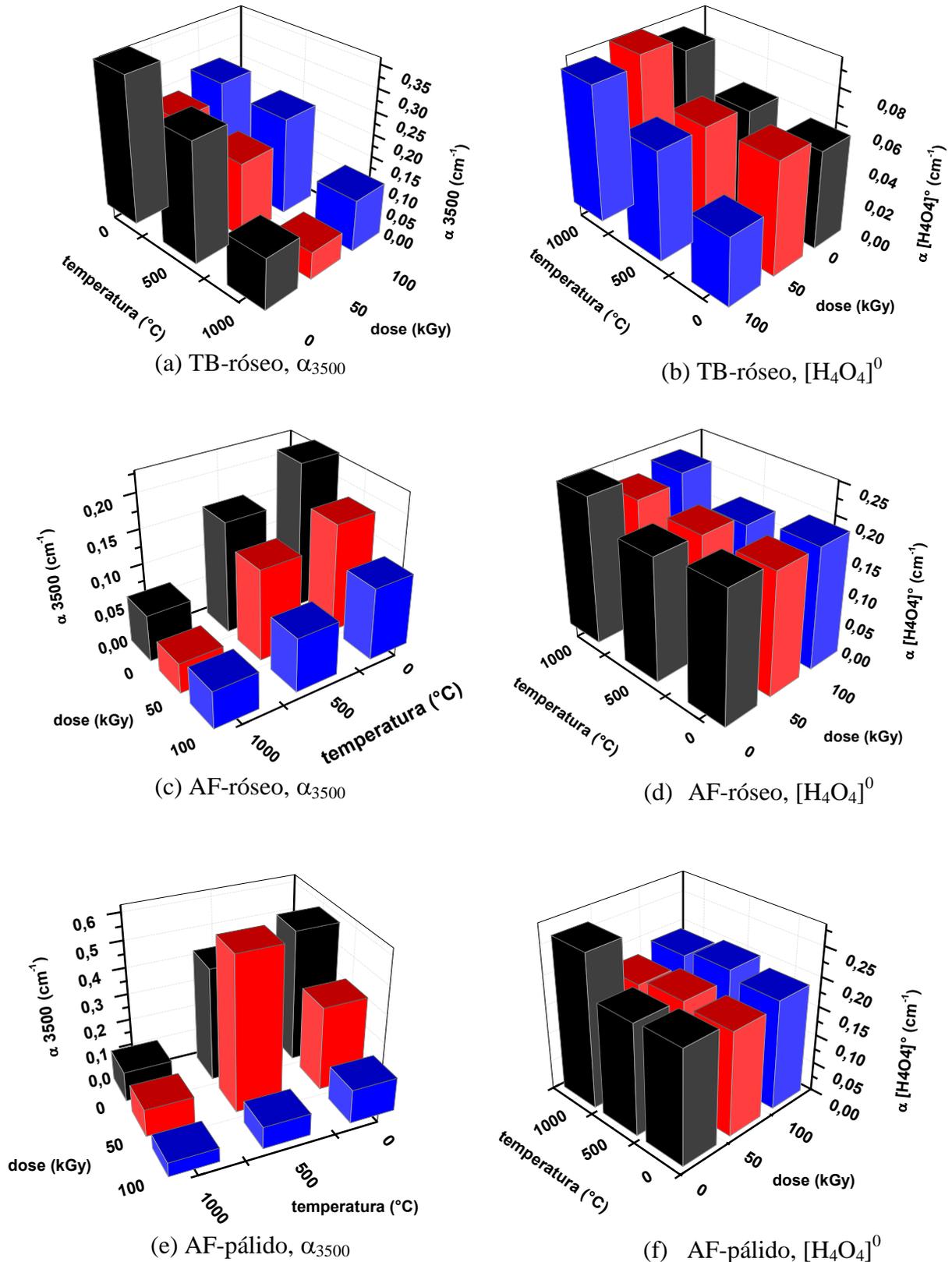


Figura 39. Coeficientes de absorção das bandas a 3500 cm⁻¹ e $[\text{H}_4\text{O}_4]^0$ a diferentes condições de tratamento térmico e irradiação.

Os resultados do tratamento térmico seguido de radiação mostram que o centro de defeito $[\text{AlO}_4]^0$ é formado somente com a ação da radiação. O tratamento térmico não gera banda de absorção na região do UV-vis, o espectro fica com maior nível de absorbância devido a maior incidência de fraturas nas amostras. Nenhuma outra banda além das características do centro de defeito $[\text{AlO}_4]^0$ (460 e 620 nm) aparecem no espectro UV-Vis das amostras após irradiação. O fato da coloração rósea das amostras não ser alterada pelo tratamento térmico a 500 °C e ser modificada pelo tratamento a 1000 °C sugere que a energia térmica requerida para eliminar os centros de defeitos responsáveis pela coloração rósea é maior do que a energia requerida para restabelecer os centros $[\text{AlO}_4/\text{Li}]^0$ e, conseqüentemente, eliminar os centros $[\text{AlO}_4]^0$ responsáveis pela coloração esfumada. A coloração esfumada, gerada por irradiação pela formação de defeitos $[\text{AlO}_4]^0$ pode ser removida ao se tratar termicamente as amostras a temperatura superiores a 300 °C (Halliburton, 1985). Esta resistência da coloração rósea a tratamentos térmicos de até 500 °C sugere que a coloração rósea tem origem diferente da coloração esfumada. A coloração esfumada após a radiação gama apenas ocultou a coloração rósea original das amostras, pois a coloração rósea ainda foi observada após tratamento térmico de 500 °C.

