

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS**

**DESENVOLVIMENTO DA COR POR RADIAÇÃO GAMA EM QUARTZO
INCOLOR: GEODOS ASSOCIADOS À RIODACITOS DA REGIÃO DE
PROGRESSO E NOVA BRÉSCIA (RIO GRANDE DO SUL – BRASIL)**

LARISSA LANES TONONI

ORIENTADORA - Prof^a. Dr^a. Lauren da Cunha Duarte

Porto Alegre - 2019

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS**

**DESENVOLVIMENTO DA COR POR RADIAÇÃO GAMA EM QUARTZO
INCOLOR: GEODOS ASSOCIADOS À RIODACITOS DA REGIÃO DE
PROGRESSO E NOVA BRÉSCIA (RIO GRANDE DO SUL – BRASIL)**

LARISSA LANES TONONI

ORIENTADORA – Prof^a. Dr^a. Lauren da Cunha Duarte

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a Janaina Bastos Depianti – Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Paulo Dias Ferreira Júnior – Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Léo Afraneo Hartmann – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dissertação de Mestrado apresentada como
requisito parcial para a obtenção do Título de
Mestre em Geociências.

Porto Alegre - 2019

CIP - Catalogação na Publicação

Tononi, Larissa Lanes

Desenvolvimento da cor por radiação gama em quartzo incolor: geodos associados à riodacitos da região de Progresso e Nova Bréscia (Rio Grande do Sul - Brasil) / Larissa Lanes Tononi. -- 2019.

86 f.

Orientadora: Lauren da Cunha Duarte.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Porto Alegre, BR-RS, 2019.

1. Quartzo. 2. Irradiação. 3. Cor. 4. Espectroscopia infravermelha. I. Duarte, Lauren da Cunha, orient. II. Título.

“A scientist in his laboratory is not a mere technician: he is also a child confronting natural phenomena that impress him as though they were fairy tales.”

Marie Curie

AGRADECIMENTOS

A minha mãe Célia Miranda Lanes, pelo amor incondicional e apoio por todos estes anos, obrigada por sempre acreditar em mim. Ao meu pai, José Ronaldo Tononi (*in memoriam*) por ter me mostrado o caminho do conhecimento.

Um agradecimento especial meus padrinhos de coração, Luciana Maria Roveda Kröhling e José Carlos Kröhling pelo amor e apoio que têm me dado desde o início desta jornada. A conclusão deste mestrado é em virtude de vocês.

A minha orientadora Lauren da Cunha Duarte e ao Pedro Luiz Juchem pelo acolhimento e suporte.

Aos colaboradores Fernando Soares Lameiras, Danielle Gomides Alkmim do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear e Jurgen Schnellrath do Centro de Tecnologia Mineral pelo apoio dado durante a execução das análises.

Aos professores Léo Afraneo Hartmann pelo suporte à confecção do artigo que compõe esta dissertação; Vitor Paulo Pereira pelas informações e auxílio; e Luiz Flavio Pereira Lopes pelas belas fotografias.

A Thayani Origuela por tanto me incentivar a arriscar iniciar esta jornada. Por qual, não me arrependo.

A CEUACA por seu papel social de fornecer moradia durante esta jornada.

Um agradecimento especial a Pedro Luis Ammon Xavier pela contribuição, paciência e incentivo fundamentais para a conclusão desta dissertação.

Ao Diego, Marcella, Marina, Quênia, Thaís, Ana, Marcus, Maurício, aos jovens da Wesley e a todos os colegas que me contribuíram direta e indiretamente.

RESUMO

O quartzo incolor pode desenvolver diversas cores ao ser exposto à radiação gama. Uma dessas cores é o verde acinzentado desenvolvido em cristais de quartzo incolor hospedados em geodos alojados em rochas vulcânicas do Grupo Serra Geral. A geração desta cor está associada ao conteúdo de água presente na estrutura cristalina do quartzo, sendo ativada sob radiação gama. A mineralização está relacionada a um sistema hidrotermal, que aporta água, e deste modo gera a condição cristaloquímica para o desenvolvimento da cor verde. Nesta pesquisa, foram coletadas amostras de cristais de quartzo incolor, que preenchem geodos, alojados em riodacitos do Grupo Serra Geral, especificamente nas regiões de Nova Bréscia e Progresso, no Rio Grande do Sul. O objetivo é investigar a potencialidade de mudança de incolor para verde. As amostras foram analisadas na região do infravermelho, seguida da aplicação do método do Fator de Ametista (f_a) e análise termogravimétrica (TGA). Todas as amostras apresentaram um pico de absorção em 3585 cm^{-1} e uma ampla banda que variou entre $3445\text{-}3428\text{ cm}^{-1}$. Absorções nestes comprimentos de onda indicam que as amostras desenvolverão a cor verde ou violeta. Após a exposição à dose de 900 kGy todos os cristais modificaram a cor. Algumas amostras desenvolveram zonação de cor ao longo do cristal: (1) do incolor ao verde acinzentado e (2) do verde acinzentado ao levemente violáceo. Amostras de Nova Bréscia (grupo NB1) desenvolveram zonação de cor variando do esverdeado para o incolor, seguido de ametista, que ocorre como um cristal fantasma na porção apical, e novamente incolor. Amostras do grupo NB3 desenvolveram coloração verde acinzentada mais uniforme, com apenas uma das amostras com zonação pervasiva entre o cinza e o esverdeado. Nas amostras de Progresso (do grupo PRa-II) houve zonação de cor entre incolor/levemente acinzentado e cinza esverdeado; para outros grupos de amostras (grupos PRa-IA; PRb) a cor cinza esverdeada ficou mais uniforme, apresentando pouco contraste com leve zonação entre o verde e acinzentado. Portanto, as amostras de quartzo incolor da região de Progresso e Nova Bréscia são passíveis de mudança de cor sob radiação gama, desenvolvendo principalmente o verde acinzentado e, subordinadamente, violeta. Com o resultado da irradiação, constatou-se que a composição do fluido mineralizante variou durante o processo de cristalização do quartzo, dada a zonação de cor descrita para a maioria dos cristais. As análises de TGA indicam alto conteúdo de água em amostras que permaneceram incolores/levemente acinzentadas após a irradiação. Com isto, sugere-se que o excesso de água estrutural possa inibir o desenvolvimento da cor verde através da radiação gama em cristais de quartzo incolor.

Palavras-chave: Quartzo, irradiação, cor, espectroscopia infravermelha.

ABSTRACT

Colorless quartz can develop several colors when submitted to gamma radiation. One of these colors is grayish green, developed in geode-hosted colorless quartz crystals in volcanic rocks of the Serra Geral Group. Development of this color is associated to the water content present in the quartz crystalline structure, being activated through gamma radiation. Mineralization is related to a hydrothermal system, which supplies water, and thus generates the crystallochemic conditions for the development of green color. In this research, colorless quartz crystal samples hosted in geodes from rhyodacites of the Serra Geral Group were collected, specifically from the Nova Bréscia and Progresso regions, in Rio Grande do Sul. The objective is to investigate the color change to green. Samples were analyzed in the infrared region, followed by applying of the Amethyst Factor (f_a) and thermogravimetric analysis (TGA). All samples presented an absorption peak at 3585 cm^{-1} and a broad band varying between $3445\text{-}3428\text{ cm}^{-1}$. Absorption in these wavelengths indicates the samples will develop green or violet color. After exposition to the dose of 900 kGy all crystals changed color. Some samples developed zonation along the crystal: (1) from colorless to slightly greenish and (2) from grayish green to slightly purplish. Samples from Nova Bréscia (NB1 group) developed color zonation varying from greenish to colorless, followed by amethyst, which occurs as a ghost crystal in the apical portion, and again colorless. Samples of the NB3 group developed a more uniform grayish green color, having just one of the samples developed pervasive zonation from gray to greenish. The Progresso samples (group PRa-II) displayed color zonation from colorless/slightly grayish to grayish green; to other sample groups (PRa-IA; PRb) grayish green color became more uniform, presenting weak contrast with slight zonation from green to grayish. Therefore, colorless quartz samples of the Progresso and Nova Bréscia regions present a potential for development of color under gamma radiation, especially grayish green and, subordinately, purple. From the irradiation results, it was found that the composition of the mineralizing fluid varied during quartz crystallization process, as demonstrated by the color zonation described for most crystals. TGA analyses indicate high water content in samples which remained colorless/slightly grayish after irradiation. Thus, it is suggested that the excess of structural water might inhibit the development of green color through gamma radiation in colorless quartz crystals.

Keywords: Quartz, irradiation, color, infrared spectrometry.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1.** Esquema tridimensional do tetraedro de sílica. O círculo vermelho representa o átomo de Si e os círculos azuis são átomos de oxigênio. Cada átomo de oxigênio do tetraedro de sílica é compartilhado com o oxigênio de outro tetraedro de sílica. Fonte: Extraído de Egger (2006).....10
- Figura 2.** Morfologia do quartzo levógiro e dextrógiro, onde, (m) representa o prisma hexagonal, (r) romboedro positivo, (z) romboedro negativo, (s) pirâmide trigonal e (x) trapezoedro trigonal. A orientação do quartzo é definida pelo lado em que localizado o trapezoedro: levógira quando está na parte superior esquerda do prisma e dextrógira quando se encontra na parte superior direita do prisma. Modificado de Heaney (1994).....11
- Figura 3.** Disposição helicoidal dos átomos de silício (círculos rosa) e oxigênio (círculos vermelhos) em torno do eixo c: A) com a orientação levógira e B) orientação dextrógira. Fonte: Modificado de Akhavan (2018).....12
- Figura 4.** Um dos possíveis processos que geram o defeito NBOHC. Os grupos de silanol (A) são submetidos à radiação gama, gerando o defeito NBOHC + o íon de hidrogênio (B). A seta ligada ao oxigênio representa o spin desemparelhado que interage com o hidrogênio para relaxar a vacância de oxigênio através da formação da ligação Si-Si (Salh, 2011). Modificado de Salh (2011).....14
- Figura 5.** a) Precursores do centro de lacuna e de elétrons, b) formação do centro de lacuna e de elétron após ser submetido à radiação ionizante. Fonte: Extraído de Enokihara (2013).....21
- Figura 6.** Esquema de cores obtidas a partir de quartzo incolor natural. Fonte: Modificado de Nunes *et al.* (2009); Alkmim (2012).....22
- Figura 7.** Ilustração da obtenção de cores a partir de quartzo incolor. As setas azuis representam a radiação ionizante; as setas vermelhas, tratamento térmico; e roxas indicam a radiação ultravioleta. Fonte: Extraído de Alkmim, 2012.....22
- Figura 8.** Mapa simplificado da Província Vulcânica Paraná com indicação da área deste estudo. Fonte: Modificado de Gilg *et al.* (2003).....26
- Figura 9.** Frente de lavra da região de Progresso e Nova Bréscia. A) Entrada de galeria onde é possível observar a porção de exploração em lavra subterrânea e, em B) a ocorrência de geodos decimétricos preenchidos parcialmente por minerais de sílica alojados em rochas ácidas. Fonte: Modificado de Juchem (2014).....29
- Figura 10.** Frente de lavra na região de Progresso. A) Garimpo em atividade e B) detalhe de geodos com preenchimento total ou parcial.....30
- Figura 11.** Figura representativa do tipo de amostras de quartzo incolor selecionadas para esta pesquisa, Figura representativa do tipo de amostras de quartzo incolor selecionadas para esta pesquisa, das quais foram extraídos os fragmentos para análise de FTIR. Foto de Luiz Flavio Pereira Lopes.....31

SUMÁRIO

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	6
1.1 OBJETIVOS	7
1.2 ESTRUTURA E ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	7
CAPÍTULO II - ESTADO DA ARTE E CONTEXTO GEOLÓGICO	9
2.1 ESTRUTURA CRISTALINA DO QUARTZO	9
2.2 DEFEITOS CRISTALINOS	11
2.3 COR NO QUARTZO.....	13
2.3.1 Quartzo verde	15
2.3.1.1 <i>Água molecular e hidroxila x desenvolvimento da cor verde</i>	17
2.3.2 Ametista.....	18
2.4 RADIAÇÃO IONIZANTE NA FORMAÇÃO DA COR NO QUARTZO	19
2.5 ASSINATURA FTIR DO QUARTZO	22
2.6 CONTEXTO GEOLÓGICO	25
CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1 ETAPA DE CAMPO E COLETA DE MATERIAL.....	29
3.2 MÉTODOS	31
3.2.1 FTIR – Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier	31
3.2.2 Fator de Ametista	31
3.2.3 Radiação gama.....	33
3.2.4 Análise Termogravimétrica	33
CAPÍTULO IV - MANUSCRITO DO ARTIGO	34
ABSTRACT	35
INTRODUCTION.....	36
Geological Setting	38
MATERIALS AND METHODS	39
RESULTS.....	41
FTIR spectra	41
Amethyst Factor (f_a) and gamma radiation	42
Thermogravimetric analysis (TGA)	44
DISCUSSION	44
IMPLICATIONS	48
ACKNOWLEDGMENTS	49
REFERENCES CITED	49

CAPÍTULO IV - CONSIDERAÇÕES FINAIS	61
REFERÊNCIAS	63
 APÊNDICE A – FOTOGRAFIAS DAS AMOSTRAS IRRADIADAS	73
 APÊNDICE B – RESUMO APRESENTADO NA SAPIGEO	78
 APÊNDICE C – RESUMO DE CAPÍTULO DE LIVRO PUBLICADO.....	79
 APÊNDICE D – RESUMO APRESENTADO NO CBG	83

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

O quartzo macrocristalino é um mineral utilizado como gema e possui diversas variedades de cores, entre elas o verde. Esta cor pode ser obtida por tratamento térmico de ametista de duas regiões bem específicas, Montezuma em Minas Gerais, e em Nevada (Estados Unidos) (PARADISE, 1982; NASSAU, 1983; ROSSMAN, 1994; GUTTNER *et al.*, 2011). A cor verde também pode ser desenvolvida a partir de cristais de quartzo incolor de origem hidrotermal, em depósitos do tipo “geodo em basalto” do Grupo Serra Geral através da exposição à radiação gama (ENOKIHARA, 2013). A origem da cor verde para o quartzo incolor está relacionada ao conteúdo de água e grupos de hidroxila (OH) presentes na estrutura cristalina (SALH, 2011; ENOKIHARA, 2013). Segundo Rossman (1994), a ocorrência natural de quartzo verde é rara e ainda não muito bem compreendida.

Os principais estudos já realizados sobre obtenção de quartzo verde são relacionados às ocorrências associadas às rochas basálticas toleíticas do Grupo Serra Geral, Província Magmática do Paraná. Estas rochas vulcânicas estão sobrepostas aos arenitos da Formação Botucatu, ambos constituintes da Bacia do Paraná. Estas unidades formaram um sistema hidrotermal que possibilitou a mineralização de ametista em geodos, a partir do aporte de sílica e água meteórica através de fraturas e injetitos de areia que alcançaram porções impermeáveis dos estratos vulcânicos e atuaram no processo mineralizante, formando geodos preenchidos (DUARTE *et al.*, 2009; DUARTE, 2014; HARTMANN *et al.*, 2012). Os geodos podem estar completamente ou parcialmente preenchidos, sendo normalmente constituído por calcedônia, quartzo incolor e ametista, podendo ainda ocorrer calcita, gipsita dentre outros minerais (JUCHEM, 1999).

Entretanto, dentro do Grupo Serra Geral, 3% das rochas possuem composição ácida representada por riocitios-riolitos (PICCIRILLO & MELFI, 1988), que também possuem mineralizações em geodo (JUCHEM, 2014). Para estes depósitos, até o momento não há estudos sobre o desenvolvimento da cor verde por irradiação gama em quartzo incolor.

Para determinar se um cristal pode ter a capacidade do desenvolvimento da cor verde é utilizada, principalmente, a análise na região do infravermelho em cristais de quartzo incolor e, através dos espectros obtidos, é possível aplicar um cálculo denominado Fator de Ametista (f_a) (LIZ *et al.*, 2007; NUNES *et al.*, 2009;

LAMEIRAS, 2012), indicando qual a cor o cristal poderá desenvolver após ser submetido à radiação gama: podendo ser utilizado para o quartzo incolor que desenvolverá a cor verde ou violeta (variedade ametista), Mediante o resultado calculado, tem-se a dose de radiação à que o mineral deve ser exposto para que a cor seja desenvolvida (LAMEIRAS, 2012).

O desenvolvimento da cor em quartzo está relacionado com o ambiente geológico de formação, onde os defeitos na estrutura cristalina, os elementos traços, o conteúdo de água, além de temperatura de cristalização e taxa de crescimento, proporcionam os aspectos favoráveis para o desenvolvimento da cor verde (NASSAU, 1983, 1984; HEBERT; ROSSMAN, 2008; ENOKIHARA, 2013).

A modificação de cor por meio da radiação gama tem sido largamente utilizada para tratamento em gemas, incluindo o quartzo incolor, a fim de desenvolver a cor e aumentar o valor comercial do material. Ainda, o desenvolvimento de cor é uma demanda do setor joalheiro, pois a natureza não dispõe da quantidade de material gemológico com as características de cor requeridas, sendo então imprescindível a obtenção da cor por meio de melhoramento de gemas, internacionalmente denominado de *enhancement*.

1.1 OBJETIVOS

Esta pesquisa tem como objetivo analisar a potencialidade de desenvolvimento de cor em quartzo incolor de geodos hospedados em riodacitos do Grupo Serra Geral, especificamente para garimpos das regiões de Progresso e Nova Bréscia, Rio Grande do Sul. Pretende-se compreender os fatores geoquímicos que controlam a mudança de cor no quartzo desta região.

1.2 ESTRUTURA E ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação está estruturada em cinco capítulos, conforme descrito abaixo:

No capítulo I é abordada a introdução, estrutura e organização da dissertação.

No capítulo II é descrito o estado da arte sobre a estrutura cristalina do quartzo, causas de cor, a coloração verde e violeta (variedade ametista) e contexto geológico da região estudada.

No capítulo III são abordados os materiais e métodos incluindo a localização da área de estudo.

No capítulo IV está o manuscrito do artigo intitulado “*Development potential of green and purple colors in colorless natural quartz from geodes in rhyodacites, Serra Geral Group, Brazil*” submetido ao periódico *American Mineralogist*, compondo o corpo principal da dissertação.

No Capítulo V, as considerações finais são apresentadas.

No Apêndice A estão as fotografias de todas as amostras de quartzo deste estudo após a exposição à radiação gama.

Nos Apêndices B, C e D a produção bibliográfica para divulgação dos resultados parciais em eventos científicos, desenvolvida durante a pesquisa.

CAPÍTULO II - ESTADO DA ARTE E CONTEXTO GEOLÓGICO

2.1 ESTRUTURA CRISTALINA DO QUARTZO

O quartzo (SiO_2) é um dos minerais mais abundantes da crosta terrestre sendo composto por tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$, onde o átomo de silício está localizado no centro do arranjo ligado por quatro vértices ocupados por átomos de oxigênio. Cada vértice de oxigênio é compartilhado com o tetraedro vizinho, formando uma rede cristalina tridimensional e eletronicamente neutra (Figura 1). O tetraedro de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ é a base comum encontrada em todos os polimorfos de sílica conhecidos e de outros silicatos (FRONDEL, 1962; O'DONOGHUE, 1987).

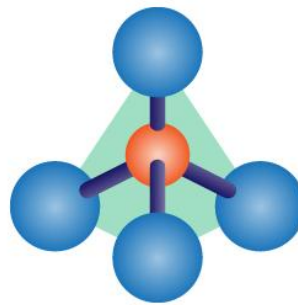


Figura 1. Esquema tridimensional do tetraedro de sílica. O círculo vermelho representa o átomo de Si e os círculos azuis são átomos de oxigênio. Cada átomo de oxigênio do tetraedro de sílica é compartilhado com o oxigênio de outro tetraedro de sílica. Fonte: Extraído de Egger (2006).