O tratamento térmico a 1000 °C satura o centro $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$ para todos os lotes. Após as amostras serem tratadas a 1000 °C a radiação com 50 ou 100 kGy não contribui para aumentar a concentração desse defeito. A radiação diminui intensamente o centro de defeito $[\text{Li-OH}]$, para os lotes de Alto do Feio. Este centro é completamente eliminado com a combinação de tratamento térmico a 1000 °C e irradiação com 100 kGy para todos os lotes. O centro $[\text{AlO}_4/\text{Li}]^0$ é tido como precursor do centro $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$. Uma análise da concentração de impurezas do lote TB-róseo da Tabela 3 revela que nem todos os centros Al^{3+} são compensados pelo Li^+ , uma vez que a razão entre as concentrações de Li e Al (Li/Al) são inferiores a 1.

Na condição natural é possível que se tenha a presença dos centros $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$, $[\text{AlO}_4/\text{Li}]^0$ e $[\text{Li-OH}]$, entre outros defeitos que não são detectados pelas espectroscopias UV-Vis e IV. Ao tratar termicamente as amostras o íon do Li^+ recombina com outro centro de defeito de origem desconhecida, que vamos representar por: $[\text{?}-\text{Li}]$. Para melhor compreensão, um esquema das transformações dos centros de defeitos está presente na Figura 40. É provável que o centro $[\text{?}-\text{Li}]$ seja formado já na etapa de tratamento térmico pela dissociação dos centros $[\text{Li-OH}]$ e $[\text{AlO}_4/\text{Li}]^0$. O α_{3500} diminui com o tratamento térmico, podendo também ser a fonte dos íons H^+ para o centro $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$. Nesta etapa do tratamento térmico ocorre a quase saturação do centro $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$ e a quase eliminação do centro $[\text{Li-OH}]$. Sendo

o precursor do centro $[AlO_4/H]^0$ os centros $[AlO_4/Li]^0$ e $[Li-OH]$; o Li dissociado forma o centro desconhecido $[?-Li]$. Ocorrendo a saturação do centro $[AlO_4/H]^0$ o único centro que pode ser precursor do centro Al-buraco é o centro $[AlO_4/Li]^0$.

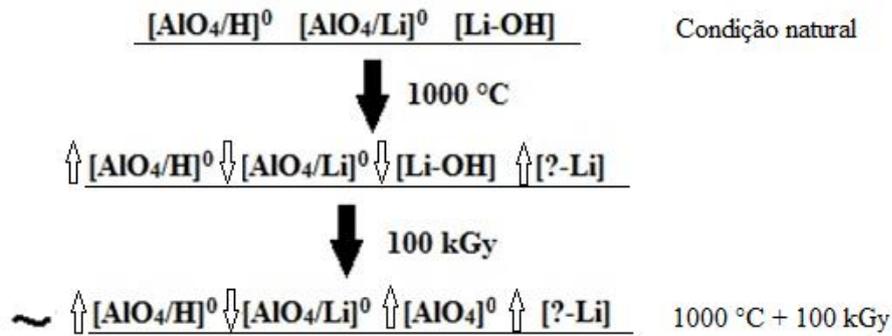


Figura 40. Sequência de transformações induzidas por tratamento térmico e radiação γ proposta para os defeitos relacionados às impurezas de Al, Li e OH no quartzo róseo-leitoso da PPB. $[?-Li]$ representa o centro hospedeiro dos íons Li^+ .

4.3 - Caracterização do resíduo da dissolução do quartzo róseo

O resíduo da dissolução do quartzo do lote TB-róseo foi caracterizado por MEV. A Figura 41 apresenta a imagem desse resíduo por elétrons secundários. Em uma análise geral, este resíduo apresenta duas partes distintas que estão aglomeradas. A primeira, e de maior quantidade, é uma “massa” que se comporta como uma matriz, mantendo a segunda parte unida. A segunda parte são fibras de aproximadamente 400 nm de espessura que estão misturadas a esta massa. Um melhor detalhe destas fibras pode ser visto na Figura 41(b). Estas fibras ocorrem de forma bem distribuída em todo o resíduo.