O quartzo α (*low-quartz*) é um dos polimorfos de sílicas existentes, além dele há outras oito formas que se cristalizam em diferentes temperaturas e pressões, ou mesmo em condições de pressão e temperatura ambientes. Porém, as principais variedades gemológicas de quartzo são oriundas deste polimorfo de sílica, cuja cristalização ocorre no sistema trigonal, estável a temperaturas inferiores à 573°C na pressão atmosférica ambiente (FRONDEL, 1962). Acima desta temperatura e em pressão ambiente, o quartzo modifica para quartzo β (*high-quartz*) sob o sistema hexagonal. Entre 870°C e 1470°C o polimorfo estável à pressão ambiente é a tridimite (*high-tridymite*). Acima de 1470°C ocorre a cristalização da cristobalita (*high-cristobalite*), atingindo seu ponto de fusão em temperaturas maiores que 1723°C (FRONDEL, 1962). Existem outros polimorfos de sílica, cuja estabilização ocorre em altas temperaturas e altas pressões, como a coesita e a stishovita em que se cristalizam respectivamente no sistema monoclinico e tetragonal (FRONDEL, 1962; KATS, 1962). Stishovita é o único polimorfo de sílica em que o silício aparece com coordenação octaédrica com oxigênio. Keatita é um polimorfo de sílica de origem

sintética cristalizado no sistema tetragonal (KLEIN & DUTROW, 2012). Quando o material fundido de sílica de alta temperatura tem um rápido resfriamento, não há tempo suficiente para cristalização, então forma-se um vidro de sílica (amorfo) ou lechatelierita. Outro material amorfo relacionado ao polimorfismo de sílica é a opala, um gel silicoso hidratado, $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (FRONDEL, 1962; KLEIN & DUTROW, 2012).

O quartzo α , conhecido também como quartzo, é um tectossilicato (grupo dos silicatos) cristalizado no sistema trigonal, subsistema romboédrico, e pertence à classe cristalográfica enantiomórfica 32 (notação de Hermann-Mauguin) denominada de classe trapezoédrica trigonal (CHVÁTAL, 2007; FRONDEL, 1962). O enantiomorfismo é a relação de dois objetos idênticos, mas que não se sobrepõe, como acontece com a imagem de um objeto no espelho. Esta é explicação da formação de cristais ora dextrógiro (*right-handed*), ora levógiro (*left-handed*) (Figura 2), no qual é possível ver macroscopicamente, sendo uma característica de ocorrência comum no quartzo (FRONDEL, 1962; JUCHEM, 1999).

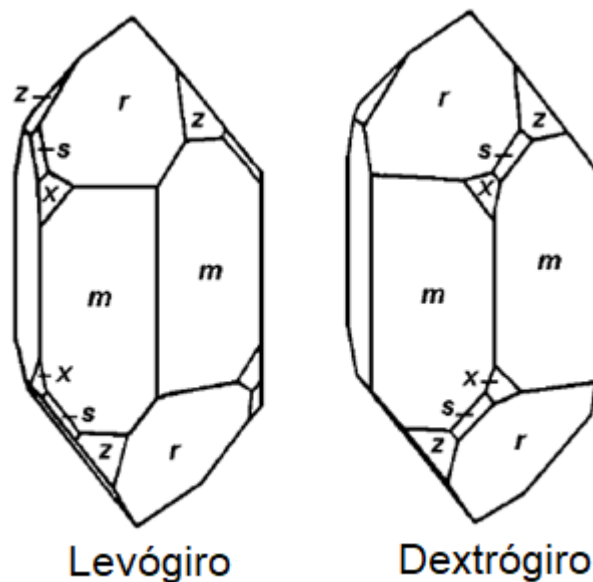


Figura 2. Morfologia do quartzo levógiro e dextrógiro, onde, (m) representa o prisma hexagonal, (r) romboedro positivo, (z) romboedro negativo, (s) pirâmide trigonal e (x) trapezoedro trigonal. A orientação do quartzo é definida pelo lado em que está localizado o trapezoedro: levógiro quando está na parte superior esquerda do prisma e dextrógiro quando se encontra na parte superior direita do prisma. Modificado de Heaney (1994).

Os tetraedros de sílica são ordenados helicoidalmente em torno do eixo de simetria ternário (Figura 3). O eixo cristalográfico c é perpendicular a três eixos do mesmo tamanho ($a_1 = a_2 = a_3$; $a \neq c$) e os ângulos entre os eixos são $a_1 = a_2 = a_3 = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. Não há plano de simetria (JUCHEM, 1999; RYKART, 1995). O quartzo

possui ligação parcialmente iônica e parcialmente covalente, possuindo aberturas (canais) em direção ao eixo c e a. Ao longo do eixo c, a densidade dos átomos é menor, o que permite o deslocamento de impurezas estruturais o longo desse eixo (GUZZO, 1992; NUNES, 2005).

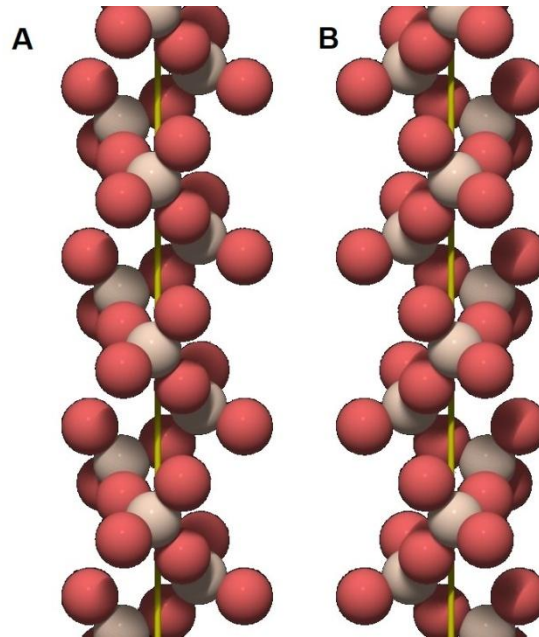


Figura 3. Disposição helicoidal dos átomos de silício (círculos rosa) e oxigênio (círculos vermelhos) em torno do eixo c: A) com a orientação levógira e B) orientação dextrógira. Fonte: Modificado de Akhavan (2018).

No arranjo cristalino do quartzo puro, a célula unitária possui dimensões de aproximadamente de a: 4,913Å e c: 5,405 Å (FRONDEL, 1962). Os cristais geralmente são euédricos, com hábito cristalino prismático, faces prismáticas e estrias horizontais indicando o crescimento. Frequentemente formam-se romboedros positivos e negativos (KLEIN & DUTROW, 2012).

2.2 DEFEITOS CRISTALINOS

É comum a ocorrência de defeitos cristalinos no quartzo, sendo definidos como desvios da estrutura ideal do cristal e são caracterizados como cristais de estrutura real (SALH, 2011). Íons substitucionais e intersticiais, hidroxila e água molecular, além de defeitos de crescimento como geminação, são considerados defeitos (CORTEZÃO, 2001; GÖTZE, 2009). O quartzo com estrutura ideal em seu estado puro é composto por 46,7% de silício e 53,3% de oxigênio.

Segundo Götze (2009), os defeitos de rede podem ser classificados de acordo com sua estrutura e tamanho, como: defeitos pontuais; deslocamentos de átomos; geminações e defeitos relacionados à microinclusões de minerais e fluidos. Além disso, Iwasaki (1991) e Guzzo (1992) classificam os estados de impurezas em estruturais ou inclusões (fluidas ou sólidas). As impurezas estruturais ocorrem em nível de partes por milhão ou bilhão, atuando como elementos-traço no mineral que estão presentes na estrutura cristalina e podem ser dos tipos substitucionais e/ou intersticiais (e.g. Al e Fe) (ENOKIHARA, 2013) e estão diretamente relacionados à sua origem geológica (O'DONOGHUE, 1987; GUZZO, 1992; KLEIN & DUTROW, 2012). O tipo de defeito e a periodicidade são influenciados pelas condições termodinâmicas durante a formação do cristal (GÖTZE, 2009).

O defeito *Non Bridging Oxygen Hole Center* (NBOHC), é um dos defeitos mais comuns na rede e na superfície do dióxido de silício, caracterizado por um átomo de oxigênio desemparelhado ligado a um átomo de sílica, representado como $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$, onde “-” representa a ligação com o átomo de oxigênio e “•” indica um elétron desemparelhado (VACCARO, 2009). Este defeito foi definido como responsável pela formação da cor verde para quartzo incolor de origem hidrotermal associado a geodos e está ligado diretamente com o alto teor de hidroxila (grupo OH) (ENOKIHARA, 2013). Ademais, a alta concentração de silanol (Si-OH) presente nesses cristais também pode estar associada à geminação Lei Brasil que é comumente identificada em cristais formados em baixa temperatura, como ocorre nos cristais de quartzo e ametista do Grupo Serra Geral (SUNAGAWA, 2005; VACCARO, 2009).

Uma das possíveis formações do defeito NBOHC ocorre por meio da exposição dos cristais à radiação gama, em que esta interage com H_2O liberando o H^+ do OH^- através da radiólise (SALH, 2011) e em um membro do grupo silanol (Si-OH), liberando o H. Assim, o defeito Si-OH será modificado em SiO (Figura 4) (HASHIMOTO, 2001; GÖTZE, 2009) e o H liberado atua como íon intersticial nas ligações com o oxigênio desemparelhado (SALH, 2011). Entretanto, o defeito NBOHC também pode ser gerado em sílica “seca” com baixo conteúdo de grupos de OH (SALH, 2011). A formação do SiO (com o H intersticial) gera o centro de cor NBOHC, no qual permite a transmissão no espectro da região do ultravioleta visível em 490 a 540 nm, configurando a cor verde no cristal de quartzo (ENOKIHARA, 2013).

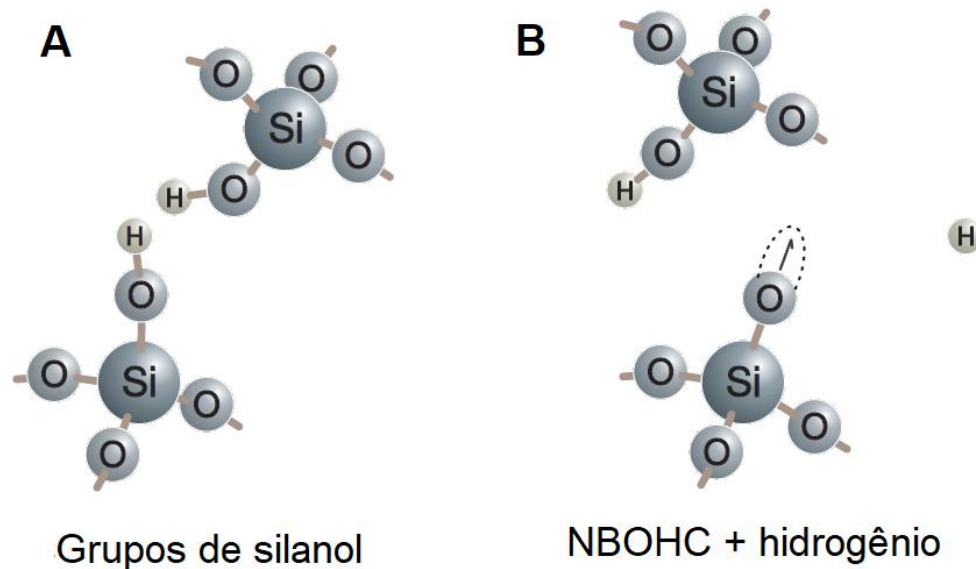


Figura 4. Um dos possíveis processos que geram o defeito NBOHC. Os grupos de silanol (A) são submetidos à radiação gama, gerando o defeito NBOHC + o íon de hidrogênio (B). A seta ligada ao oxigênio representa o spin desemparelhado que interage com o hidrogênio para relaxar a vacância de oxigênio através da formação da ligação Si-Si (Salh, 2011). Modificado de Salh (2011).

Entretanto, segundo Hosaka *et al.* (1986) e Stevens-Kaldefff (2009), os defeitos NBOHC estão localizados em deslocamentos nas estruturas do cristal, sem ligação direta com os tetraedros de sílica, diferenciando dos centros de cores originados de substituições de Si por Al e Fe, podendo também apresentar-se em regiões tensionadas, tais como em defeitos de crescimento e geminações.

2.3 COR NO QUARTZO

A cor é uma das propriedades que mais se destaca no mineral, sendo o resultado da combinação de comprimentos de onda de luz absorvidos e transmitidos pelo cristal dentro do campo visível do espectro eletromagnético, perceptível ao olho humano (KLEIN & DUTROW, 2012).

Existem quatro teorias que explicam a formação de cor nos minerais que foram amplamente estudadas e apresentadas por Nassau (1978, 1980a, 1980b, 1983, 1984), são elas: Teoria do Orbital Molecular, Teoria de Bandas, Teoria dos Efeitos Ópticos e Teoria do Campo Cristalino. Cada teoria está relacionada a uma causa de cor, apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Relação de tipos de Teorias e Causas de cor em minerais.

Teoria	Causa da cor	Exemplo de minerais
Campo cristalino	- Compostos de metais de transição	almandina, malaquita, turquesa.
	- Impurezas de metais de transição	citrino, esmeralda, rubi.
	- Centros de cor	ametista, fluorita, quartzo fumê, berilo (variedade Maxixe).
Orbital molecular	- Transferência de carga	safira azul, lazurita.
	- Materiais orgânicos	âmbar, coral, grafite.
Banda	- Condutores	cobre, ferro, prata.
	- Semicondutores	galena, proustita, enxofre.
	- Semicondutores dopados	diamante azul e amarelo.
Efeitos ópticos	- Dispersão	“Fogo” do diamante, rutilo.
	- Espalhamento	pedra da lua, asterismo, olho de tigre.
	- Interferência	calcopirita iridescente.
	- Difração	opala, ágata.

Fonte: Extraído de NASSAU (1983).

No geral, a causa de cor do quartzo α macrocristalino mais aceita é o centro de cor (Teoria do Campo Cristalino) em que está relacionado com a presença de impurezas na estrutura, onde há substituições dos átomos de sílica na rede cristalina do quartzo. Essas substituições são geralmente feitas pelo ferro e alumínio, presentes como elementos-traço (NASSAU, 1983). Além de substituições, a vacância eletrônica também está relacionada à causa de cor em quartzo.

Segundo Lehmann e Bambauer (1973), o termo ‘centro de cor’ é adotado para designar defeitos de rede no mineral, mesmo não havendo significativa absorção no espectro visível. A coloração causada por íons de metais de transição e terras raras é possível somente de forma limitada, devido à alta valência e pequeno raio iônico.

Os principais íons substitucionais presentes na estrutura cristalina do quartzo que substituem o Si^{4+} , são Fe^{3+} e Al^{3+} , podendo também ser substituído por 4H^+ (HENN; GUTTLER, 2012a). Para os íons trivalentes é necessário realizar o equilíbrio eletrônico por possuírem valência 3^+ . Deste modo, cátions monovalentes como Li^+ , Na^+ , K^+ , H^+ e Fe^{2+} (íons intersticiais) atuam como compensadores de carga (M^+)

(LEHMANN; BAMBABUER, 1973; NASSAU, 1983; HENN; GUTTLER, 2012a). Além disso, pode ocorrer a presença de hidroxila (OH) ou água molecular na estrutura cristalina (SALH, 2011). Essas substituições na rede cristalina absorvem e transmitem certos comprimentos de onda na região ultravioleta visível, fornecendo assim, cor ao mineral. As cores resultantes estão diretamente relacionadas com o tipo de ambiente geológico de formação do quartzo (ROSSMAN, 1994).

2.3.1 Quartzo verde

De acordo com Rossman (1994), o quartzo verde natural é raro e ainda não bem compreendido. Esta cor pode ser obtida por aquecimento de cristais de ametista ou por exposição à radiação ionizante de cristais de quartzo incolor (ENOKIHARA, 2013). O desenvolvimento da cor verde do quartzo está relacionado tanto ao Fe quanto à água molecular e hidroxila. O quartzo verde, variedade prasiolita, é produto do aquecimento de cristais de ametista da região de Montezuma (Minas Gerais) e Nevada (Estados Unidos) quando atingem temperaturas em torno de 400 a 500°C (GUTTLER, 2007). A origem desta cor para estes depósitos está relacionada ao Fe³⁺ intersticial de coordenação octaédrica (I₆) (LEHMANN; BAMBABUER, 1973).

A coloração verde desenvolvida em quartzo incolor de geodos de basaltos do Grupo Serra Geral, é obtida como resultado da radiação ionizante (HENN; GUTTLER, 2012a; ENOKIHARA, 2013). O ambiente de formação destes cristais propicia o desenvolvimento desta cor, em que está relacionado ao grande conteúdo de água molecular e hidroxila. Estas características geoquímicas estão associadas em razão da gênese hidrotermal que integra o transporte de fluidos, de rochas sotopostas à unidade vulcânica Serra Geral, o qual é composto por água de composição meteórica como principal fluido mineralizante para a formação do quartzo (GILG *et al.*, 2003; DUARTE *et al.*, 2011). O Fe também é um elemento presente nestes cristais, mas em baixa quantidade (HENN; GUTTLER, 2012b). Lameiras *et al.* (2009) sugerem que o alumínio possa ter um papel na formação da cor verde.

Segundo Enokihara (2013), as duas únicas ocorrências de origem hidrotermal são as procedentes da Bacia do Paraná e *Thunder Bay Mine*, Canadá, descrita por

Herbert e Rossman (2008). Alguns estudos recentes publicados por Guttler (2007), Henn e Guttler (2009 e 2012a; 2012b), Enokihara (2013) descrevem sobre o quartzo verde irradiado do Rio Grande do Sul. Estudos por espectroscopia na região do ultravioleta visível e no infravermelho médio, juntamente com análises químicas, indicam que a H₂O molecular e OH existentes na rede cristalina do quartzo podem ser os principais responsáveis pela cor verde. Enokihara (2013) define que a origem da cor verde em quartzo incolor hidrotermal é devido ao conteúdo de água molecular e hidroxila, sendo responsáveis para formação do defeito NBOHC na estrutura cristalina do quartzo, que ao receber a radiação natural ou artificial desenvolve a cor verde. A alta concentração de silanol pode estar associada com a presença da geminação Lei do Brasil, em que revela uma geminação quase perfeita no cristal de quartzo das regiões de Ametista do Sul (RS) e Artigas (Uruguai). Ainda segundo Enokihara (2013), através da análise de perda ao fogo (LOI), foi constatado que quanto maior o teor de água, maior é a intensidade da cor após a irradiação, independente da dose à qual o material foi exposto.

O quartzo incolor do Rio Grande do Sul, relacionado aos depósitos hidrotermais do tipo “geodo em basalto”, desenvolve a cor verde, mas com tom acinzentado após ser submetido à radiação gama. Este tom acinzentado é perdido após a exposição aos raios ultravioletas (ENOKIHARA, 2013). Até o momento, não foi encontrado estudo que explique a formação do tom acinzentado do quartzo verde hidrotermal. Segundo Enokihara (2013), a concentração de conteúdo de Al presente pode ser o responsável pelo tom acinzentado do cristal, dado que o centro de cor do Al-h (h = vacância) é induzido por radiação gama (IWASAKI, 1991).

Segundo Guttler (2007), o quartzo verde oriundo do aquecimento da ametista historicamente recebe o nome prasiolita. A diferença entre o quartzo verde irradiado e o quartzo verde proveniente do tratamento térmico da ametista é o mecanismo de geração da cor. Por essa diferença de origem da cor, neste trabalho entende-se como prasiolita apenas o material resultante do aquecimento da ametista e quartzo verde procedente da irradiação do quartzo incolor de origem hidrotermal.