A Figura 42(a) apresenta a imagem da amostra por elétrons retro-espalhados. Pode-se notar a presença de pelo menos três materiais distintos nesta imagem, quais sejam: (i) as nanofibras em forma de agulhas; (ii) uma segunda fase onde tem uma massa com a mesma intensidade de cor que as nanofibras e (iii) uma fase mais compacta com diferentes tonalidades de cinza. A análise por EDS da parte central da imagem da Figura 42(a) é apresentada na Figura 42(b). Foram identificados os raios de energia dos elementos C, Ti, F, Na, Al, Si, P, S, K, Ca e Fe. A presença de carbono deve-se ao uso de uma fita de C no suporte da amostra. O Al e o Ti aparecem em maiores quantidades. A presença de F pode ser devido a algum resíduo de fluoreto formado durante o ataque do quartzo com HF.

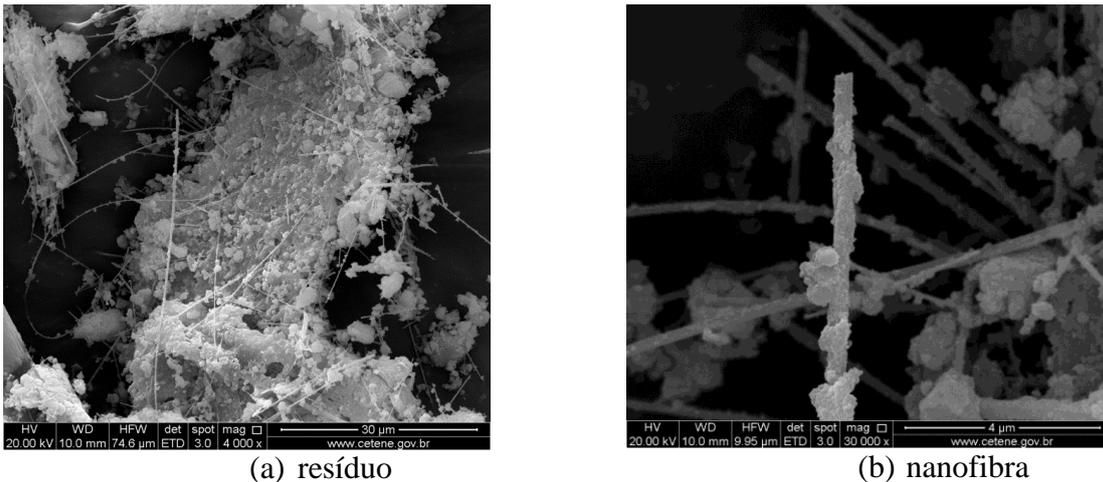


Figura 41. Imagem de MEV por elétrons secundários do resíduo da dissolução do TB-róseo.

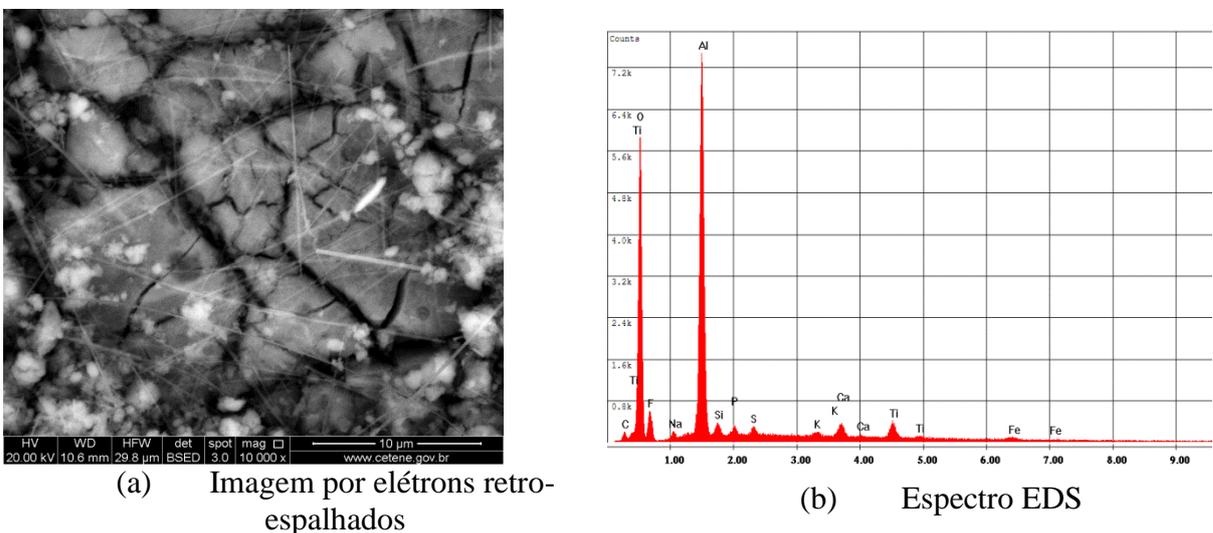


Figura 42. Imagem de MEV e espectro EDS do resíduo do TB-róseo.