2.3.1.1 Água molecular e hidroxila x desenvolvimento da cor verde

Segundo Guzzo (1992), a associação O-H ocorre na forma de H₂O molecular, OH ligados a íons metálicos substitucionais ou intersticiais, OH ligados ao Si gerando grupos de silanol (Si-OH) e em centros 4H-O em substituição do Si. A água molecular e hidroxila (OH) são incorporadas durante a formação do cristal de quartzo (GUZZO, 2009) em lacunas e canais de estrutura ou como grupos de OH (LIAS *et al.*, 1973). A incorporação destes elementos é associada à baixa temperatura de cristalização do quartzo de geodos em rochas basálticas (JUCHEM, 1999, GILG *et al.*, 2003; DUARTE *et al.*, 2011), que segundo estes autores, é inferior a 100°C.

De acordo com Aines e Rossman (1984), a alta concentração do conteúdo de água está relacionada a uma taxa de crescimento rápido do cristal, que por sua vez, influencia também na incorporação de outras impurezas (LIAS *et al.*, 1973). Hosaka *et al.* (1986), Laudise e Barns (1988) e Stevens-Kaldefff (2009) complementam que defeitos na morfologia do cristal, como geminações, defeito de crescimento em espiral e em degrau também estão relacionadas à taxa de crescimento do cristal.

Hebert e Rossman (2008) observaram em seu estudo sobre quartzo incolor associado a veios hidrotermais hospedados numa intrusão granítica em *Thunder Bay* (Ontário, Canadá), que a parte do cristal que obteve a coloração cinza esverdeada possuía maior quantidade de água em relação às outras partes. Estes mesmos autores, investigaram que no estágio inicial de cristalização do quartzo incolor há uma concentração de H₂O no ambiente. Ao longo da evolução do sistema, a quantidade de H₂O foi diminuindo juntamente com a taxa de crescimento. No estágio tardio de cristalização, em que forma-se a ametista, o OH está predominantemente presente. A intensidade da cor verde obtida após a irradiação tem correlação com o conteúdo de água molecular no cristal, contudo em cristais de ametista há uma correlação inversa (HEBERT; ROSSMAN, 2008; ENOKIHARA, 2013), dado que a presença da água molecular e silanol saturam a formação do centro de cor baseado no Al, que gera a cor preta ou fumê e Fe⁴⁺ que desenvolve a cor violeta da ametista, quando exposta à radiação ionizante (HASHIMOTO, 2001; ENOKIHARA, 2013). Isto explica o desenvolvimento da variação de tons de ametista até dentro de um mesmo geodo (CLERICI, 2010), uma vez que o conteúdo de água molecular e OH pode variar no fluido mineralizante ao longo da formação do cristal

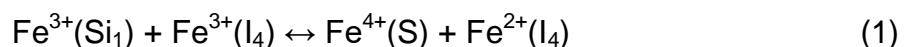
bem como receber novos pulsos de fluido hidrotermal relacionado à mineralização (HARTMANN *et al.*, 2012).

Além disso, Guzzo *et al.* (1997) salienta que a alta concentração de H₂O e OH em cristais de quartzo afetam o desenvolvimento da cor mediante altas doses de radiação ionizante.

2.3.2 Ametista

O ferro pode estar presente na estrutura cristalina do quartzo como íon substitucional da sílica ou como íon intersticial em coordenação tetraédrica (I₄) ou octaédrica (I₆). Porém, a substituição é restrita em razão das diferenças do raio iônico e valência com o átomo de silício (HENN; GUTTLER, 2012a). O ferro tem sido atribuído como responsável pela cor da ametista (LEHMANN; BAMBABUER, 1973; COHEN, 1985; ROSSMAN, 1994), entretanto é necessário que haja exposição à radiação ionizante, promovendo assim a transferência de carga, para que a coloração se desenvolva (HUTTON, 1964; BERTHELOT, 1906 *apud* ROSSMAN, 1994; COX, 1977).

Segundo Lehmann e Bambauer (1973) a formação da cor violeta da ametista é descrita na seguinte Equação (1):



Onde a transição de elétrons é causada por radiação gama, em que um elétron do Fe³⁺ substitucional é ejetado e capturado pelo Fe³⁺ intersticial, ocorrendo a oxidação do Fe³⁺ substitucional para Fe⁴⁺ e a redução do Fe³⁺ intersticial para Fe²⁺. Entretanto, alguns pesquisadores afirmam que o íon Fe³⁺ intersticial possui coordenação octaédrica (I₆) como precursora do centro responsável pela cor da ametista (COHEN; HASSAN, 1974; COHEN, 1975). De acordo com Lehmann e Bambauer (1973), Neumann e Schmetzer (1984) o Fe³⁺ intersticial apresenta-se em sítio de coordenação tetraédrica (I₄) e, ainda segundo estes autores, o Fe³⁺ intersticial com coordenação octaédrica manifesta-se em quartzo verde, variedade prasiolita, resultado do tratamento térmico de ametista. A origem da cor verde para a variedade prasiolita está relacionada ao Fe, enquanto o mecanismo que gera a cor

verde em quartzo de geodos do Grupo Serra Geral está relacionado ao conteúdo de água molecular ou hidroxila (GUTTLER, 2007).

A intensidade da coloração da ametista está associada ao alto teor de ferro (HOLDEN, 1925). Segundo Nassau (1980a; 1980b), o ferro na ametista proporciona o defeito em que permite o desenvolvimento da cor através da irradiação. Em suma, o papel do Fe e da radiação na coloração da ametista é aceito por muitos estudiosos, embora ainda haja discussões sobre sua posição estrutural (ROSSMAN, 1994).

A distribuição da cor da ametista geralmente não é uniforme ao longo do cristal. A cor violeta tende a se concentrar nas faces do romboedro positivo $r = \{10\bar{1}1\}$, enquanto os setores prismáticos são incolores ou brancos (HENN; GUTTLER, 2012b).

A ametista perde a coloração transformando-se em incolor em temperaturas em torno de 300-400°C (FRONDEL, 1962; NASSAU, 1984). Cristais de ametista de geodos de basalto do Grupo Serra Geral convertem-se em citrino (amarelo alaranjado à amarelo amarronzado) em torno de 500-600°C (FISCHER, 1999) transformando-se em Fe^{3+} (S_1) e Fe^{3+} (I_4), ocorrendo assim a precipitação de partículas de hematita (Fe_2O_3) e lacunas de oxigênio (DOTTO; ISOTANI, 1991; HENN; GUTTLER, 2012b).

2.4 RADIAÇÃO IONIZANTE NA FORMAÇÃO DA COR NO QUARTZO

A radiação ionizante é a radiação com energia alta o suficiente para ionizar átomos e moléculas, sendo capaz de adicionar ou remover elétrons. O processo pode ocorrer tanto naturalmente pelo decaimento de um elemento radioativo ou por meio artificial (NASSAU, 1980). A radiação ionizante é usada para a modificação ou intensificação de cor em gemas, dentre das possibilidades estão os raios gama, raios-x e feixe de elétrons de alta energia. A mais utilizada é a radiação gama, por não gerar radioatividade na gema, desenvolver cores uniformes, além de consumir pouca energia e não produzir aquecimento na superfície do mineral. Para a radiação gama geralmente utiliza-se fonte de cobalto-60 (NASSAU, 1980, 1983; FAVACHO *et al.*, 2001).

A radiação gama provoca deslocamento de elétrons formando centros de lacuna e de elétrons (Figura 5). O precursor de centro de lacuna possui elétrons emparelhados no qual, sob a radiação ionizante ejeta um elétron, formando o centro de lacuna ou centro de vacância. O elétron ejetado irá formar o centro de elétrons, este elétron ejetado pela radiação pode ser proveniente de um átomo, molécula ou íon que tenham originalmente um par de elétrons (ENOKIHARA, 2013).

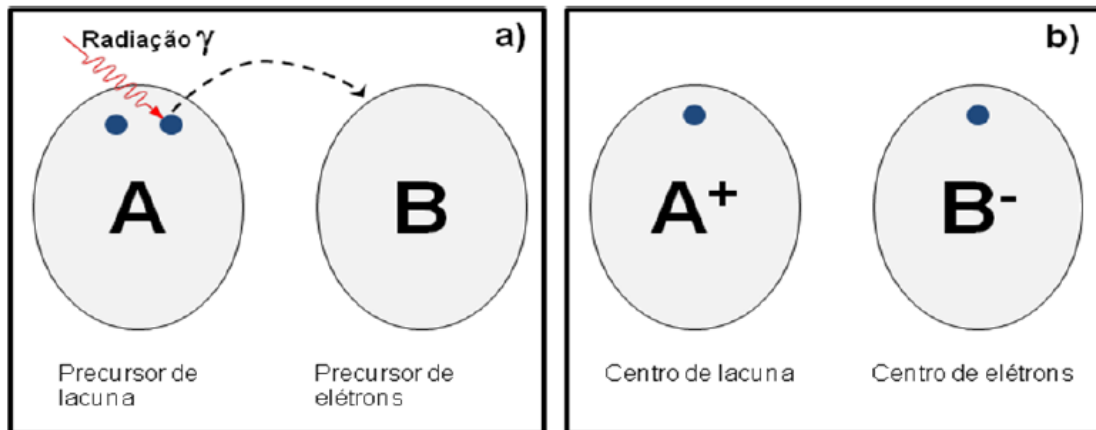


Figura 5. a) Precursores do centro de lacuna e de elétrons, b) formação do centro de lacuna e de elétron após ser submetido à radiação ionizante. Fonte: Extraído de Enokihara (2013).

Os centros de elétron e de lacuna podem absorver fótons de determinados comprimentos de onda na região do espectro visível ocasionando desta maneira o desenvolvimento de cor no mineral (NASSAU, 1984). Estes centros formam o Centro de Cor. O tratamento térmico pode reverter o processo e modificar a cor, ou alterar para incolor. A exposição à radiação ultravioleta (UV) melhora a cor e também pode deixar o quartzo incolor (NUNES *et al.*, 2009). Nas Figuras 6 e 7, são apresentados esquemas de cores obtidas a partir de quartzo incolor por radiação gama, com subsequente tratamento térmico e exposição à radiação UV.

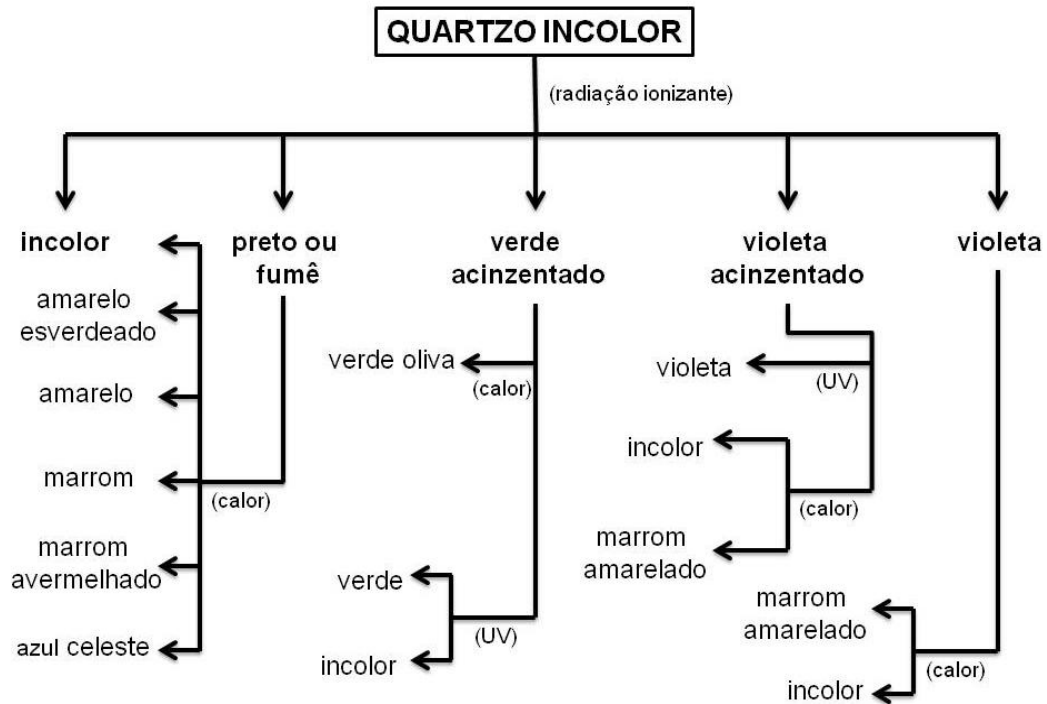


Figura 6. Esquema de cores obtidas a partir de quartzo incolor natural. Fonte: Modificado de Nunes *et al.* (2009); Alkmim (2012).



Figura 7. Ilustração da obtenção de cores a partir de quartzo incolor. As setas azuis representam a radiação ionizante; as setas vermelhas, tratamento térmico; e roxas indicam a radiação ultravioleta. Fonte: Modificado de Alkmim, 2012.

No quartzo puro não há presença de íons de impurezas em sua rede cristalina permanecendo incolor após cessar a radiação gama. Esse fato é devido à falta de

íons intersticiais ou precursores de centro de elétron na estrutura em que capturariam o elétron ejetado pela radiação. Desse modo, os elétrons excitados retornam sua posição original por não haver estabilidade eletrônica (NASSAU, 1983). Entretanto, o quartzo que possui íons de impurezas ao ser submetido a radiação gama, forma os centros de lacuna e de elétrons. Cátions monovalentes como Li^+ , Na^+ , K^+ , H^+ e Fe^{2+} atuam como compensador de carga e mantém o balanço eletrônico em equilíbrio, tornando estável a cor obtida (ENOKIHARA, 2013). A temperatura que acarreta a perda da cor pode variar de um mesmo tipo de quartzo, no qual depende do centro de elétron ou vacância que capturou o portador de carga (CORTEZÃO, 2001).

2.5 ASSINATURA FTIR DO QUARTZO

A região infravermelha do espectro eletromagnético pode ser empregada para identificar o potencial de desenvolvimento de cor em quartzo incolor natural por meio da radiação gama e tratamento térmico. A região entre 2300 e 3018 cm^{-1} são bandas que são pouco afetadas pelas impurezas. Enquanto a região entre 3200 e 3600 cm^{-1} está relacionada ao desenvolvimento da cor em quartzo incolor (LAMEIRAS, 2012). Essa região do espectro fornece informações sobre os elementos-traço presentes, tais como ferro, alumínio, lítio, sódio, hidrogênio e potássio. Desta forma, possibilita correlacionar os espectros de absorção no infravermelho do quartzo incolor e seu comportamento resultante após irradiação e aquecimento (LIZ *et al.*, 2007). Para os comprimentos de onda acima de 3630 cm^{-1} há mais ruídos no espectro e estão provavelmente relacionados à microinclusões (HEBERT; ROSSMAN, 2008).

Em temperatura ambiente, o quartzo incolor natural possui as seguintes bandas de absorção: 2499, 2600, 2677, 2771, 2935 e 3063 cm^{-1} . Amostras que não desenvolvem cor após a irradiação, além das citadas anteriormente, também apresentam bandas em 3202 e 3304 cm^{-1} (NUNES *et al.*, 2009). Segundo Kats (1962) e Bahadur (1989), as bandas 3200 e 3000 cm^{-1} são bandas vibracionais de alongamento Si-O. As bandas presentes em quartzo incolor em 2499 a 2771 cm^{-1} não são afetadas pela irradiação e em virtude disso são usadas para normalização do espectro a fim de alinhar o comprimento de outras bandas (LIZ *et al.*, 2007).

Amostras de quartzo incolor natural que exibem bandas em 3381, 3433 e 3483 cm^{-1} , desenvolvem cores acinzentadas ou pretas após irradiação e amarelo esverdeado, amarelo ou marrom (citrino) seguido de aquecimento (LAMEIRAS, 2012). Uma proeminente banda em 3483 cm^{-1} em relação às bandas 3433 e 3381 cm^{-1} , significa que o cristal de quartzo desenvolverá cores mais intensas. Esta banda 3483 cm^{-1} está relacionada ao Al-Li^+ (NUNES *et al.*, 2009; LAMEIRAS, 2012). A banda 3380 cm^{-1} é associada à ligação Al-OH .

As amostras que se tornam verde oliva acinzentada após irradiação e verde oliva após aquecimento apresentam bandas em 3404 e 3510 cm^{-1} além das bandas 3381, 3433 e 3483 cm^{-1} . Essa variedade de verde oliva é chamada por Liz *et al.* (2007) de heminefita.

Quartzo incolor que se torna violeta (variedade ametista) ou verde acinzentado após irradiação mostra uma absorção em aproximadamente 3430-3440 cm^{-1} e em 3585 cm^{-1} . A intensidade de absorção destas amostras na região do infravermelho na faixa de 3441 cm^{-1} permite detectar se a amostra tem potencial para desenvolver a cor verde ou violeta. Uma ampla banda de absorção neste comprimento de onda significa que o quartzo incolor desenvolverá a cor verde (LIZ *et al.*, 2007; NUNES *et al.*, 2009). A forte absorção na região de 3000 cm^{-1} também é um indicativo do desenvolvimento da cor verde. O espectro da amostra que se modifica para ametista mostra um intenso pico em 3585 cm^{-1} em relação às outras bandas (NUNES *et al.*, 2009). Segundo Guzzo (2009), a banda em 3585 cm^{-1} é atribuída ao defeito $[\text{H}_4\text{O}_4]^0$, mas também pode estar provavelmente relacionada ao ferro (NUNES *et al.*, 2009; Lameiras, 2012). A região do comprimento de onda em 3430-3450 cm^{-1} é relacionada à H_2O molecular (HEBERT; ROSSMAN, 2008). Além disso, também é atribuída ao alumínio compensada por sódio e hidroxila (NUNES; LAMEIRAS, 2005; NUNES *et al.*, 2009).

Em seu estudo, Staats e Kopp (1974) sugerem que as bandas de absorção na região de 3400 cm^{-1} são influenciadas pela localização estrutural das impurezas e não somente pelo tipo ou quantidade. Segundo Nunes e Lameiras (2005), a intensidade das bandas de absorção é associada ao teor relativo dos elementos-traço presentes. Quanto maior for a área de absorção, maior será o potencial de desenvolvimento de cor (LIZ *et al.*, 2007). O Quadro 1 exhibe a relação das bandas de absorção em temperatura ambiente com suas respectivas cores após irradiação.

Quadro 1 - Bandas de absorção no espectro infravermelho em temperatura ambiente e suas respectivas associações

Banda (cm ⁻¹)	Observação	Cor após irradiação
2499	Forte, sempre presente	Sem relação
2600	Forte, sempre presente	Sem relação
2677	Forte, sempre presente	Sem relação
2771	Forte, sempre presente	Sem relação
2935	Pequena banda, sempre presente	Sem relação
3063	Pequena banda, sempre presente	Sem relação
3202	Pequena banda, sempre presente de Si-OH	Sem relação
3303*	Pequena banda, sempre presente de Si-OH e associada a Al-OH	Sem relação
3381*	Relacionada a Al-OH	Fumê a preto
3433*	Relacionada Al-OH/Na ⁺	Fumê a preto
3483*	Relacionada a Al-OH/Li ⁺	Fumê a preto
3404 e 3510*	Sem atribuição	Fumê – verde oliva
3440	Associada ao OH-Li ⁺	-
3441* e 3585	3441 é uma banda larga.	Violeta
3441* e 3585	3441 é uma banda larga. Forte absorção em 3000 cm ⁻¹	Verde acinzentado (prasiolita) ou preto
3585	Possivelmente relacionada ao Fe-OH/Na ⁺	-
3595	A maioria das amostras não apresenta esta banda	Sem relação

*A posição das bandas pode variar de 10 a 20 cm⁻¹.

Fonte: Extraído de Liz *et al.* (2007); Miyoshi *et al.* (2004); Nunes *et al.* (2009) e Lameiras (2012).