Outras fases foram encontradas de forma pontual, como pode ser visto na Figura 43. A Figura 43(a) mostra a presença de uma fase em forma de agulha, mas com a espessura de aproximadamente $1,2\ \mu\text{m}$, três vezes maior que a espessura das nanofibras. A análise por EDS revelou uma grande quantidade de Ti, podendo ser uma inclusão de rutilo (TiO_2) ou outro mineral que contenha Ti, já que o rutilo é solúvel em HF (Applin e Hicks, 1987). Na Figura 43(b) observa-se outro tipo de inclusão de morfologia arredondada. A análise por EDS mostrou grande quantidade de Fe e Cr, o que explica a grande quantidade destes elementos na análise feita por ICP-MS nestas amostras, apresentada na Tabela 3. A análise por EDS também detectou Al, Si e Cl em menores quantidades.

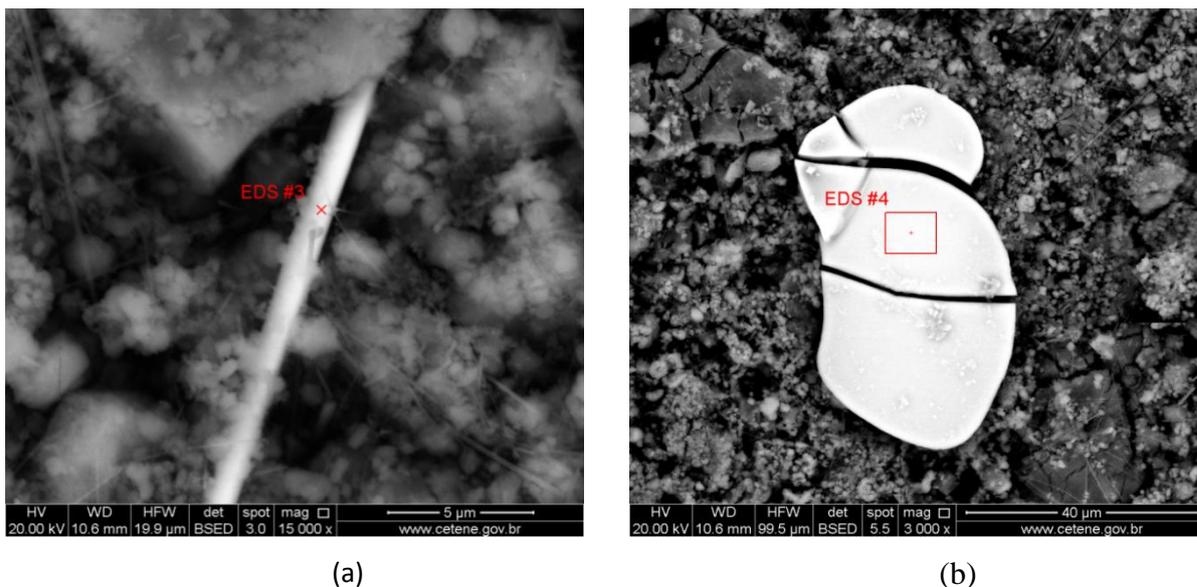


Figura 43. Imagens de MEV (elétrons retro-espalhados) de inclusões presentes no resíduo da dissolução do TB-róseo.

Para melhor caracterizar as nanofibras presentes no resíduo da dissolução do quartzo TB-róseo foi realizada uma melhor individualização e concentração das fibras. De modo que, uma pequena quantidade deste resíduo foi colocada em acetona sob agitação para separar as nanofibras das outras fases presentes. Um filme de cobre e carbono foi utilizado para remover as nanofibras. A Figura 44(a) mostra a imagem de MEV (por elétrons retro-espalhados) de uma das nanofibras com menor quantidade do material aglomerante. As nanofibras apresentaram espessura variando de 200 a 500 nm e apresentam hábito acicular bem definido. Um pouco da outra fase ainda pode ser vista sobre as nanofibras. A Figura 44(b) mostra a análise por EDS desta nanofibra, onde os picos referentes ao C e ao Cu são devido ao filme sob a amostra. A análise por EDS revela que as fibras possuem O, Al e Si, não podendo ser descartada a hipótese de ser fibra de dumortierita. O não aparecimento do boro nesta análise pode ser explicado por este elemento estar no limite de detecção do equipamento.

Os resultados da análise por espectroscopia IV e UV-Vis em função da radiação gama e de tratamentos térmicos mostrou que a natureza dos defeitos responsáveis pela coloração rósea do quartzo do Pegmatito Taboa é independente das impurezas estruturais de Al, Li e grupos OH presentes na estrutura cristalina do quartzo. Baseado nesta análise e nos resultados preliminares de MEV mostrados neste item, pode-se sugerir que a coloração rósea dos blocos de quartzos da PPB está relacionada com a presença de inclusões nanométricas de dumortierita. A morfologia da fibra da Figura 44(a) é semelhante àquelas observadas por Ma e Rossman (2007) mostrado na Figura 13. A ausência do boro nas análises de ICP-MS e

MEV-EDS do quartzo róseo pode ser explicada pela volatilização deste elemento durante a preparação da amostra. Naka e Kurayasu(1959) e Karunasagar et al. (2000) relatam sobre a volatilização do boro durante a digestão ácida com HF da matriz de quartzo e propõem o uso de reagentes durante a preparação da amostra para contornar este problema. Por sua vez, Sah e Brown (1997) relatam a perda do boro durante os processos de decomposição e evaporação da amostra, devido à alta volatilidade do BF_3 oriundo dos ataques ácidos. Medidas adicionais em resíduos da digestão ácida são necessárias para elucidar a presença do boro e buscar evidências sobre a transferência de carga entre íons de Fe^{2+} e Ti^{4+} na estrutura das fibras no quartzo da PPB.