2.6 CONTEXTO GEOLÓGICO

A Bacia do Paraná é uma bacia intraplaca com acumulações de rochas sedimentares e vulcânicas. As rochas vulcânicas fazem parte da chamada Província Vulcânica Paraná (Figura 8) compondo-se por um extenso derrame de lavas ocasionado pela ruptura do Gondwana e abertura do Oceano Atlântico Sul que gerou um intenso vulcanismo fissural de composição básica e ácida (ZALÁN *et al.*, 1990; MILANI *et al.*, 1998).

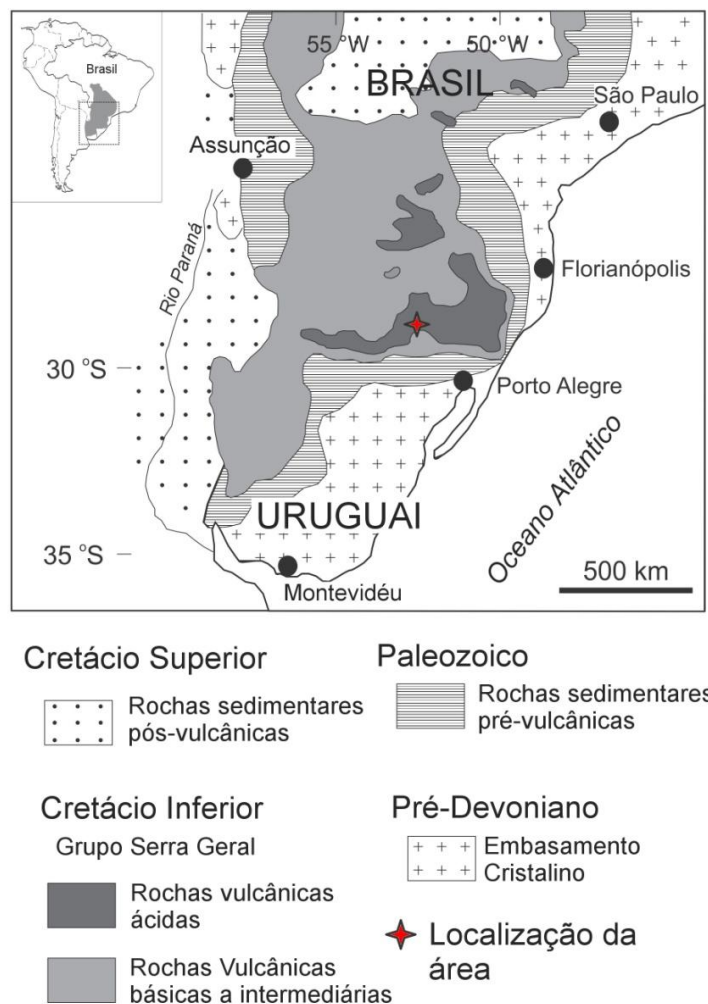


Figura 8. Mapa simplificado da Província Vulcânica Paraná com indicação da área deste estudo. Fonte: Modificado de Gilg *et al.* (2003).

Por meio de datações utilizando o método $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ em rochas vulcânicas do Grupo Serra Geral, constatou-se uma idade de aproximadamente 133-130 Ma (Período Cretáceo) (RENNE *et al.*, 1992; TURNER *et al.*, 1994; MINCATO *et al.*, 2003).

O Grupo Serra Geral cobre parte dos estados de Minas Gerais, Mato Grosso do Sul, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Além de regiões do Paraguai, Argentina e Uruguai (ALMEIDA, 1986). O vulcanismo do Grupo Serra Geral é caracterizado por sucessivos derrames superpostos, compostos por rochas de basaltos toleíticos (90% do volume total de rochas), andesitos toleíticos (7% do volume total de rochas), e riodacitos-riolitos (3% do volume total de rochas) (PICCIRILLO & MELFI, 1988). Bellieni *et al.* (1986) classificam as rochas vulcânicas ácidas do Grupo Serra Geral em do tipo Palmas e tipo Chapecó. Segundo Nardy *et al.* (2008), as rochas do tipo Palmas são rochas de coloração cinza-clara podendo adquirir um vermelho-acastanhado; a textura é definida como afírica, hipocristalina a holohialina com aspecto “sal e pimenta”. Quando apresenta textura holohialina, possuem coloração preta com brilho de piche (*pitchstone*). Já as rochas do tipo Chapecó são descritas como porfiríticas com coloração cinza clara, e quando alteradas apresentam-se acastanhadas. Além disso, a mineralogia do tipo Palmas é composta principalmente por microfenocristais plagioclásio (labradorita), seguida de augita, magnetita, pigeonita e apatita. As rochas do tipo Chapecó caracterizam-se mineralogicamente por fenocristais de andesina, com menor concentração de augita, pigeonita, magnetita e apatita.

Juchem (2014) descreveu as rochas ácidas mineralizadas das regiões de Nova Bréscia e Progresso como rochas de coloração preta de aspecto vítreo a resinoso (*pitchstone*), ocorrendo intercaladas com rochas de coloração cinza a cinza acastanhado de textura afanítica a afírica. Em análise petrográfica, Juchem (2014) identificou microfenocristais e micrólitos de plagioclásio, piroxênio e opacos em uma massa vítrea com cristálitos. De acordo com estas características, essas rochas são classificadas como tipo Palmas (Nardy *et al.*, 2008).

As rochas portadoras das mineralizações que foram estudadas nesta pesquisa são, segundo a classificação litogeoquímica de De La Roche *et al.* (1980), definidas como riodacitos (JUCHEM, 2014). Bergmann *et al.* (2017) adquiriram um resultado litogeoquímico semelhante, indicando principalmente riodacitos, tendo entretanto, uma amostra apontando riolito e riolito alcalino. Segundo Juchem (2014), as rochas da região de Nova Bréscia e Progresso pertencem ao subgrupo Caxias do Sul (alto-Ti) de acordo com a classificação de Nardy *et al.* (2011).

Sotoposta ao Grupo Serra Geral, se encontra a Formação Botucatu, uma unidade sedimentar depositada em um ambiente desértico, composta por dunas eólicas (SCHERER, 1998, 2000; ZALÁN *et al.*, 1990), no qual é hospedado atualmente, em parte, o Sistema Aquífero Guarani.

O Grupo Serra Geral possui depósitos economicamente importantes de ametista e ágata, do tipo geodo em basalto, sendo o Distrito Mineiro do Alto Uruguai, um depósito de classe mundial. A mineralização ocorre preenchendo geodos, cavidades abertas nas rochas, que podem estar totalmente ou parcialmente preenchidos. A gênese dos geodos é, aqui nesta pesquisa, atribuída a um evento hidrotermal epigenético (DUARTE *et al.*, 2009), que aporta fluidos meteóricos das unidades sedimentares sobrejacentes (GILG *et al.*, 2003) até às rochas vulcânicas, iniciando um prolongado processo mineralizante que possui ao menos quatro eventos hidrotermais bem definidos (HARTMANN *et al.*, 2012). O fluido hidrotermal percolou o pacote vulcânico através de explosões hidráulicas, fraturando as rochas e formando brechas, assim dando início aos processos de abertura de cavidades (geodos) (DUARTE, 2008; DUARTE *et al.*, 2009). Subsequentemente ocorreram injeções de areia (HARTMANN *et al.*, 2012) como fonte de sílica, água e outros elementos menores responsáveis pela mineralização dos geodos. O fluido mineralizante é aquoso, de origem meteórica, e a mineralização ocorreu em baixa temperatura (>100°C) (JUCHEM, 1999; GILG *et al.*, 2003; DUARTE *et al.*, 2009).

Vale destacar que as mineralizações em geodos são principalmente retratadas na literatura como provenientes de depósitos alojados em basalto (JUCHEM, 2014). Entretanto, estudos recentes (SIRTOLI *et al.*, 2005; FIANCO *et al.*, 2006; HOPPE, 2012; JUCHEM, 2014) identificam a relevância da ocorrência em depósitos hospedados em vulcânicas ácidas, com extração a céu aberto e também em galerias subterrâneas (Figura 9), tal como procede-se a exploração em Ametista do Sul. Os geodos da região de Nova Bréscia e Progresso são preenchidos totalmente ou parcialmente, possuindo uma fina camada externa de calcedônia, ocasionalmente apresentando-se bandada (ágata), seguida de uma camada de quartzo incolor a leitoso, podendo progredir ou não a ametista (HOPPE, 2012).

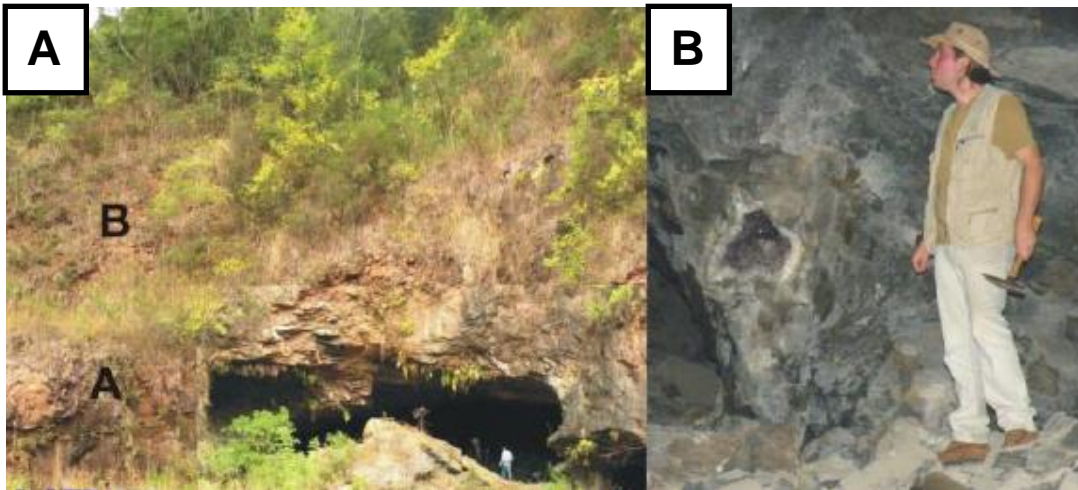


Figura 9. Frente de lavra da região de Progresso e Nova Bréscia. A) Entrada de galeria onde é possível observar a porção de exploração em lavra subterrânea e, em B) a ocorrência de geodos decimétricos preenchidos parcialmente por minerais de sílica alojados em rochas ácidas. Fonte: Modificado de Juchem (2014).

CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 ETAPA DE CAMPO E COLETA DE MATERIAL

As amostras de quartzo incolor foram coletadas da região de Nova Bréscia e Progresso, localizadas a aproximadamente 200 quilômetros de Porto Alegre, Rio Grande do Sul. Os geodos mineralizados estão hospedadas em rochas vulcânicas ácidas, de garimpos a céu aberto (Figura 10A), ou frente de lavra subterrânea. As amostras foram coletadas de garimpos em atividade e de frentes de lavra abandonadas. O material selecionado, quartzo incolor, ocorre como preenchimento parcial ou total de geodos (Figura 10B), e normalmente não é apreciado pelo comércio de minerais gemológicos, justamente por não possuir aspectos de cor interessantes. No Quadro 2 consta os pontos de localização dos garimpos.

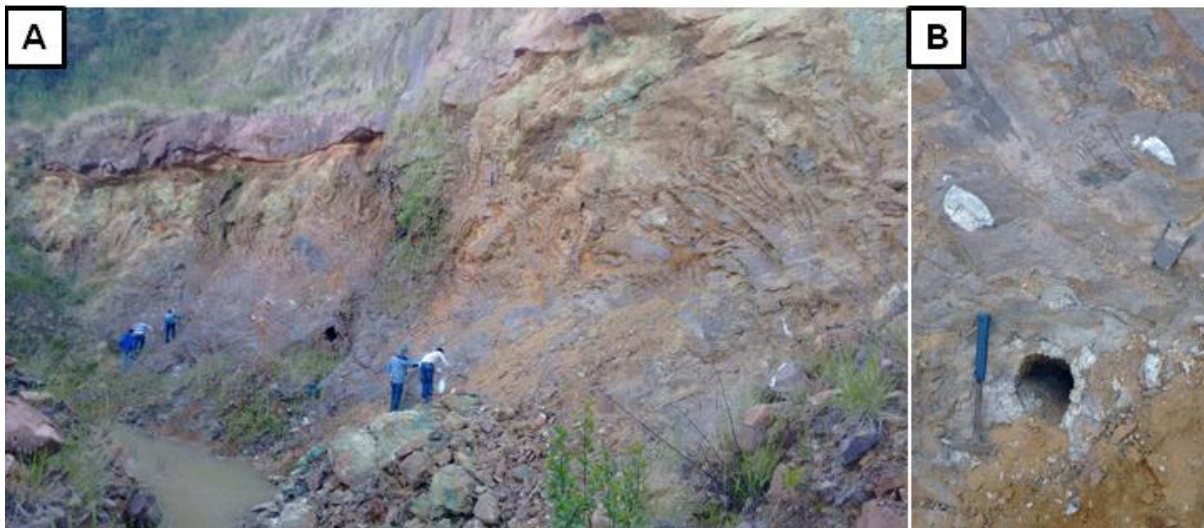


Figura 10. Frente de lavra na região de Progresso. A) Garimpo em atividade e B) detalhe de geodos com preenchimento total ou parcial.

Quadro 2. Localização dos pontos amostrados

Região	Grupo	Localização	Cota
Nova Bréscia	NB1	29° 6'34.35" S 52°20'50.40" O	400 m
	NB3	29°10'44.30" S 52°20'6.83" O	490 m
Progresso	PRa_II	29°14'43.2" S 52°16'23.2" W	560-570 m
	PRa_IA		
	PRb		520 m

As amostras selecionadas são fragmentos de quartzo incolor (Figura 11) nos quais foram analisadas 17 amostras de Progresso e Nova Bréscia, hospedadas em riodacitos. As amostras de Nova Bréscia foram nomeadas de NB1 e NB3, situadas na cota de 400 m e 490 m, respectivamente. Na mina de Progresso foram coletadas amostras de duas cotas, em 560-570 m denominadas de PRa e em 520 m nomeadas de PRb. As amostras PRa foram divididas em dois grupos, pois foi possível observar um tom amarelado em algumas das amostras. O grupo PRa-IA representa as amostras incolores levemente amareladas e o grupo PRa-II para amostras incolores. O grupo PRb está sotoposto ao grupo PRa.

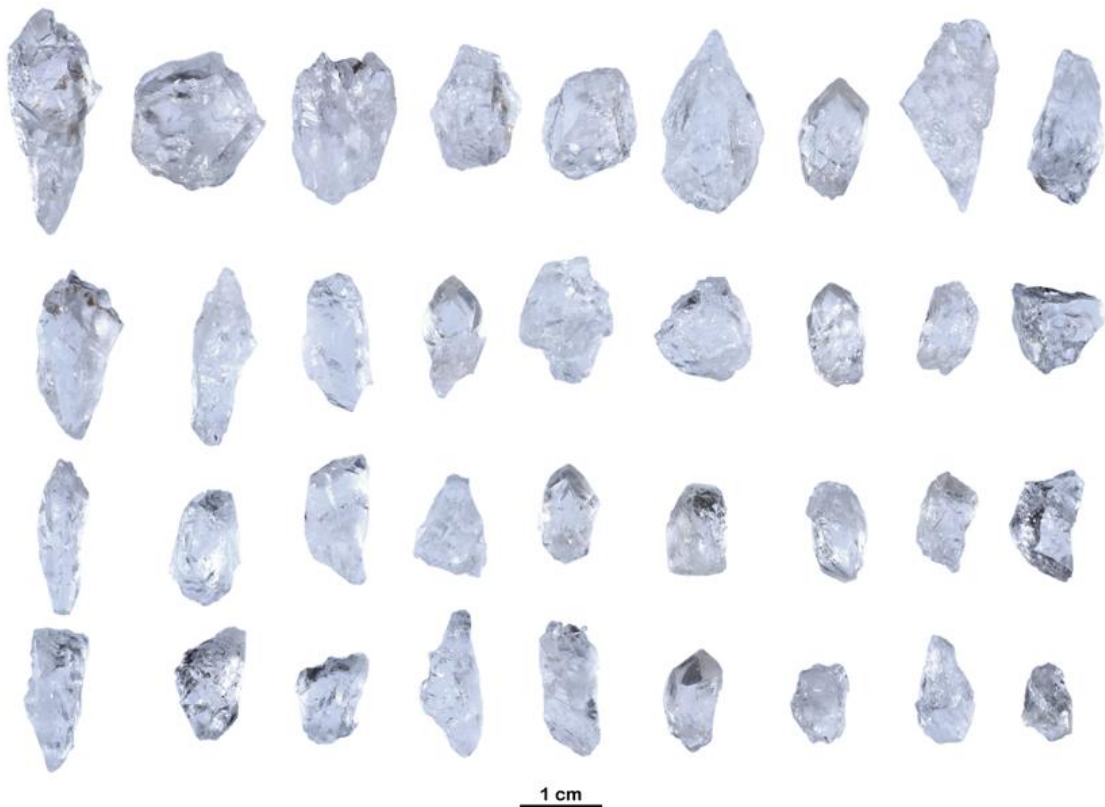


Figura 11. Figura representativa do tipo de amostras de quartzo incolor selecionadas para esta pesquisa, das quais foram extraídos os fragmentos para análise de FTIR. Foto de Luiz Flavio Pereira Lopes.

Para a análise no FTIR, foram retiradas lascas dos cristais de quartzo incolor com espessura variando de 0,5 a 2 mm, sem orientação cristalográfica. A maioria das amostras é transparente, possuindo assim, boa qualidade óptica. As lascas e seus respectivos cristais foram submetidos à radiação gama.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 FTIR - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

A técnica de análise na região do infravermelho FTIR permite indicar a presença de H₂O molecular, hidroxilas (OH) e silanol (Si-OH) através do espectro de absorção e correlacionar com a formação da cor verde (ENOKIHARA, 2013). Deste modo, foi utilizado o FTIR marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 400, no Laboratório de Pesquisas Gemológicas (LAPEGE) do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) no Rio de Janeiro/RJ.

Foi utilizada a região que compreende o infravermelho médio (2500 a 4000 cm⁻¹). Neste intervalo, apresentam-se picos de absorbância relativos a elementos-traço, centros de cor e ligações relacionadas a grupos de OH (LIZ *et al.*, 2007). Os espectros foram obtidos em temperatura ambiente, com resolução de 4 cm⁻¹ e com 16 varreduras. Como a espessura dos fragmentos é variável, os valores de absorbância são relativos em termos de comparação. Para isso utiliza-se para a normalização dos espectros as bandas de 2499 à 2771 cm⁻¹ por geralmente estarem presentes no quartzo e não serem influenciadas pela irradiação (Nunes *et al.* 2009). Os espectros de absorção podem ser normalizados tomando a altura de uma dessas bandas igual a um valor fixo e ajustando os outros pontos de maneira proporcional (LIZ *et al.*, 2007). Deste modo, foi calculada a média de absorção das amostras, obtendo o comprimento de onda em 2681 cm⁻¹ para equivaler a 1 em unidade de absorbância (u.a). A confecção dos gráficos foi trabalhada no software Origin®.