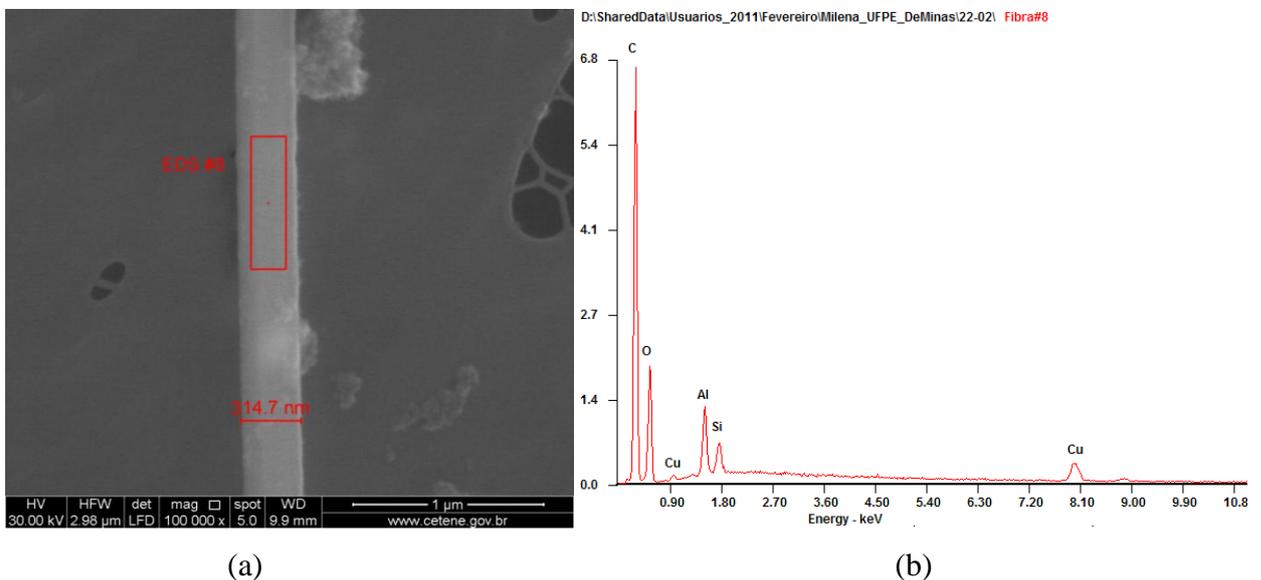


Figura 44. Imagem de MEV da nanofibra após limpeza em acetona (a) e espectro EDS (b).

CAPÍTULO V

5 – CONCLUSÃO

Os resultados deste trabalho permitem concluir que a coloração do quartzo róseo-leitoso monocristalino dos pegmatitos Taboa e Alto do Feio da Província Pegmatítica da Borborema (PPB) é facilmente modificada por irradiação com raios γ (^{60}Co), tornando-se esfumaçada a partir de 2 kGy e completamente escura para doses da ordem de 100 kGy. A susceptibilidade ao escurecimento deve-se à grande concentração de centros Al^{3+} compensados por Li^+ , $[\text{AlO}_4/\text{Li}]^0$, que, progressivamente, vão se transformando em centros $[\text{AlO}_4]^0$. O íon Li^+ necessita de mais energia para se deslocar na estrutura do quartzo do lote TB-róseo que para o de Alto do Feio. Para os cristais de ambas as procedências o tratamento térmico a 1000 °C acompanhado de irradiação com 100 kGy praticamente elimina o centro $[\text{Li-OH}]$. O centro $[\text{AlO}_4/\text{H}]^0$ pode chegar a saturação só com o efeito do tratamento térmico a 1000 °C. A radiação gama também aumenta o coeficiente de absorção deste centro, mas este coeficiente pouco altera ao irradiar as amostras que já foram tratadas a 1000 °C. O centro $[\text{AlO}_4]^0$ só aparece após submeter as amostras a radiação ionizante, que tem como precursor o centro $[\text{AlO}_4/\text{Li}]^0$.

A concentração de centros $[\text{H}_4\text{O}_4]^0$ não varia para os lotes de Alto do Feio devido a grande quantidade deste centro nas amostras já na condição natural. Para o lote TB-róseo este centro aumenta com o tratamento térmico de 500 e 1000 °C. A diminuição da concentração de OH e H_2O ao submeter as amostras a tratamentos térmicos de 500 e 1000 °C, tanto do lote TB-róseo quanto dos lotes AF-róseo e AF-pálido, pode ter ocorrido devido à precipitação de OH e H_2O estrutural em inclusões fluidas. Esta precipitação foi evidenciada pela aparência leitosa das amostras após tratamento térmico. A transmitância do espectro a 3800 cm^{-1} , a banda a 3484 cm^{-1} e a banda larga influenciam na quantificação do coeficiente de absorção a 3500 cm^{-1} utilizado para estimar a variação na concentração de OH e H_2O estrutural associada à banda larga do espectro.

O fato da coloração rósea original não sofrer alteração com o tratamento térmico a 500 °C e ser modificada com o tratamento a 1000 °C sugere que a energia térmica requerida para eliminar os centros de defeito responsáveis pela coloração rósea é maior do que a energia requerida para reestabelecer os centros $[\text{AlO}_4/\text{Li}]^0$ e, conseqüentemente, eliminar os centros $[\text{AlO}_4]^0$ responsáveis pela coloração esfumaçada. A coloração esfumaçada induzida pela

radiação gama apenas ocultou a coloração rósea das amostras, uma vez que após tratamento térmico de 500 °C a coloração rósea voltou a ser observada. Outro fato que permite concluir que os mecanismos e os centros de defeitos relacionados ao escurecimento dos cristais por radiação γ são independentes da natureza da coloração rósea foi dado pelo comportamento semelhante entre o quartzo de tonalidade rósea e leitosa em função da dose de radiação γ , a pequena diferença observada entre as concentrações de impurezas destas amostras de quartzo e o fato de se ter identificado fibras nanométricas apenas no resíduo da digestão ácida da amostra rósea, cuja origem está provavelmente associada à presença de inclusões nanométricas de dumortierita.

Os lotes TB-róseo, AF-róseo e AF-pálido possuem alto grau de opacidade e escurecimento com a combinação de tratamento térmico a 1000 °C e irradiação com 50 kGy. Caso as amostras não se fracture, dentre as combinações analisadas esta é a que os cristais tornam-se de interesse para aplicações gemológicas. Por sua vez, o quartzo do lote TB-leitoso fica atrativo em qualquer condição após irradiação, por apresentar tonalidades mescladas entre esbranquiçado e esfumada, podendo vir a ser uma aplicação inovadora na indústria joalheira.

Para trabalhos futuros recomenda-se a análise por ICP-MS do quartzo róseo de Alto do Feio, para uma caracterização mais detalhada das concentrações das impurezas e, conseqüentemente, dos centros de defeitos e, assim, fazer uma melhor comparação com o Pegmatito Taboa. Os centros de defeitos que não podem ser caracterizados por IV e UV-Vis podem ser analisados utilizando espectroscopia RPE, para possível caracterização dos centros paramagnéticos de Fe e Ti presentes no quartzo róseo. Investigar se os cristais de Alto do Feio apresentam resíduo da dissolução do quartzo em HF, como é o caso do quartzo róseo de Taboa, e analisar o resíduo e investigar a origem da coloração rósea por MEV/EDS e microscopia eletrônica de transmissão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- APPLIN, K.R.; HICKS, B.D. (1987) Fibers of dumortierite in quartz. *American Mineralogist*, **72**: 170-172.
- AINES, R.D.; ROSSMAN, G.R. (1984) Water in minerals? A peak in the infrared. *Journal of Geophysical Research*, **89**(B6): 4059-4071.
- BAHADUR, H. (1989) Infrared characterization of natural and cultured quartz: the effect of electrodiffusion and irradiation. *J. Appl. Phys.*, **66**: 4973-4982.
- BALITSKY, V.S.; MAKHINA, I.B.; PRYGOV, V.I.; MARLIN, A.A.; EMELLENCHENKO, A.G.; FRITSCH, E.; McCLURE, S.F.; TAIJING, L.; DeGHIONNO, D.; JOHN, I.K.; SHIGLEY, J.E. (1998) Russian synthetic pink quartz. *Gems & Gemology*, **34**(1): 34-43.
- BARRETO, S.B. (2000) Caracterización química, óptica y estructural de las turmalinas gemológicas de las pegmatitas Capoeiras, Quintos, Bulandeira e Batalha - Provincia Pegmatitica Borborema - Nordeste del Brasil. Tese, *Universitat de Barcelona*, UB, Barcelona, Espanha.
- BARRETO, S.B.; GUZZO, P.L.; SOUZA NETO, J.A.; MORAIS, P.A.R.; CARVALHO Jr., A.B.; KHOURY, K.J. (2009) Spectroscopic study of rose quartz from the Taboa Pegmatite (Borborema Province, Brazil) irradiated with high gamma doses. In: *4th International Symposium of Granitic Pegmatites*, Setembro.
- BEURLIN, H.; DA SILVA, M.R.R.; THOMAS, R.; SOARES, D.R.; OLIVER, P. (2008) Nb-Ta-(Ti-Sn) oxide mineral chemistry as tracer of rare element granitic pegmatite fractionation in the Borborema Province, Northeastern Brazil. *Miner Deposita*, **43**: 207-228.
- BEURLIN, H.; BARRETO, S.B.; MARTIN, R.; MELGAREJO, J.; DA SILVA, M.R.R.; SOUZA NETO, J.A. (2009) The Borborema Pegmatitic Province, NE-Brazil, revisited. *Estudos Geológicos*, **19**: 62-66.
- CAMPBELL, D.F. (1946) Quartz crystal deposits in the state of Goyaz, Brazil. *Economic Geology*, **41**(8): 773-799.
- CASSEDANNE, J.P. (1971) Le quartz au Brésil. *Bulletin de l'Association Française de Gemmologie*, **27**: 8-11.