3.2.2 Fator de Ametista

Para a determinação do potencial de desenvolvimento da cor verde no quartzo incolor após exposição à radiação gama, utiliza-se o cálculo do Fator de Ametista (f_a), de forma a otimizar o processo de irradiação. Esta técnica foi desenvolvida por Liz *et al.* (2007) no qual já foi utilizado em outros trabalhos (NUNES, 2008; LAMEIRAS, 2012; ALKMIM, 2012) também permite indicar o valor da dose de radiação que o mineral irá receber. Atualmente o método do Fator de Ametista é amplamente utilizado em cristais de quartzo incolores que se destinam

ao tratamento por radiação (Lameiras, 2012). O Fator de Ametista é calculado utilizando-se a seguinte Equação (2):

$$f_a = \frac{h_1}{h_2} \quad (2)$$

Onde, h_1 é a altura da banda larga em aproximadamente 3441 cm^{-1} e h_2 é altura mínima entre 3441 e 3585 cm^{-1} . O cálculo é feito utilizando as alturas dos picos. Amostras que apresentam resultado de $f_a > 2,7$ podem desenvolver a cor violeta após a irradiação com dose maior que 200 kGy (kilo Gray, unidade de dose de radiação absorvida); se $f_a < 2,7$ podem desenvolver a cor verde acinzentado com doses maiores que 600 kGy ; se o f_a estiver entre $2,7$ e $3,3$, é obtido uma coloração entre o violeta e verde, apresentando cor sem valor comercial (LAMEIRAS, 2012).

De forma complementar, calcula-se a área de absorção sob o espectro entre o comprimento de onda 3000 e 3600 (LAMEIRAS, 2012). Segundo Lameiras (2012), se o valor do cálculo da área para $f_a > 2,7$ é < 900 , a amostra desenvolverá a coloração verde acinzentada após a radiação ionizante e um verde fraco quando exposto à radiação ultravioleta e um amarelo fraco se aquecido após a irradiação. Se o valor da área for > 900 os cristais desenvolverão a coloração verde acinzentada após a radiação ionizante e verde sob radiação ultravioleta e incolor ou amarelo se aquecido após a irradiação, como mostra o Quadro 3.

Quadro 3. Potencial de desenvolvimento da cor em quartzo incolor de acordo com o Fator de Ametista

f_a	Área (u.a.cm^{-1})	Dose (kGy)	Cor desenvolvida
$< 2,7$	< 900	> 600	Verde acinzentado após radiação e verde fraco após exposição a raios ultravioletas; incolor ou amarelo fraco após o aquecimento
	> 900		Verde acinzentado após a radiação e verde fraco após exposição a raios ultravioletas; incolor ou amarelo (citrino) após aquecimento
$2,7 \leq f_a \leq 3,3$	Independente	Independente	Sem definição entre o violeta e o verde
$> 2,7$	< 200	> 200	Violeta fraco após a irradiação
	> 200		Violeta após irradiação

Fonte: Extraído de Lameiras, 2012.

3.2.3 Radiação gama

As amostras foram submetidas à radiação gama com fonte de cobalto-60 estocado a seco e expostas a doses de 900 kGy no Irradiador Panorâmico Multipropósito de Categoria II da MDS Nordion, Modelo/número de série IR-214 e tipo GB-127 do Laboratório de Irradiação Gama (LIG) no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), em Belo Horizonte/MG. Neste processo, as amostras foram colocadas em sacos plásticos com identificação da dose recebida em kGy. Essa dosagem foi definida pelo resultado dos ensaios de FTIR. A espectrometria juntamente com os cálculos de Fator de Ametista e da área de absorvância, torna-se possível indicar a cor a ser desenvolvida após a submissão à radiação gama (LAMEIRAS, 2012).

A mudança de cor pela radiação gama foi estimada visualmente e comparada com amostras não tratadas e por fotografias.

3.2.4 Análise termogravimétrica

Após a etapa de exposição à radiação gama, amostras de Progresso foram submetidas à análise termogravimétrica (TGA) utilizando o equipamento TGA Discovery produzido pela TA *Instruments*. Aproximadamente 28 mg (miligramas) de amostra em pó foram aquecidos em um cadinho de platina HT com temperatura inicial de 25°C e temperatura final de 1000°C em uma taxa de aquecimento de 10°C/min, gás nitrogênio 5.0 e com vazão de gás de 25 mL/min. As amostras selecionadas foram PRa-IA e PRa-II, esta última foi serrada e dividida em duas partes por apresentar duas colorações diferentes em cada extremidade do cristal, de um lado exibe coloração esverdeada e do outro lado, incolor. Esta separação foi feita de modo a analisar separadamente as cores.

CAPÍTULO IV - MANUSCRITO DO ARTIGO

Manuscrito submetido ao periódico *American Mineralogist*. Abaixo está a confirmação de recebimento.

6941 Approved MS Receive

aminsubmissions@msubmit.net

Sex 28/12/2018, 09:55

Para: larissatononi@hotmail.com <larissatononi@hotmail.com>

Dear Miss Tononi,

On December 28, 2018, the manuscript entitled "Development potential of green and purple colors in colorless natural quartz from geodes in rhyodacites, Serra Geral Group, Brazil" by Larissa Tononi, Lauren Duarte, Pedro Luiz Juchem, Fernando Lameiras, and Jurgen Schnellrath was approved by the author.

The manuscript has been assigned the Paper #: 6941.

You may check on the status of this manuscript by selecting the "Check Manuscript Status" link under the following URL:

<https://aminsubmissions.msubmit.net/cgi-bin/main.plex?el=A7Kq6DIH6A2JEd5F6A9ftdl76OuUYC9ynHgGxG7HHngZ>

(Press/Click on the above link to be automatically sent to the web page.)

If this is a new paper and not a revision, then the next step will be an authorship check, then an AE assignment. We try to keep the corresponding author apprised of the process of peer review, but the above link is often helpful.

Thank you for submitting your paper to *American Mineralogist*.

Sincerely,

Kristi Bailey, Editorial Assistant
American Mineralogist
peer_review@minsocam.org

**Development potential of green and purple colors in colorless natural quartz from
geodes in rhyodacites, Serra Geral Group, Brazil**

LARISSA LANES TONONI¹, LAUREN DA CUNHA DUARTE^{1, 2}, PEDRO LUIZ
JUCHEM², FERNANDO SOARES LAMEIRAS³, AND JURGEN SCHNELLRATH⁴

¹Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal
do Rio Grande do Sul. Avenida Bento Gonçalves, 9500; 91501-970, Porto Alegre, Rio
Grande do Sul, Brazil

²Laboratório de Gemologia - Departamento de Mineralogia e Petrologia, Instituto de
Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Avenida Bento Gonçalves, 9500;
91501-970, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil

³Laboratório de Irradiação Gama (LIG), Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear,
Avenida Antônio Carlos, 6627; 31270-901, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil

⁴Laboratório de Pesquisas Gemológicas (LAPEGE), Centro de Desenvolvimento da
Tecnologia Mineral, Avenida Pedro Calmon, 900; 21941-908, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro,
Brazil

ABSTRACT

Colorless quartz can develop different colors when submitted to gamma radiation. One of the possible obtained colors is green, and its development is related to the presence of molecular water and groups of hydroxyl in the quartz crystalline structure. The formation of colorless quartz in geodes of the Serra Geral Group is related to a wide hydrothermal system which favors the occurrence of high amounts of water in these crystals, favoring the development of the color green after irradiation. In the present study, quartz crystals hosted in geodes within rhyodacites of the Serra Geral Group, Southern Brazil, were selected for testing of the potential development of the color green. The samples were submitted to infrared (IR) and

thermogravimetric (TGA) analysis, and to the Amethyst Factor method. All samples present an absorption peak in the IR region at 3585 cm^{-1} and a broad band varying between 3445 and 3428 cm^{-1} . Absorptions in this wavelength indicate the quartz crystals developed green or purple color. The results obtained after gamma irradiation at the dose of 900 kGy (kilo Gray) indicate change of color in all samples submitted to radiation. However, unusual color zonations along the crystal prism can be observed in some samples: (1) from colorless to grayish green, and (2) from grayish green to slightly purplish. In one group of samples, there was the development of a color zonation, ranging from greenish through colorless, to an amethyst ghost crystal in the apical portion of the crystal. There is a direct relation of the proportion of water content to the intensity of the obtained color. It is here interpreted that the water concentration varied during quartz crystallization, enabling the development of green color. Through TGA analysis, it was possible to detect a high content of water in samples that remained colorless after irradiation. Thus, the present study suggests the excess of water can inhibit the development of radiation-induced color in colorless natural quartz crystals.

Keywords: Quartz; Infrared spectrometry; irradiation; color; amethyst.

INTRODUCTION

Quartz can develop a variety of colors, one of which being grayish green color induced by gamma irradiation. The development of grayish green color is related to the presence of hydroxyl groups (OH) or molecular water in the crystalline structure (Salh 2011; Enokihara 2013). According Henn and Schultz-Güttler (2012), the molecular water is associated with the substitutional and interstitial defects in channels of the quartz structure, twin planes, or micro-structural growth defects. In quartz crystals with high hydroxyl content, the defect named Non Bridging Oxygen Hole Center (NBOHC) can occur. This defect is related to displacements in the quartz structure without direct connection to the tetrahedrons (SiO_4), or in tensioned regions such as twinning and spiral growth defects (Hosaka et al.

1986). The high concentrations of molecular water and hydroxyl are responsible for the formation of greenish color in colorless quartz after exposure to ionizing radiation (Enokihara 2013). In addition, the high concentration of molecular water indicates rapid crystal growth (Balitsky 1977; Aines and Rossman 1984). Throughout the crystallization of quartz, the concentration of water may vary and the decrease in water content can imply a decrease in growth rate. This process can occur even within the same geode, e.g., to develop a green crystal with more intense tonality along with crystals with weaker tonality, or even colorless or violet (Henn and Schultz-Güttler 2012).

The infrared (IR) technique is used to verify the presence of H₂O, and OH, being used to indicate possible color changes after radiation exposure (Müller and Müller 2009; Nunes et al. 2009). According Lameiras (2012), the wavelength region between 3200 and 3600 cm⁻¹ is related to color development in colorless quartz. At room temperature, natural colorless quartz has the following absorption bands: 2499, 2600, 2677, 2771, 2935, and 3063 cm⁻¹ (Lameiras 2012). Samples that do not develop color after irradiation, besides those previously mentioned, also present bands at 3202 and 3304 cm⁻¹. The samples that present absorption band at 3430 cm⁻¹ (± 10 cm⁻¹) and 3585 cm⁻¹ indicate the natural colorless quartz develops violet or grayish green colors when irradiated (Nunes et al. 2009). The grayish hue can be removed when exposed to intense ultraviolet radiation (Choong 1945).

The Serra Geral Group has a significant production of amethyst, agate, and colorless quartz, besides citrine, which is produced by heating of amethyst crystals to around 500 to 600°C (Fischer 1999). Colorless quartz has a secondary economic interest, presenting low added value. However, it can be modified by irradiation, producing a green color variety, which has a better economic value. The green color is just one of the possible results of treatment in colorless quartz by irradiation (Enokihara 2013). This color can also be generated by heating amethyst crystals (Paradise 1982; Nassau 1983; Rossman 1994; Guttler et al. 2011). According to Rossman (1994), the occurrence of naturally green quartz is rare and not

very well understood. Studies of irradiation-induced grayish green quartz from the Paraná Volcanic Province are mostly related to basalt, a major component of the Serra Geral Group (Enokihara 2013; Lameiras et al. 2009). There are no studies of green quartz obtained by gamma irradiation from acidic rocks of the Serra Geral Group. The study of irradiation-induced green quartz is still being discussed. Hence, this paper aims to contribute to this gap in order to understand the change of colorless quartz hosted in rhyodacites after gamma irradiation through infrared study, and to relate the development of color with the water content present in quartz crystals.

Geological setting

The Serra Geral Group consists of successive volcanic rocks mainly of tholeiitic basaltic composition, followed by tholeiitic, andesitic, and rhyodacites-rhyolites. Rhyodacites-rhyolites represent just 3% of the entire volume of the Serra Geral Group (Piccirillo and Melfi 1988). In the Progresso and Nova Brescia regions (Fig. 1) the rocks are rhyodacites characterized as Palma type (Juchem 2014).

The mineralization consists in a huge hydrothermal system, which included water transportation from underlying Botucatu sandstone, by injection of sand and water (Duarte 2014) which reached volcanic rocks and mineralized the host rock in an epigenetic event (Duarte et al. 2009; Hartmann et al. 2012). Therefore, water was largely available during the formation of quartz by hydrothermal mineralization. The mineralization of gemological quartz varieties occurs by filling, partially or completely, of geodes. In the Progresso and Nova Bréscia regions, sporadic exploration of amethyst and colorless quartz contributes to the regional economy. The extracted quartz crystals have gemological potential.

MATERIALS AND METHODS

The selected samples are fragments of natural colorless quartz crystals with thickness varying from 0,5 to 2 mm. 17 samples were analyzed, from Nova Bréscia and Progresso regions, located in the state of Rio Grande do Sul, Southern Brazil. The samples from Nova Bréscia, named NB1 and NB3, were respectively mined in rhyodacites at the elevation of 400 and 490 m. The mine located in Progresso also occurs in a rhyodacite flow at the elevation of 560-570 m, being referred to as PRa. Samples collected in this mine were divided in two groups, since it was possible to observe a yellowish hue in some of them. Designations are PRa-IA for yellowish group and PRa-II for colorless group. A second mine in the Progresso region, named PRb, underlies PRa at the elevation of 520 m, and its geodes are hosted in a vitreous rock of rhyodacitic composition.

The majority of the samples have transparency with very good optical quality. All samples were sawn without crystallographic orientation and without polishing. The samples were investigated before radiation by infrared spectrometry applying the Fourier-transform – FTIR technique, using a Perkin Elmer[®] spectroscope, model Spectrum 400 with 4 cm⁻¹ resolution and 16 scans at room temperature. It uses the region comprising the near infrared, 4000-2500 cm⁻¹. The spectra were normalized according to wavelength 2681 cm⁻¹, corresponding to an absorption value of 1. This wavelength was selected as the mean between the values 2674 and 2691 obtained in the samples. This absorption band is present in all samples and is not affected by radiation (Nunes et al. 2009). The analysis was performed considering the region between 3200 and 3600 cm⁻¹, which provides information about trace elements presence. The spectra obtained shows noises at 3500 to 4000 cm⁻¹. Hebert and Rossman (2008) attributed noises between 3600 to 4000 cm⁻¹ to microinclusions or internal turbidity. The noise in the 3500 cm⁻¹ range may be related to the unpolished fragment used in the analysis. According Nunes et al. (2009) the bands at 2499 to 2771 cm⁻¹ are not influenced

by irradiation. A baseline correction method was applied in order to compare different samples.

For calculation of the Amethyst Factor (f_a) the method by Lameiras (2012) was applied, and thus the irradiation dose was determined through analysis of absorption in the infrared spectrum. This calculation also previously determines the color that the colorless quartz will obtain after gamma irradiation: green or violet. Calculation uses the values of absorption peaks. Variable f_a is calculated using the following equation (Equation 1):

$$f_a = \frac{h_1}{h_2} \quad (1)$$

Where, h_1 is the height of the band $\pm 3441 \text{ cm}^{-1}$ and h_2 is the minimum height between ± 3441 and $\pm 3585 \text{ cm}^{-1}$. According Lameiras (2012) samples with $f_a > 2.7$ may develop violet color after irradiation with a dose greater than 200 kGy (Gy = Gray; unit of absorbed radiation dose); if $f_a < 2.7$ the sample can develop grayish green color with doses greater than 600 kGy; if the f_a is between 2.7 and 3.3, colors between violet and green may develop, but without commercial value. Concomitant to the f_a , it is necessary to calculate the area under the spectrum graph between wavenumbers 3000 and 3600 cm^{-1} . Also according to Lameiras (2012), the calculated area is complementary to f_a . If $f_a < 2.7$ and the calculated area is < 900 , the sample develops grayish green color after irradiation, weak green color upon exposure to ultraviolet radiation, and a weak yellow may be obtained after irradiation and subsequent heating. If the area value is > 900 , the sample also develops grayish green color after irradiation and green upon exposure to ultraviolet rays, and becomes colorless or yellow after irradiation and subsequent heating.

The quartz crystals were submitted to gamma irradiation with dry cobalt-60 source and exposed to 900 kGy doses in a MDS Nordion Category II Multi-Purpose Panoramic Irradiator, Model / Serial Number IR-214 and type GB-127. The color change was estimated visually, and then compared to untreated samples and by pre-irradiation photographs.

After irradiation, two samples from Progresso were submitted to Thermogravimetric analysis (TGA), performed on a TGA Discovery (TA Instruments). Approximately 28 mg of ground sample were heated in a platinum HT crucible from 20 to 1000 °C at a heating rate of 10°C/min with initial temperature of 25°C, nitrogen 5.0, and gas flow at 25 mL/min. Selected samples were PRa-IA and PRa-II. The latter presented two different colors in its extremities: greenish and colorless, and so it was sawn in half for separate analysis.

RESULTS

Through the IR analysis it was possible to verify the potentiality of color development in colorless quartz depending on the trace elements, and through the TGA analysis it was possible to obtain qualitative analysis of the water content.

FTIR spectra

Figure 2 shows the spectra obtained from the samples. The samples exhibit a spectrum pattern with a peak at 3585 cm^{-1} ($\pm 1 \text{ cm}^{-1}$) and a broad band that varies from 3428 to 3445 cm^{-1} . Also, all samples show a small band at 2681 cm^{-1} ($\pm 8 \text{ cm}^{-1}$) and at 2600 ($\pm 8 \text{ cm}^{-1}$).

Figure 2a shows the same peaks at 3585 cm^{-1} for the three samples analyzed from group NB1. The values of the broad band are 3440, 3445 and 3429 cm^{-1} for NB1-A, NB1-B, and NB1-C, respectively. Sample NB1-A presents also three small bands at ~3298, ~3198 and ~2926 cm^{-1} . Sample NB1-C exhibits the highest absorption intensity relative to the other samples from the same group, while sample NB1-A shows the lowest intensity. Samples NB1-B and NB1-C present noise between 3400 and 3585 cm^{-1} and show a small peak at 3564 cm^{-1} .

The spectra of NB3 (Fig. 2b), exhibit peak at 3585 cm^{-1} and a broad band at 3435 cm^{-1} for the NB3-A sample, a peak also at 3585 cm^{-1} and a broad band at 3430 cm^{-1} for the sample NB3-B, and the NB3-C presents bands at 3586 cm^{-1} and at 3432 cm^{-1} . The highest absorption

intensity of this group is for NB3-C, while the NB3-B exhibits the lowest intensity for the samples of the same group.

The PRa-II and PRa-IA samples from this group show the same absorption spectrum pattern (Fig. 2c), with a peak at 3585 cm^{-1} ($\pm 1 \text{ cm}^{-1}$) and broad band between 3428 and 3445 cm^{-1} , but also show noise between ~ 3440 and 3585 cm^{-1} . The PRa-IA-A sample shows a peak at 3585 cm^{-1} less prominent than the others in the group. The PRa-II-C sample exhibits, in addition to the absorption band at 3585 and 3445 cm^{-1} , two small peaks at ~ 2923 and $\sim 2853 \text{ cm}^{-1}$. The samples of this group present a peak at 3564 cm^{-1} , and sample PRa-IA-C shows a shoulder at 3566 cm^{-1} .

Figure 2d shows the spectra of PRb. The samples of this group show a peak at 3585 cm^{-1} ($\pm 1 \text{ cm}^{-1}$) and a broad band between 3430 and 3440 cm^{-1} . Samples PRb-A, PRb-B and PRb-C present a narrower band in the region around 3400 cm^{-1} , when compared to the other samples analyzed. In addition, these samples present a shoulder at $\sim 3472 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 3478 \text{ cm}^{-1}$ and $\sim 3474 \text{ cm}^{-1}$, respectively: PRb-A, PRb-B and PRb-C. The samples of PRb-D and PRb-E show similar spectra compared to other samples from the same group, but show an enlargement approximately at 3200 cm^{-1} and also show greater noise in the range from 3400 to 3585 cm^{-1} .

Amethyst Factor (f_a) and gamma radiation

The Table 1 shows f_a and area calculation values obtained. All samples present values < 2.7 , indicating they will turn green after irradiation. According to Lameiras (2012), a quartz crystal which obtains a value of $f_a < 2.7$ should receive a dose of radiation of 600 kGy in order to develop green color. To increase result chances, the samples were submitted to a dose of 900 kGy of gamma radiation. Figures 3 to 7 show these samples, before and after irradiation. All samples changed colors after irradiation. Samples from the NB1 group developed two colorations along the crystal (Fig. 3). The lower part of the crystal became green, and at the

top of the crystal a phantom amethyst crystal developed. It is also possible to visualize a colorless part in the intermediate region of the crystal. Samples NB1-A and NB1-C did not present the amethyst phantom crystal as other samples from the same lot, and present a slight zonation between colorless and greenish. Sample NB1-B presents a dark band at one end and grayish at the other.

The NB3 samples obtained a uniform coloration of grayish green after irradiation (Fig. 4). A crystal of the lot presents a weak zonation of color, at one end it became grayish green, while at the other it became gray. Samples NB3-A, NB3-B, and NB3-C show predominantly grey coloration. NB3-C sample obtained gray color and weak green.

All samples of the group PRa-II developed color zonation, obtaining colorless/grayish color at one end of the crystal and greenish gray at the other (Fig. 5). The samples are predominantly grayish. One sample of the lot became purplish gray. The PRa-II-A and PRa-II-B samples show color zonation with one colorless/grayish end and gray color at the other end. These samples exhibit a small strip of amethyst on the top of the crystal. The PRa-II-C shows color zonation with a grayish green end with the other end having slightly purplish coloration.

The PRa-IA samples were initially colorless with yellowish tone, and after irradiation there was a change to grayish green coloration (Fig. 6). Inside the stone parcel one crystal presented a slightly more intense gray color over the others; this crystal became completely gray after irradiation. Samples from this group generally show a more uniform greenish gray coloration, but still have a very weak gray to grayish green zoning.

The PRb samples exhibited light green coloration after irradiation (Fig. 7). Sample PRb-A shows predominantly an uniform green coloration, while sample PRb-B shows zonation between green and very weak gray colors. PRb-C, PRb-D, and PRb-E samples also show zonation between green and slightly grayish.

Thermogravimetric analysis (TGA)

Table 2 presents the results of TGA analysis for some of the selected samples. H₂O content is shown in percentage and parts per million (ppm) for the Progresso Mine samples (PR group).

Sample PRa-IA kept a stable weight during heating up to 260°C, when it started losing mass, until reaching 1000°C, having a total loss of 0.15% weight. Sample PRa-II presents a zonation, having a colorless/grayish zone and a greenish zone (Fig. 5). These were tested separately. Colorless/grayish PRa-II sample had a mass loss of 0.50%. It remained stable up to 170°C, and started to lose mass at 180°C, up until 1000°C. Greenish PRa-II sample remained stable up to 270°C, starting to lose weight at 280°C up until 1000°C, with a mass loss of 0.31%.

DISCUSSION

The results from this study indicate the colorless quartz hosted in geodes in rhyodacites of the Serra Geral Group develops grayish green color after irradiation by applying the method developed by Lameiras (2012). This conclusion is based on the results obtained by IR analysis and after exposure to gamma radiation. Some samples exhibit weak zonation and have purple coloration.

The IR region of interest for the present study lies between 3600 and 3000 cm⁻¹, for this absorption band is related to the impurities in the crystal (Liz et al., CDTN Internal Report 2007). Kats (1962) attributes the absorption region between 3600 and 3200 cm⁻¹ to the OH⁻ stretching vibrations.

The quartz crystals which develop grayish green or violet color after irradiation present absorption at 3585 cm⁻¹ wavelength and a wide-band at 3430–3440 cm⁻¹ (Lameiras 2012). This characteristic is observed in all samples analyzed in this study. Absorption at the 3400 cm⁻¹ wavelength region is related to Al-OH or Si-OH bondings (Aines and Rossman

1984). The greater the absorption area is, the greater will be the potential for color development (Liz et al., CDTN Internal Report 2007).

Nunes et al. (2009) suggest the 3585 cm^{-1} band is probably related to iron, for it is present in quartz samples which develop green (prasiolite variety) and violet (amethyst variety) colors after irradiation. According to Guttler et al. (2009) the high water content is responsible for the formation of Si-OH bonds, which generate green color in hydrothermal quartz.

According to Lameiras (2012) the bands ranging from 2499 to 2771 cm^{-1} are always present in quartz and they are identifiable in all analyzed samples. These bands are unaffected by radiation and are not related to color center formation by exposition to gamma radiation. The bands at 3202 cm^{-1} and 3303 cm^{-1} ($\pm 10\text{ cm}^{-1}$) are small and likewise always present in quartz. These are present in sample NB1-A at ~ 3198 and $\sim 3298\text{ cm}^{-1}$. These bands are related to the Si-O bond (Kats 1962). The 3303 cm^{-1} band (identified as 3298 cm^{-1} in this study) is also related to aluminum and hydrogen (Bahadur 1993). Sample NB1-A presented weak zonation from colorless and weak green and presents a lower absorption area in relation to other samples. Quartz crystals with absorption at the ~ 3198 and $\sim 3298\text{ cm}^{-1}$ bands, as identified in this sample, tend not to develop color after irradiation (Nunes et al. 2009). This contradiction may be due to the reading of the IR spectrum being measured before irradiation, in a region of the sample which remained colorless after the process.

Widening of the band at approximately 3200 cm^{-1} of samples PRb-D and PRb-E may be owed to fluid inclusions (Herbert and Rossman 2008), which are normally aqueous and monophasic for hydrothermal quartz in this kind of deposit (Gilg et al. 2003; Duarte et al. 2011). Therefore, the samples analyzed in this study generally present similar wavelengths and indicate f_a values favorable to development of green color, although with predominance of grayish green and greenish gray. There are yet no studies addressing the gray color of these samples, but a relation to aluminum can be hypothesized, once this element has been

identified in the host rocks of this mine (Juchem 2014), and also in other occurrences of hydrothermal quartz (Herbert and Rossman 2008).

All samples present values greater than 900 to the absorbance area (Table 1), with exception of NB1-A, which presents a value of 209.13. Lameiras (2012) establishes that quartz crystals with absorbance area values <900 will develop grayish green color after irradiation, which can be modified to weak gray after exposition to ultraviolet radiation; colorless or weak yellow after irradiation with subsequent thermal treatment. With values >900 , colorless quartz develops grayish green color after irradiation, green after exposure to ultraviolet radiation, and colorless or yellow after irradiation with subsequent thermal treatment. Analysis of exposition to ultraviolet rays and heating are beyond the scope of the present work and will be addressed in future researches.

After gamma irradiation, some samples present different behaviors, mainly some crystals from the Nova Bréscia locality (NB1 group). Crystals in this group present conspicuous zoning, generating an amethyst “phantom crystal”. This corroborates the relation of the potential development of amethyst color with ionizing radiation (Berthelot 1906 apud Rossman 1994; Lehman and Moore 1966; Lehman 1975). Samples of the NB1 group, as well as sample PRa-II, present color zonation, and it is also possible to observe weak zonation in samples of the NB3 group, PRa-IA, and PRb. The development of color zonation along the crystal’s prismatic sector indicates water content in the mineralized fluid varied throughout crystal growth, considering that quartz grows through rhombohedron increment, which generates striated crystals (Fron del 1962). Geode-type mineralization in basalts (Duarte et al. 2009; Hartmann et al. 2012) is established by a sequence of hydrothermal pulses, which can be occasionally observed in geode fillings by the filling sequence (Duarte et al. 2011). The commonest occurrence sequence in geode fillings consists of chalcedony, fine-grained quartz, and coarse-grained quartz (Duarte et al. 2009), with possible repetition of the sequence. Reaction kinetics, as well as availability of elements in the mineralizing fluid is modified as

the systems evolves to a closed system, so that the fluid becomes enriched in water and other elements (Wang and Merino 1990). However, as observed for this kind of deposit (Duarte et al. 2009), the system can be considered as open, and these relations might be superimposed, as the fluid might receive increments of water and other elements with each new mineralizing pulse, interfering with the crystal color. As observed in the results, the development of crystals of greater size allows visualization of the chemical variation of the fluid by the development of color zonation after irradiation. Samples from NB1 group developed, after irradiation, green color at the inferior portion of the prism and purple color at the superior portion. Therefore, it is possible to suggest that in the beginning of the crystallization of this quartz crystal there was a greater availability of water in the fluid, which allowed the formation of green color. Through the development of the crystal, water concentration reduced so that it allowed the formation of purple color, for the presence of water may inhibit development of the amethyst variety (purple variety), as proposed by Herbert and Rossman (2008). However, in the TGA analysis of the Progresso samples, the sample which had the highest loss of water content was the slightly grayish/colorless portion of crystal PRa-II (5000 ppm), even when compared to the greenish gray portion of the same crystal (3100 ppm), being even higher than grayish green sample PRa-IA (1500 ppm).

Therefore, molecular water and hydroxyl groups are essential to the development of green color after irradiation in hydrothermal quartz, as they are the agents responsible for the NBOHC defect (Enokihara 2013). Furthermore, there is a directly proportional relation between water content and the intensity of the obtained color (Enokihara 2013). However, it is suggested that that an excess of these compounds might inhibit the development of the Al- and Fe-based color center (Hashimoto 2001; Henn and Guttler 2012) through high doses of radiation, as described by Guzzo et al. (1997). This may justify the colorless region of sample PRa-II.

This way it can be demonstrated that in the beginning of the crystallization of quartz in samples PRa-II, PRa-IA, PRb, and in some of the NB3 group samples, the content of hydrogen as molecular water or hydroxyl groups was higher in the initial phase, and diminished throughout crystallization, until reached a quantity which allowed the development of green color, as found by Enokihara (2013) and Guzzo et al. (2009), who found there is higher concentration of OH and H₂O in the initial crystallization phase. This kind of deposit, of hydrothermal and epigenetic origin (Duarte et al. 2009), and with great supply of fluids, cannot be considered a closed system. Therefore, variation of fluid chemistry is common by modifying the saturation of certain elements, as well as supply of new pulses of fluid during mineralization (Hartmann et al. 2012). The variation in fluid chemistry can be sometimes observed by color zonation of certain minerals. For this study the crystals were colorless and lacked apparent zonation, and therefore chemical zonation could only be observed after exposition to radiation, which generated irregularly color-zoned crystals (Fig. 5), also controlled by growth (by addition of rhombohedra; Fig. 3). However, meticulous studies regarding the varying content of water along the crystal prism, and the presence of trace elements, as well as the origin of grayish color, are necessary; also, the relation of these factors to the development of color zonation, for the obtainment of more detailed data.

IMPLICATIONS

The present study demonstrates the potential of colorless quartz crystals originated from geodes hosted in rhyodacites of the Serra Geral Group to develop grayish green color, in a result similar to other authors for geode-type mineralizations in basalts of the Serra Geral Group, Southern Brazil (Nunes et al. 2009; Enokihara 2013). IR analysis recognize the presence of bands at 3585 cm⁻¹ and 3440-3430 cm⁻¹, which indicate the tendency of the development of color after irradiation. In addition, the Amethyst Factor method of prediction developed by Lameiras (2012) was also applied successfully, since all samples presented

some change of color after the recommended doses of radiation. Some quartz crystals developed weak zonation from grayish green to colorless/slightly grayish, suggesting variation in the content of water throughout crystallization, which was also observed by thermogravimetric analysis. The transition between zones which developed green color and colorless zones is diffuse, indicating subtle variation of the elements which enable the creation of NBOHC color centers. Transition of colorless zones to violet-colored zones in some crystals is well-defined and controlled by addition of rhombohedrons during process of crystallization, concentrating the color at the rhombohedron top. Deposition followed with a chemically distinct, new supply of fluid, as the crystal again turns colorless. Even with a possible directly proportional relation of the water content to the intensity of the obtained color (Enokihara 2013), the results suggest that an excessive concentration of these elements might inhibit the development of grayish green color through high doses of radiation, as indicated by Guzzo et al. (1997).

Beyond the aforementioned implications, the results of the study of these irradiated crystals represents an addition of value to the colorless crystal for gemological purposes, as colorless quartz presents low economic value.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was financially supported by Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) Project 454183/2014-3. The authors thank Luiz Flavio Pereira Lopes for the photos, Danielle Gomides Alkmim for the technical support, Pedro Luis Ammon Xavier for the review and Leo Afraneo Hartmann for support to publish this paper.

REFERENCES CITED

Aines, R.D., and Rossman, G.R. (1984) Water in minerals? A peak in the infrared. *Journal of Geophysical Research*, 89, B6, 4059-4071.

Bahadur, H. (1993) Hydroxyls defects and electrodiffusion (sweeping) in natural quartz crystals. *Journal of Applied Physics*, 73, 7790-7797.

Barnes, R.L., Kolb, E.O., Laudise, R.A., Simpson, E.E., and Kroupa, K.M. (1976) Production and perfection of z-face quartz, *Journal of Crystal Growth*, 34, 189-197.

Chong, S.P. (1945) Coloration and luminescence produced by radium rays in the different varieties of quartz, and some optic properties of these varieties. *Proceedings of the Physical Society*, 57, 49-55.

Duarte, L.C, Hartmann, L.A., Vasconcellos, M.A.Z., Medeiros, J.T.N., and Theye, T. (2009) Epigenetic formation of amethyst-bearing geodes from Los Catalanes gemological district, Artigas, Uruguay, southern Paraná Magmatic Province. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 184, 3–4, 427-436.

Duarte, L.C., Hartmann, L.A., Ronchi, L.H., Berner, Z., Theye, T., and Massonne, H.J. (2011) Stable isotope and mineralogical investigation of the genesis of amethyst geodes in the Los Catalanes gemological district, Uruguay, Southernmost Paraná Volcanic Province. *Mineralium Deposita*, 46, 239-255.

Duarte, S.K., and Hartman, L.A. (2014) Evolução dos injetitos de areia do Complexo Novo Hamburgo, Província Vulcânica Paraná. In: Léo Afraneo Hartmann; Sérgio Benjamin Baggio (Org.), *Metalogenia e Exploração Mineral no Grupo Serra Geral*, 1st ed. Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 03-232 (in Portuguese).

Enokihara, C. T. (2013) Estudo do quartzo verde de origem hidrotermal tratado com radiação gama, 165 p. Ph.D. thesis, Universidade de São Paulo, São Paulo (in Portuguese).

Fischer, A.C (1999) Composição química e possíveis causas de cor da ametista da região do Alto Uruguai, RS, 168 p, Msc. dissertation, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto (in Portuguese).

Fischer, A.C. (2004) Petrografia e geoquímica das fases silicosas dos geodos mineralizados a ametista (Região do Alto Uruguai, RS, Brasil), 159 p. Ph.D. thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (in Portuguese).

Fron del, C. (1962) *The System of Mineralogy*, 7th ed., 334 p. John Wiley & Sons, Inc., New York.

Fron del, C. (1982) Structural hydroxyl in chalcedony (Type B quartz), *American Mineralogist*, 67, 1248-1257.

Gilg, H.A., Morteani, G., Kostitsyn, Y., Preinfalk, C., Gatter, I., and Strieder, A.J. (2003) Genesis of amethyst geodes in basaltic rocks of the Serra Geral Formation (Ametista do Sul, Rio Grande do Sul, Brazil): a fluid inclusion, REE, oxygen, carbon, and Sr isotop estudy on basalt, quartz, and calcite. *Mineralium Deposita.*, 38, 1009-1025.

Guttler, R.A.S, and Kohigashi, H.C. (2006) Treated violetish blue to violet quartz from Brazil. *Gems & Gemology*, 42, 285–286.

Guttler, R.A.S., Enokihara, C.T., and Rela, P.R. (2009) Characterization of color centers in quartz induced by gamma irradiation. In: *International Nuclear Atlantic Conference (INAC). IX ENAN*, Rio de Janeiro. Associação Brasileira de Energia Nuclear (ABEN).

Guttler, R.A.S., Enokihara, C.T., Helfenberger, A.F.M., and Rela, P.R. (2011) Montezuma prasiolite: Gamma radiation effects. In: *International Nuclear Atlantic Conference; Meeting on Nuclear Applications*, 10th; *Meeting on Reactor Physics and Thermal Hydraulics*, 17th; *Meething on Nuclear Industry*, 2nd, Belo Horizonte, MG. Proceedings. São Paulo: ABEN.

Guzzo, P.L. (1992) Caracterização de impurezas estruturais e de centros de defeitos relacionados ao Al e OH no quartzo natural, 116p. Msc. dissertation, Universidade Estadual de Campinas, Campinas (in Portuguese).

- Guzzo, P.L., Iwasaki, F., and Iwasaki, H. (1997) Al-related centers in relation to γ -irradiation response in natural quartz. *Physics and Chemistry of Minerals*, 24, 254-263.
- Guzzo, P.L., Miranda, M.R., and Luz, A.B. da. (2009) Espectroscopia infravermelha à baixa temperatura em quartzo e ametistas com altas concentrações de OH e H₂O. *Revista Escola de Minas, Ouro Preto*, 62(3): 349-356 (in Portuguese).
- Hartmann, L.A., Duarte, L.C., Massonne, H.J., Michelin, C., Rosenstengel, L.M., Bergmann, M., Theye, T., Pertille, J., Arena, K.R., Duarte, S.K., Pinto, V.M., Barboza, E.G., Rosa, M.L.C.C., and Wildner, W. (2012) Sequential opening and filling of cavities forming vesicles, amygdales and giant amethyst geodes in lavas from the southern Paraná volcanic province, Brazil and Uruguay, *International Geology Review*, 54:1, 1-14.
- Hashimoto, T., Fujita, H., and Hase, H. (2001) Effects of atomic hydrogen and annealing temperatures on some radiation-induced phenomena in differently originated quartz. *Radiation Measurements*, 33, 431-437.
- Hebert, L.B. and Rossman, G. (2008) Greenish quartz from Thunder Bay Amethyst Mine Panorama, Thunder Bay, Ontario, Canada. *The Canadian Mineralogist*, 46, 111-124.
- Henn, U., and Schultz-Güttler, R. (2012) Review of some current coloured quartz varieties. *The Journal of Gemmology*, 33, n° 1-4, 29-43.
- Hosaka, M., Miyata, T., and Taki, S. (1986) Observations of striations on hydrothermally-grown prism faces of quartz. *Journal of Crystal Growth*, 75, 473-480.
- Juchem, P.L. (2014) Mineralizações de ametista em riodacitos do Grupo Serra Geral, província vulcânica Paraná. In: Léo Afraneo Hartmann; Sérgio Benjamin Baggio (Org.), *Metalogenia e Exploração Mineral no Grupo Serra Geral*, 1st ed. Porto Alegre: IGEO/UFRGS, p. 41-54 (in Portuguese).

- Kats, A. (1962) Hydrogen in alpha-quartz. *Philips Research Reports*, 17, 133-195.
- Lameiras, F.S. (2012) The relation of FTIR signature of natural colorless quartz to color development after irradiation and heating. *Infrared Irradiation*, ed. V. Morozhenko, InTech.
- Lehmann, G., and Bambuer, H.U. (1973) Quartz crystals and their colors. *Angewandte Chemical International Edition*, 12: 283-291.
- Lehmann, G. (1975) On the color centers of iron in amethyst and synthetic quartz: A discussion. *American Mineralogist*, 60, 335-337.
- Lehman, G., and Moore, W.J. (1966) Optical and paramagnetic properties of iron centers in quartz. *The Journal of Chemical Physics*. 44, 1741-1745.
- Müller, A., and Koch-Müller, M. (2009). Hydrogen speciation and trace element contents of igneous, hydrothermal and metamorphic quartz from Norway. *Mineralogical Magazine*, 73(4), 569-583.
- Nassau, K., and Prescott, B.E. (1977) A unique Green quartz. *American Mineralogist*, 62, 589-590.
- Nassau, K. (1980) Irradiation-induced colors in gemstones. *Gems & Gemology*, 16, 343-355.
- Nassau, K. (1983) *The Physics and Chemistry of Color - The Fifteen Causes of Color*, 454 p. John Wiley & Sons, New York.
- Nassau, K. (1984) *Gemstone Enhancement*, 221 p. Butterworths, Santa Monica, Los Angeles.
- Nunes, E.H.M. (2008) *Caracterização de ametistas naturais*, 208 p. Ph.D. thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte (in portuguese).