- CASSEDANNE, J.P.; RODITI, M. (1991) Crystallized and massive rose quartz deposits in Brazil. *Journal of Gemology*, **22**(5): 273–286.
- COHEN, A.J.; MAKAR, L.N. (1984) Differing effects of ionizing radiation in massive and single crystal rose quartz. *N. Jb. Miner. Mh.* **11**: 513-521.
- DA SILVA, M.R.R.; HÖLL, R.; BEURLEN, H. (1995) Borborema Pegmatitic Province: geological and geochemical characteristics. *Journal of South American Earth Sciences*, **8**(¾): 355-364.
- DRUMMOND, N.F.; MENDES, J.C.; LAMEIRAS, F.S. (2010) Caracterização de quartzo para obtenção de suas variedades gemológicas por irradiação gama e/ou tratamento térmico. *Revista Escola de Minas*, vol. **63**(3): 449-456.
- FRONDEL, C. (1962) Dana's system of mineralogy, 7ª edição, vol. **3**, *Silica Minerals*, John Wiley & Sons, Nova York.
- FUJIMORY, S.; FERREIRA, Y.A. (1971) Introdução ao Uso do Microscópio Petrográfico, Centro Editorial e Didático da UFBA, 2ª edição, Salvador-Bahia.
- GOREVA, J.S.; MA, C.; ROSSMAN, G.R. (2001) Fibrous nano-inclusions in massive rose quartz: The origin of rose coloration. *American Mineralogist*, **86**: 466-472.
- GUZZO, P.L. (1992) Caracterização de impurezas estruturais e centros de defeitos relacionados ao alumínio e OH no quartzo natural, Mestrado: Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Brasil.
- GUZZO, P.L.; IASAKI, F.; IWASAKY, H. (1997) Al-related centers in relation to γ -irradiation response in natural quartz. *Phys. Chem. Minerals*, **24**: 254-263.
- GUZZO, P.L.; SHINOHARA, A.H.; SANTOS, A.E.F.; FUNARI, S.S.; DAITO, S. (2007) Two-dimensional small-angle X-ray scattering from as-grown and heat-treated synthetic quartz. *J. Appl. Cryst.*, **40**: s132-s137.
- GUZZO, P.L. (2008) Quartzo. In : *Rochas e Minerais Industriais : Usos e Especificações*. Ed.: A.B. Luz e F.A.F. Lins. Editora do CETEM, 2ª edição, Rio de Janeiro, pp. 681-721.

- GUZZO, P.L.; KHOURY, H.J.; MIRANDA, M.R.; BARRETO, S.B.; SHINOHARA, A.H. (2009a) Point defects and pre-dose requirements for sensitization of the 300 °C TL peak in natural quartz, *Physics and Chemistry of Minerals* 36: 75-85.
- GUZZO, P.L.; MIRANDA, M.R.; LUZ, A.B. (2009b) Espectroscopia infravermelha à baixa temperatura em quartzos e ametistas com altas concentrações de OH e H₂O. *Revista Escola de Minas*, Ouro Preto, **62**(3): 349-356.
- HALLIBURTON, L.E. (1985) Defect models and radiation damage mechanisms in alpha-quartz. *Cryst Latt Def and Amorph Mat*, **12**:163-190.
- HOLDEN, F.F. (1924) The cause of color in rose quartz. *The American Mineralogist*, 9(4): 75-89.
- JUCHEM, P.L. (1999) Mineralogia, Geologia e Gênese dos Depósitos de Ametista da Região do Alto Uruguai, Rio Grande do Sul. Tese de Doutorado em Geociências, IG-USP.
- KARUNASAGAR, D.; DASH, K.; CHANDRASEKARAN, K.; ARUNACHALAM, J. (2000) *Atomic Spectrometry*, **21**, 216.
- KATS, A. (1962) Hydrogen in α -quartz. *Philips Res. Repts.*, **17**: 113-195, 201-279.
- KIBAR, R.; GARCIA-GUINEA, J.; ÇETIN, A.; SELVI, S.; KARAN, T.; CAND, N. (2007) Luminescent, optical and colour properties of natural rose quartz. *Radiat. Meas*, **42**: 1610-1617.
- KOUMVAKALIS, N. (1980) Defects in crystalline SiO₂: Optical absorption of the aluminum – associated hole center. *Journal of Applied Physics*, **7**: 1063-1072.
- KUZVART, M. (1984) Industrial Minerals and Rocks. *Developments in Economic Geology*. Elsevier, vol. 18, Praga. P. 25-30 e 234-240.
- LAMEIRAS, F.S.; NUNES, E.H.M.; DE MELO, V.A.R.; LIZ, O.R. (2006) Identificação de quartzos incolores para joalheria. *Revista Escola de Minas*, **59**: 129-133.
- LEHMANN, G. (1975) On the color centers of iron in amethyst and synthetic quartz: a discussion. *Am. Mineral.*, **60**: 335-337.