Nunes, E.H.M., Melo, V., Lameiras, F., Liz, O., Pinheiro, A., Machado, G., and Vasconcelos, W. (2009) Determination of the potential for extrinsic color development in natural colorless quartz. *American Mineralogist*, 94 (7): 935–941 (in Portuguese).

Rossmann, G.R. (1994) Colored varieties of the silica minerals. *Reviews in Mineralogy*, 29, 433-467.

Salh, R. (2011) Defect related luminescence in silicon dioxide network: a review. In: *Crystalline Silicon – Properties and Uses*. Basu, S. (Ed), 135-172. In Tech Rijeka, Croatia.

Wang, Y., and Merino, E. (1990) Self-organizational origin of agates: Banding, fiber twisting, composition, and dynamic crystallization model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54 (6), 1627-1638.

FIGURE CAPTIONS

Figure 1. Simplified geological map of the

Paraná Basaltic Province, with indication of the area of this study. Modified from Gilg et al. (2003).

Figure 2. Infrared absorption spectrum of samples: a) NB1; b) NB3; c) PRa-II; d) PRa-IA; e) PRb. The samples have the same absorption bands. Some samples show a small peak at $\sim 3565 \text{ cm}^{-1}$, likely to be noise. According Nunes et al. (2009) the spectra of the IR analysis can vary from 10 to 20 cm^{-1} .

Figure 3. Samples representative of the NB1 group. These samples show defined zoning. Dashed lines indicate delimitation of purple color (amethyst); Straight lines indicate green color. Regions outside the lines are colorless. Photos by Luiz Flavio Lopes.

Figure 4. Samples from the NB3 group. These samples obtained an uniform grayish green coloration after irradiation. The straight line in NB3-A represents a colorless region. NB3-C sample obtained gray and weak green colors. Photos by Luiz Flavio Lopes.

Figure 5. Samples from PRa-II group. PRa-II-A and PRa-II-B samples show a small strip of amethyst on the top of the crystal, represented by a dashed line; these samples also show color zonation from colorless/grayish at one end, to gray at the other end. The PRa-II-C shows color zonation from grayish green at one end to slightly purplish at the other end; straight lines indicate grayish green color. The other two samples are representative of the rest of the PRa-II group: the base of the crystal turned colorless/grayish, whereas the top obtained a greenish gray color. Photos by Luiz Flavio Lopes.

Figure 6. Samples representative of the PRa-IA group. These samples generally show a more uniform greenish gray coloration, but still have a very weak gray to grayish green zoning. Photos by Luiz Flavio Lopes.

Figure 7. PRb samples, showing light green coloration after irradiation and diffuse zonation. Photos by Luiz Flavio Lopes.

TABLE

Table 1. Amethyst Factor of studied samples

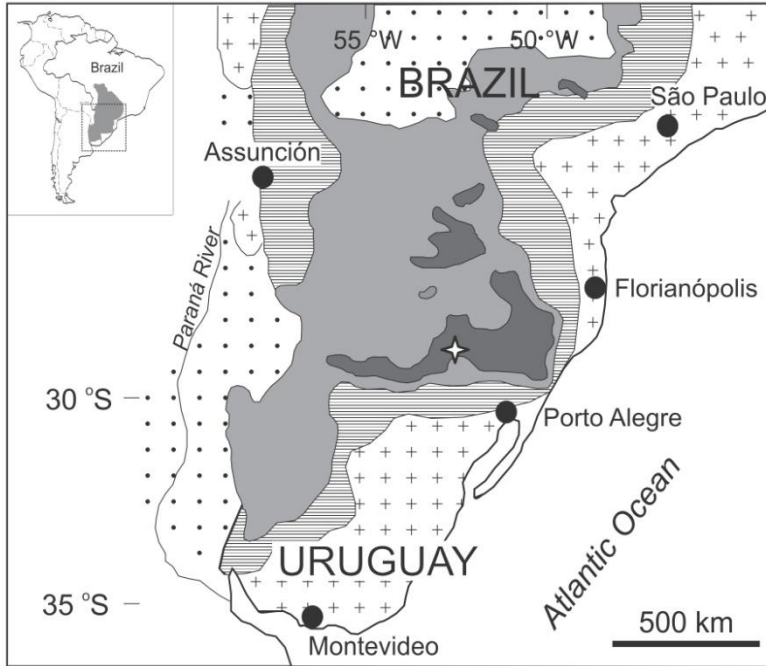
Sample	f_a	Area calculation (3000 a 3600 cm^{-1})
NB1-A	1,49	209,13
NB1-B	1,29	952,74
NB1-C	1,40	1228,33
NB3-A	1,63	2194,06
NB3-B	1,67	947,64
NB3-C	1,52	3399,72
PRa-II-A	1,48	1431,99
PRa-II-B	1,39	1098,91
PRa-II-C	1,30	1632,20
PRa-IA-A	1,32	1592,77
PRa-IA-B	1,31	919,92
PRa-IA-C	1,29	1154,96
PRb-A	1,80	2326,53
PRb-B	1,41	2491,39
PRb-C	1,67	1440,57
PRb-D	1,38	1158,78
PRb-E	1,26	1368,29

Table 2. Content of H_2O in percentage and ppm

Sample	% H_2O	Concentration H_2O (ppm)
PRa-IA	0.15	1500
PRa-II colorless/grayish	0.50	5000
PRa-II greenish	0.31	3100

FIGURES

Figure 1



Upper Cretaceous

Post-volcanic sedimentary rocks

Paleozoic

Pre-volcanic sedimentary rocks

Lower Cretaceous

Serra Geral Group

Acidic volcanic rocks

Basic to intermediate volcanic rocks

Pre-Devonian

Crystal Basement

☆ Area localization

Figure 2

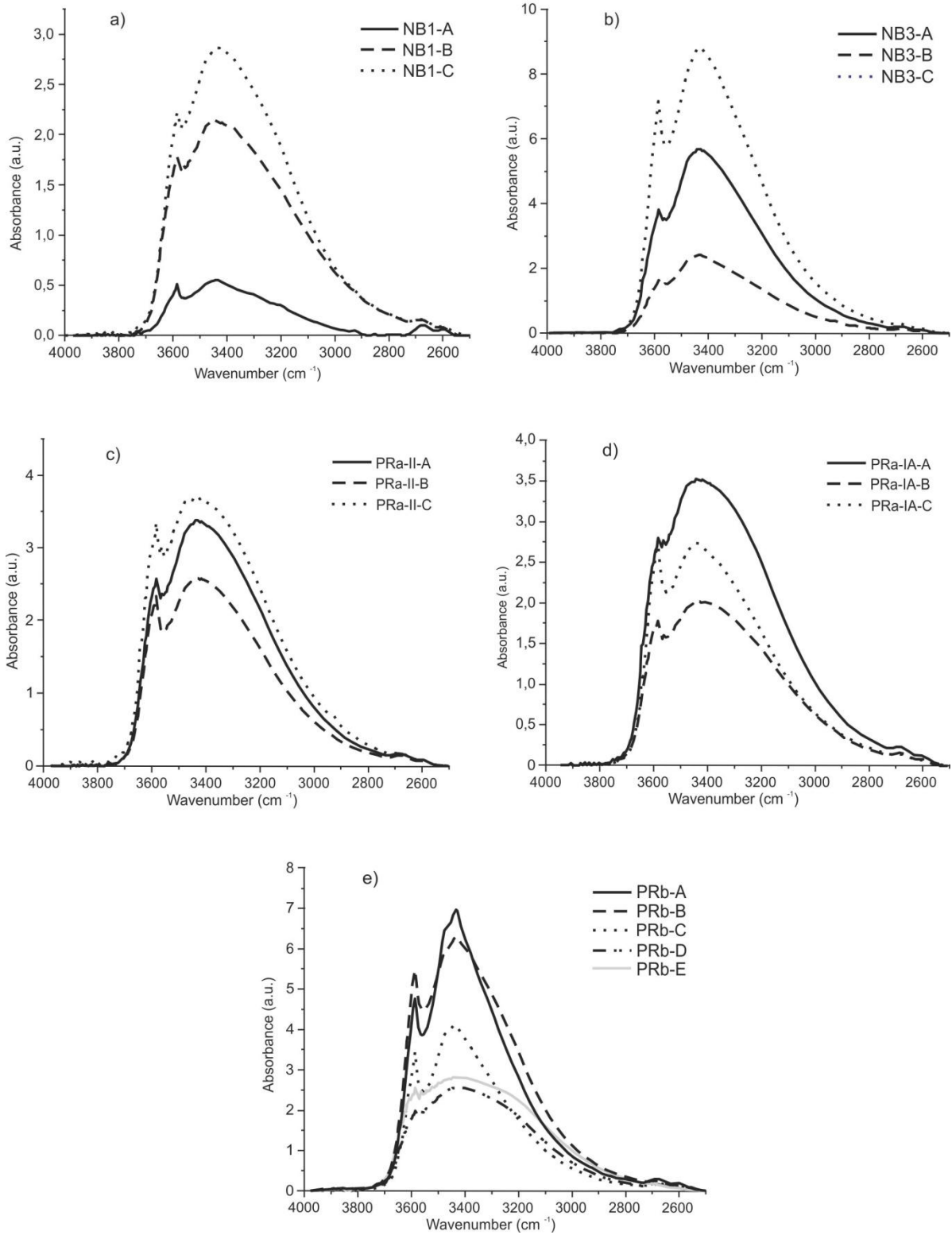


Figure 3

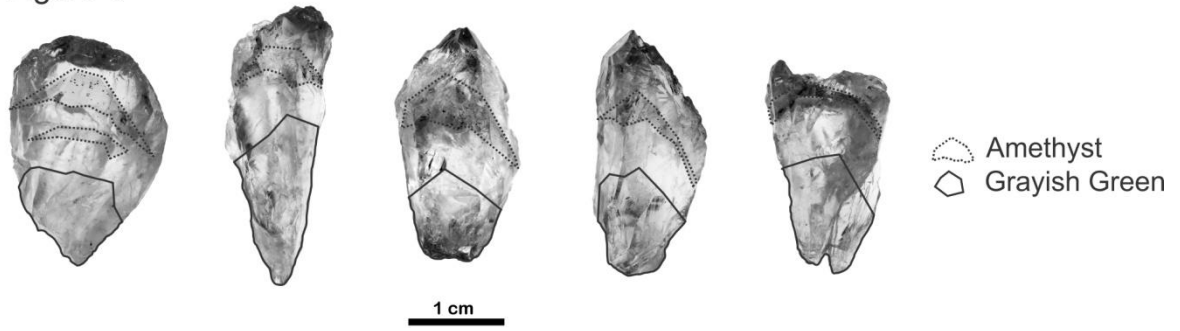


Figure 4

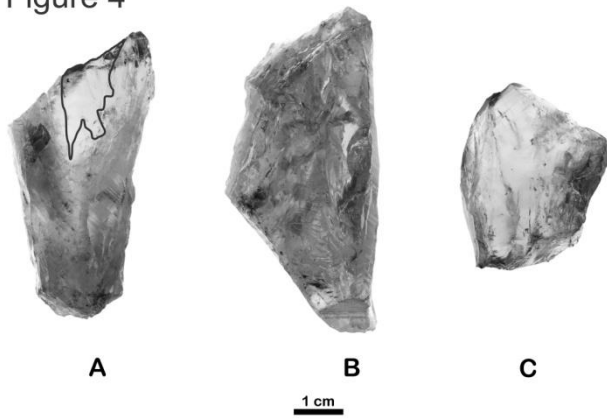


Figure 5

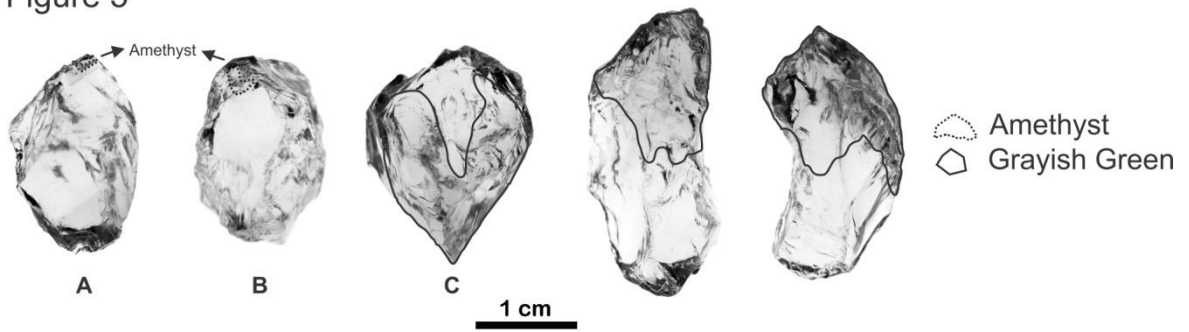


Figure 6

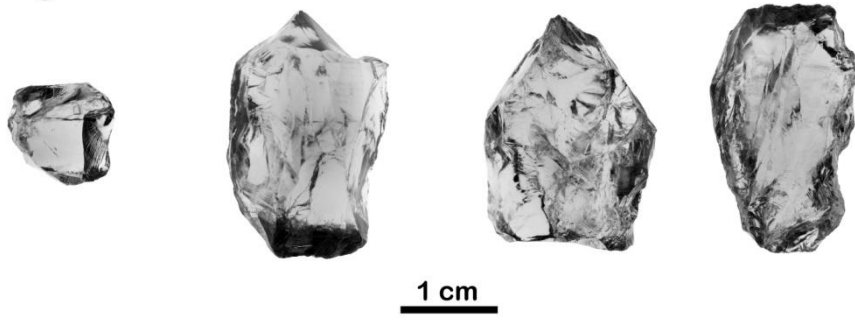
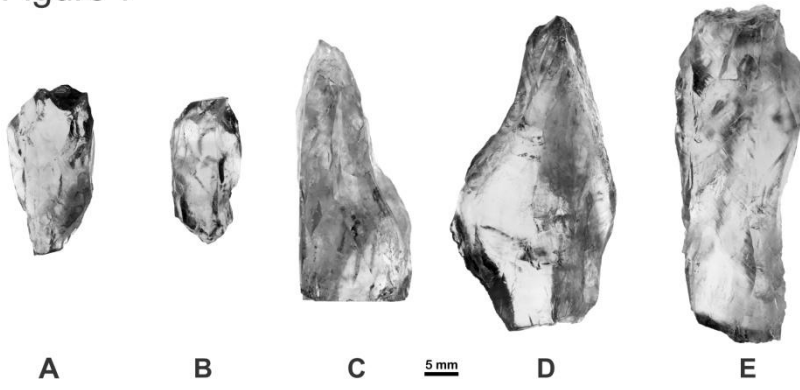


Figure 7



CAPÍTULO V - CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo indica o potencial de geração de cor em cristais de quartzo incolor hospedados em riodacitos (rochas ácidas) do Grupo Serra Geral ao desenvolver a coloração verde acinzentada após exposição à radiação gama. O resultado é similar aos estudos realizados por outros autores (NUNES *et al.*, 2009; ENOKIHARA, 2013) em mineralizações do tipo geodo em basaltos do Grupo Serra Geral.

Por análise de espectrometria na região do infravermelho reconheceu-se a presença de bandas a 3585 cm^{-1} e $3440\text{-}3430\text{ cm}^{-1}$, o que indica a tendência do desenvolvimento de cor após a irradiação. Além disso, o método de previsão, Fator de Ametista, desenvolvido por Liz *et al.* (2007), também foi aplicado com sucesso, uma vez que todas as amostras apresentaram alguma mudança de cor após as doses recomendadas de radiação.

Alguns cristais de quartzo desenvolveram zonação de cor, do verde acinzentado a incolor/ligeiramente acinzentado, sugerindo variação no teor de água durante a cristalização, o que também foi observado por análise termogravimétrica. A transição da zonação de cor em alguns cristais apresentou-se difusa, indicando uma variação sutil dos elementos que permitem a criação de centros de cor NBOHC.

Em amostras do grupo NB1 e PRa-II, a transição de zonas incolores para zonas de cor violeta (variedade ametista) é bem definida e controlada pela adição de romboedros durante o processo de cristalização concentrando a cor no topo do cristal.

Portanto, os cristais de quartzo incolor da região de Progresso e Nova Bréscia, hospedados em geodos em riodacitos mostram-se passíveis de mudança de cor sob radiação gama, desenvolvendo principalmente o verde acinzentado e violeta (“cristal fantasma” de ametista) em algumas amostras. Devido ao aparecimento de zonação de cores na maioria das amostras após a radiação gama, pôde-se constatar que a composição do fluido mineralizante variou durante o processo de cristalização do quartzo.

Mesmo com uma possível relação diretamente proporcional do conteúdo de água com a intensidade da cor obtida (ENOKIHARA, 2013), os resultados da análise de TGA, para amostras selecionadas, indicam alto conteúdo de água em amostras

que permaneceram incolores/levemente acinzentadas após à radiação, sugerindo desta maneira, que uma concentração excessiva do conteúdo de água pode inibir o desenvolvimento da cor verde acinzentada.

Além das implicações acima mencionadas, os resultados do estudo desses cristais irradiados representam uma agregação de valor ao cristal para fins gemológicos de uso em joalheria.

Estudos futuros podem contemplar o entendimento dos condicionantes da variação química ao longo do cristal, bem como da termodinâmica de cristalização, atuando ou não na concentração dos agentes cromóforos passíveis de serem ativados por exposição à radiação gama.

REFERÊNCIAS

AINES, R. D.; ROSSMAN, G. R. Water in minerals? A peak in the infrared. **Journal of Geophysical Research**, 89, B6, p. 4059-4071, 1984.

AKHAVAN, A. C. Quartz Structure. **The Quartz Page**. Disponível em: <http://www.quartzpage.de/gen_struct.html>. Acesso em: 01 mar. 2018.

ALMEIDA, F. F. M. Distribuição regional e relações tectônicas do magmatismo pós-paleozóico no Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**. São Paulo. v.16, n.4, p. 325-349, 1986.

ALKMIM, D.G. **Identificação do potencial de desenvolvimento de cor em quartzo natural incolor por meio da espectrometria Raman**. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN. Belo Horizonte, 2012.

BAHADUR, H. Infrared characterization of natural and cultured quartz: The effect of electrodiffusion and irradiation. **Journal of Applied Physics**, 66 (10), p. 4973-4982, 1989.

BAHADUR, H. Hydroxyls defects and electrodiffusion (sweeping) in natural quartz crystals. **Journal of Applied Physics**, 73, p. 7790-7797, 1993.

BARNES, R. L.; KOLB, E. O.; LAUDISE, R. A.; SIMPSON, E. E.; KROUPA, K. M. Production and perfection of z-face quartz, **Journal of Crystal Growth**, 34, 189-197, 1976.

BERGMAN, M.; JUCHEM, P. L.; PETROLI, L.; SANDER, A. Caracterização litogeoquímica e petrográfica de riocitólitos vítreos mineralizados com ametista no RS: possíveis fontes de potássio e multinutrientes para remineralização de solos. In: DONATO, M; DUARTE, L. C.; VILASBÔAS, F. S. (Org.) **Ações aplicadas à cadeia produtiva de gemas e joias do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre, p. 26-35, 2017.

CHONG, S. P. Coloration and luminescence produced by radium rays in the different varieties of quartz, and some optic properties of these varieties. **Proceedings of the Physical Society**, 57, 49-55, 1945.