- LINS, F.F. (2008) Panorama das rochas e minerais industriais no Brasil. In: *Rochas & Minerais Industriais : Usos e Especificações*, Ed.: A.B. Luz e F.A.F. Lins. Editora do CETEM, 2ª edição, Rio de Janeiro, pp. 3-23.
- LIPSON, H.G.; KAHAN, A. (1985) Infrared characterization and hydrogen defect centers in irradiated quartz. *J. Appl. Phys.*, **58**: 963-970.
- MA, C.; GOREVA, J.S.; ROSSMAN, G.R. (2002) Fibrous nano-inclusions in massive rose quartz: HRTEM and AEM investigations. *American Mineralogist*, **87**: 269-276.
- MA, C.; ROSSMAN, G.R. (2007) Nano-mineralogy studies by advanced electron microscopy. *Microscopy Society of America*, **13**(2): 164-165. doi: 10.1017/S143192760707482X
- MASHMEYER, D.; LEHMANN, G. (1983) Atrapped-hole center causing rose coloration of natural quartz. *Zeitschrift für Kristallographie*, **163**: 181-196.
- NAKA, H.; KURAYASU, H. (1959) Tetsu To Hagane. *Journal of the Iron and Steel Institute of Japan*, **77**.
- NUTTALL, R.H.D.; WEIL, J.A. (1980) Two hydrogenic trapped-hole species in α -quartz. *Solid State Commun*, **33**: 99-102.
- O'BRIEN, M.C.M. (1955) The structure of the colour center in smoky quartz. *Proc. Roy. Soc.*, A231: 404-414.
- PATERSON, M.S. (1982) The determination of hydroxyl by infrared absorption in quartz, silicate glasses and similar materials. *Bull Mineral (Paris)*, 105:20–29.
- PLATONOV, A.N.; LANGER, K.; CHOPIN, C.; ANDRUT, M.; TARAN, M.N. (2000) Fe²⁺-Ti⁴⁺ Charge-transfer in dumortierite, *Eur. J. Mineral*, **12**, 512-528.
- PREUSSER, F.; CHITHAMBO, M.L.; GÖTTE, T.; MARTINI, M.; RAMSEYER, K.; SENDEZERA, E.M.; SUSINO, G.T.; WINTLE, A.G. (2009) Quartz as a natural luminescent dosimeter. *Eafth-Science Reviews*, **97**: 84-214. doi: 10.1016/j.earscrev.2009.09.006
- PUTNIS, A. (1992) *Introduction to Mineral Science*, Cambridge University Press, UK, 457 p.

- ROSSMAN, G.R. (1994) Colored varieties of the silica minerals. *Rev. in Mineralogy*, **29**(Silica): 433-467.
- SAH, R.N. & BROWN, P.H. (1997) *Microchemical Journal*, **56**: 285.
- SMITH, G.; VANCE, E.R.; HASAN, Z.; EDGAR, A.; RUNCIMAN, W.A. (1978) A charge transfer mechanism for the colour of rose quartz. *Phys. Stat. Sol. (a)* **46**: k135-k140.
- SOUZA, L.B.F.; GUZZO, P.L.; KHOURY, H.J. (2010) Correlating TL response of γ -irradiated natural quartz to aluminum and hydroxyl point defects. *Journal of Luminescence*, **130**: 1551-1556.
- STOIBER, R.E.; TOLMA, C.; BUTLER, R.D. (1945) Geology of quartz crystal deposits. *American Mineralogist*, **30**: 245-268.
- SUNAGAWA, I. (2005) Crystals: growth, morphology and perfection. *Cambridge, Cambridge University Press*, 295p.
- VIDAL, F.W.H.; NOGUEIRA NETO, J.A. (2005) Minerais de pegmatitos. In: Livro Rochas e Minerais Industriais do Ceará, CETEM, p. 67-81.
- WENK, H.R. (1994) Preferred orientation patterns in deformed quartzites. In: Reviews in Mineralogy. Editores: PJ Heaney, CT Prewitt e GV Gibbs. *Mineralogical Society of America*, **29**: 177-208.
- WRIGHT, P.M.; WEIL, J.A.; BUCH, T.; ANDERSON, J.H. (1963) Titanium colour centres in rose quartz. *Nature*, **197**: 246-248
- ZICHY, V.J.I. (1972) In: Laboratory Methods in Infrared Spectroscopy; Eds. R.G.J. Miller, B.C. Stage; Heyden & Son: Londres, **48**.