CHVÁTAL, M. **Mineralogia para principiantes – Cristalografia**. Tradução por: Igor de Abreu e Lima. Ed. Sociedade Brasileira de Geologia, Rio de Janeiro, 2007.

CLERICI, G. **Quartzo verde e ametista: formação de cor e estabilidade térmica**. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade de São Paulo, São Paulo, 50 p., 2010.

COHEN, A. J.; HASAN, F. Ferrous and ferric ions in synthetic α -quartz and natural amethyst. **American Mineralogist**, v. 59, p. 719-728, 1974.

COHEN, A. J. On the color centers of iron in amethyst and synthetic quartz: a reply. **American Mineralogist**, v. 60, p. 338-339, 1975.

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

CORTEZÃO, S. U. **Caracterização de cristais naturais de ametistas brasileiras**. Tese (Doutorado) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 152p., 2001.

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

DE LA ROCHE, H.; LETERRIER, J.; GRANDCLAUDE, P.; MARCHAL, M. A classification of volcanic and plutonic rocks using R1R2 – diagram and major - element analyses – ITS relationships with current nomenclature. **Chem. Geol.**, 48, p. 43-55, 1980.

DOTTO, C. T.; ISOTANI, S. Irradiation and heating effects in amethyst crystals from Brazil. **Radiation Effects and Defects in Solids**, n. 117, p. 355-361, 1991.

DUARTE, L. C.; HARTMANN, L. A.; VASCONCELLOS, M. A. Z.; MEDEIROS, J. T. N.; THEYE, T. Epigenetic formation of amethyst-bearing geodes from Los Catalanes gemological district, Artigas, Uruguay, southern Paraná Magmatic Province. **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, 184, 3–4, 427-436, 2009.

DUARTE, L. C.; HARTMANN, L. A.; RONCHI, L. H.; BERNER, Z.; THEYE, T.; MASSONNE, H. J. Stable isotope and mineralogical investigation of the genesis of amethyst geodes in the Los Catalanes gemological district, Uruguay, Southernmost Paraná Volcanic Province. **Mineralium Deposita**, 46, 239-255, 2011.

DUARTE, S. K.; HARTMANN, L. A. Evolução dos injetitos de areia do Complexo Novo Hamburgo, Província Vulcânica Paraná. In: HARTMANN, L. A.; BAGGIO, S. B. (Org.). **Metalogenia e exploração mineral no Grupo Serra Geral**. Porto Alegre: IGEO/UFRGS, p. 203-232, 2014.

EGGER, A. E. The silicate minerals. **Visionlearning**. EAS-2 (9), 2006. Disponível em: <<https://www.visionlearning.com/en/library/Earth-Science/6/The-Silicate-Minerals/140>>. Acesso em 14 jan. 2018.

ENOKIHARA, C. T. **Estudo do quartzo verde de origem hidrotermal tratado com radiação gama**. Tese (Doutorado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN. São Paulo, 165 p., 2013.

FAVACHO-SILVA, M. D. Quartzo. In: CASTAÑEDA, C.; ADDAD, J. E.; LICCARDO, A. **Gemas de Minas Gerais**. Belo Horizonte. SBG-MG, p. 220-233, 2001.

FIANCO, A. C. B.; JUCHEM, P. L.; KNIJNIK, D. B.; MATÉ, V.; BRUM, T. M. M. Características geológicas e mineralógicas dos depósitos de ametista de Morro Cristal, Caxias do Sul. **XVIII Salão de Iniciação Científica (UFRGS)**, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, resumo, 1 p., 2006.

FISCHER, A. C. **Composição química e possíveis causas da cor da ametista da região do Alto Uruguai, RS**. Dissertação (Mestrado) Curso de Pós-Graduação em Gemologia - Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 168 p., 1999.

FISCHER, A. C. **Petrografia e geoquímica das fases silicosas dos geodos mineralizados a ametista (Região do Alto Uruguai, RS, Brasil)**. Tese (Doutorado). Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 159 p., 2004.

FRONDEL, C. **The system of mineralogy of J. D. Dana & E. S. Dana**, Yale University, 1837-1892 ed. 7 ed. John Wiley & Sons, Inc., New York. 334 p., 1962.

FRONDEL, C. Structural hydroxyl in chalcedony (Type B quartz), **American Mineralogist**, 67, p. 1248-1257, 1982.

GILG, H. A.; MORTEANI, G.; KOSTITSYN, Y.; PREINFALK, C.; GATTER, I.; STRIEDER, A. J. Genesis of amethyst geodes in basaltic rocks of the Serra Geral

Formation (Ametista do Sul, Rio Grande do Sul, Brazil): a fluid inclusion, REE, oxygen, carbon, and Sr isotope study on basalt, quartz, and calcite. **Mineralium Deposita**, 38, p. 1009-1025, 2003.

GÖTZE, J. Chemistry, textures and physical properties of quartz – geological interpretation and technical application. **Mineralogical Magazine**, 73(4), p. 645-671, 2009.

GUTTLER, R. A. S.; KOHIGASHI, H. C. Treated violetish blue to violet quartz from Brazil. **Gems & Gemology**, 42, p. 285–286, 2006.

GUTTLER, R. A. S. Quartzo verde ou prasiolita? **Diamond News**, Ano 8, nº 28, 2007.

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

GUTTLER, R. A. S.; ENOKIHARA, C. T.; HELFENBERGER, A. F. M.; RELA, P. R. **Montezuma prasiolite: gamma radiation effects**. In: International Nuclear Atlantic Conference (INAC) – X ENAN, 2011, Belo Horizonte, MG. Associação Brasileira de Energia Nuclear (ABEN), 2011.

GUZZO, P. L. **Caracterização de impurezas estruturais e de centros de defeitos relacionados ao Al e OH no quartzo natural**. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 116p., 1992.

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

GUZZO, P. L. Espectroscopia infravermelha à baixa temperatura em quartzos e ametistas com altas concentrações de OH e H₂O. **REM: Revista Escola de Minas**. Ouro Preto. 62(3), p. 349-356, 2009.

HARTMANN, L. A.; DUARTE, L. C.; MASSONNE, H. J.; MICHELIN, C.; ROSENSTENGEL, L. M.; BERGMANN, M.; THEYE, T.; PERTILLE, J.; ARENA, K. R.; DUARTE, S. K.; PINTO, V. M.; BARBOZA, E. G.; ROSA, M. L. C. C.; WILDNER,

W. Sequential opening and filling of cavities forming vesicles, amygdales and giant amethyst geodes in lavas from the southern Paraná volcanic province, Brazil and Uruguay, **International Geology Review**, 54:1, p. 1-14, 2012.

HASHIMOTO, T.; FUJITA, H.; HASE, H. Effects of atomic hydrogen and annealing temperatures on some radiation-induced phenomena in differently originated quartz. **Radiation Measurements**, v. 33, p. 431-437, 2001.

HEANEY, P. J. Structure and chemistry of the low-pressure silica polymorphs. In: HEANEY, P. J.; PREWWITT, C. T.; GIBBS, G. V. **Silica - Physical behavior, geochemistry and materials applications**. Washington, D.C., Reviews in Mineralogy. v. 29, cap. 1, p. 1-40, 1994.

HEBERT, L. B.; ROSSMAN, G. R. Greenish quartz from the Thunder Bay Amethyst Mine Panorama, Thunder Bay, Ontario, Canada. **The Canadian Mineralogist**, 46, p. 111-124, 2008.

HENN, U.; GUTTLER, R. A. S. Color-enhanced quartz and its identification: green, violet-blue and yellow-green quartz from Brazil. **Canadian Gemmologist**, Ottawa, Canadá, v. 30, n. 2, p. 46-55, 2009.

HENN, U.; GUTTLER, R. A. S. Review of some current coloured quartz varieties. **The Journal of Gemmology**, v. 13, nº 1-4, p. 29-43, 2012a.

HENN, U.; GUTTLER, R. A. S. Alteração de cor no quartzo. **Diamond News**, Ano 13, nº 38, 2012b.

HOLDEN, E. F. The cause of color in smoky quartz and amethyst. **American Mineralogist**, v. 9, p. 203-252, 1925.

HOPPE, B. S. **Geologia e mineralogia dos depósitos de ametista da região de Progresso e Nova Bréscia, RS**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 65 p., 2012.

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

HUTTON, D. R. Paramagnetic resonance of Fe⁺⁺⁺ in amethyst and citrine quartz. **Physics Letters**, v. 12, p. 310-311, 1964.

IWASAKI, H.; IWASAKI, F.; OLIVEIRA, V. A. R.; HUMMEL, D. C. A.; PASQUALI, M. A.; GUZZO, P. L.; WATANABE, N.; SUZUKI, C. K. Impurity content characterization of Brazilian quartz lascas. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 30, 7, p. 1489-1495, 1991.

JUCHEM, P. L. **Mineralogia, geologia e gênese dos depósitos de ametista da região do Alto Uruguai, Rio Grande do Sul**. Tese (Doutorado), Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 224 p., 1999.

JUCHEM, P. L. Mineralizações de ametista em riodacitos do Grupo Serra Geral, província vulcânica Paraná. In: HARTMANN, L. A.; BAGGIO, S. B. (Org.). **Metalogenia e exploração mineral no Grupo Serra Geral**. Porto Alegre: IGEO/UFRGS, p. 41-54, 2014.

KATS, A. Hydrogen in alpha-quartz. **Philips Res. Repts**, v. 17, p. 133-279, 1962.

KLEIN, C; DUTROW, B. **Manual de ciências dos minerais**. Tradução e revisão técnica: Rualdo Menegat, 23^a ed., Porto Alegre: Bookman, 2012.

LAMEIRAS, F. S.; NUNES, E. H. M.; VASCONCELOS, W. L. Infrared and chemical characterization of natural amethyst and prasiolites colored by irradiation. **Materials Research**, 12 (3), p. 315-320, 2009.

LAMEIRAS, F. S. The relation of FTIR signature of natural colorless quartz to color development after irradiation and heating. In: Morozhenko, V. (Ed.) **Infrared Irradiation**, InTech, 2012.

LAUDISE, R. A.; BARNS, R. L. Perfection of quartz and its connection to crystal growth. **IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control**, v.35, nº 3, p. 277-286, 1988.

LEHMANN, G.; BAMBAUER, H. U. Quartz crystals and their colors. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 12: 283-291, 1973.

LEHMANN, G. On the color centers of iron in amethyst and synthetic quartz: A discussion. **American Mineralogist**, 60, p. 335-337, 1975.

LEHMAN, G.; MOORE, W. J. Optical and paramagnetic properties of iron centers in quartz. **The Journal of Chemical Physics**. 44, p. 1741-1745, 1966.

LIZ, O. S. R.; MELO, V. A. R. de; BRAGA, I. D.; LAMEIRAS, F. S. Fundamentos do método para identificação do potencial de desenvolvimento de cor em quartzo natural. Nota interna do CDTN (**NI-EC1-001/07**), 2007.

MILANI, E. J.; FACCINI, U. F.; SCHERER, C.M. S.; ARAÚJO, L. M.; CUPERTINO, J. A. Sequences and stratigraphic hierarchy of the Paraná Basin (Ordovician to Cretaceous), Southern Brazil. In: AMOS, A. J.; LÓPEZ-GAMUDI, O.; ROCHA-CAMPOS, A. C. (Eds.). **Sedimentary basins of South America**, Amsterdam, Elsevier, p. 449, 1998.

MINCATO, R. L.; ENZWEILER, J.; SCHRANK, A. Novas idades $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ e implicações na metalogênese dos depósitos de sulfetos magmáticos de Ni-Cu-EPG na Província Ígnea Continental do Paraná. In: SBGq, **Congresso Brasileiro de Geoquímica**, 9, Resumo Expandido, p. 67-92, 2003.

MIYOSHI, N.; AIKAWA, N.; SHINODA, K. Radiation-induced changes of OH absorption bands in natural quartz. **Journal of Geosciences**, v. 47 (6), p. 63-69, 2004.

MÜLLER, A.; KOCH-MÜLLER, M. Hydrogen speciation and trace element contents of igneous, hydrothermal and metamorphic quartz from Norway. **Mineralogical Magazine**, 73(4), p. 569-583, 2009.

NARDY, A. J. R.; MACHADO, F. B.; OLIVEIRA, M. A. F. As rochas vulcânicas mesozoicas ácidas da Bacia do Paraná: litoestratigrafia e considerações geoquímico-estratigráficas. **Revista Brasileira de Geociências**, 38(1), p. 178-195, 2008.

NARDY, A. J. R.; ROSA, M. C.; LUCHETTI, A. C. F.; FERREIRA, M. L. C.; MACHADO, F. B.; OLIVEIRA, M. A. F. Parâmetros físicos pré-eruptivos do magmatismo ácido da Província Magmática do Paraná: resultados preliminares. **Geociências**, 30 (4), p. 575-588, 2011.

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

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

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

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

NASSAU, K. **The physics and chemistry of color. The fifteen causes of color**. John Wiley & Sons, New York, 1983.

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

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

NUNES, E. H. M. **Investigação da Formação da cor no quartzo de São José da Safira - MG**. Dissertação (Mestrado). Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CNEN), Belo Horizonte, 86p., 2005.

NUNES, E. H. M.; LAMEIRAS, F. S. The Optical Absorption of Gamma Irradiated and Heat-Treated Natural Quartz. **Materials Research**, v. 8 (3), p. 305-308, 2005.

Nunes, E. H. M. **Caracterização de ametistas naturais**. Tese (Doutorado). Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 208p., 2008.

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

O'DONOGHUE, M. **Quartz**. London, Butterworth & Co. (Publishers) Ltd., 110 p., 1987.

PARADISE, T. R. The natural formation and occurrence of green quartz. **Gems and Gemology**, v. 18, p. 39-42, 1982.

PICCIRILLO, E. M.; COMIN-CHIARAMONTI, P.; BELLINI, G.; CIVETTA, L.; MARQUES, L. S.; MELFI, A. J.; PETRINI, M. I. B.; RAPOSO, M. I. B.; STOLFA, D. Petrogenetic aspects of continental flood basalt-rhyolite suites from the Paraná Basin (Brazil). In: PICCIRILLO, E.M.; MELFI, A. J. (Eds.) **The Mesozoic Flood Volcanism**

of the Paraná Basin - petrogenetic and geophysical aspects. São Paulo, USP/Inst. Astronômico e Geofísico. p. 179-205, 1988.

ROSSMAN, G. R. Colored varieties of the silica minerals. **Review in Mineralogy and Geochemistry**, 29, p. 433-463, 1994.

RYKART R. **Quartz-Monografie - Die Eigenheiten von Bergkristall, Rauchquarz, Amethyst, Chalcedon, Achat, Opal und anderen Varietäten.** Schweiz, Ott Verlag Thun, 462 p., 1995.

RENNE, P.; ERNESTO M.; PACCA I. G.; COE, R. S.; GLEN, J. M.; PREVÓT, M.; PERRIN, M. The Age of Paraná Flood Volcanism, Rifting of Gondwanaland, and the Jurassic-Cretaceous Boundary. **Science**, 258:975-979, 1992.

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

SCHERER, C. M. S. **Análise estratigráfica e litofaciológica da Formação Botucatu (Cretáceo Inferior da Bacia do Paraná) no Rio Grande do Sul.** Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 202p, 1998.

SCHERER, C. M. S. Eolian dunes of the Botucatu Formation (Cretaceous) in Southernmost Brazil: morphology and origin. **Sedimentary Geology**, 137:63–84, 2000.

SIRTOLI, M.; JUCHEM, P. L.; AUGUSTIN, A. H. Depósitos de ametista em Caxias do Sul (RS) nas rochas vulcânicas da Formação Serra Geral. **Anais do III Simpósio de Vulcanismo e Ambientes Associados.** Cabo Frio, Rio de Janeiro, p. 53-58, 2005.

STAATS, P. A.; KOPP, O. C. Studies on the origin of the 3400 cm region infrared bands of synthetic and natural α -quartz. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 35 (9), p. 1029-1033, 1974.

STEVENS-KALDEFF, M. A. Cathodoluminescence microcharacterization of point defects in α quartz. **Mineralogical Magazine**, 73(4), p. 585-605, 2009.

SUNAGAWA, I. **Crystals. Growth, Morphology and Perfection.** Cambridge University Press, 295 p., 2005.

TURNER, S.; REGELOUS, M.; KELLEY, S.; HAWKSWORTH, C.; MANTOVANI, M. M. S. Magmatism and continental break-up in the South Atlantic: high precision $^{40}\text{Ar} / ^{39}\text{Ar}$ geochronology. **Earth Plan. Sci. Lett.**, 121:333-348, 1994.

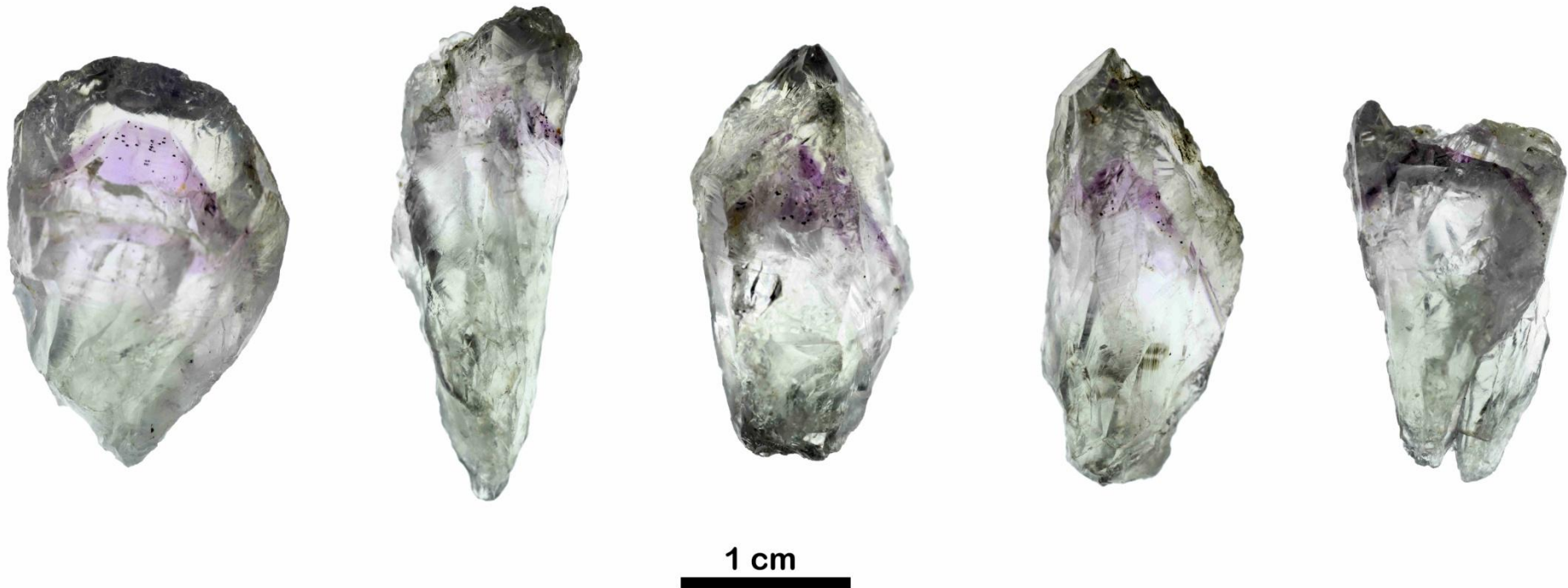
VACCARO, L. **Electronic and vibrational properties of the Non Bridging Oxygen Hole Center in the bulk and at the surface of silica**. Ph.D. Thesis. Dipartimento di Scienze Fisiche ed Astronomiche. Dottorato di Ricerca in Fisica – XX Ciclo. Università degli Studi di Palermo. Palermo, 139p., 2009.

WANG, Y.; MERINO, E. Self-organizational origin of agates: Banding, fiber twisting, composition, and dynamic crystallization model. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 54 (6), p. 1627-1638, 1990.

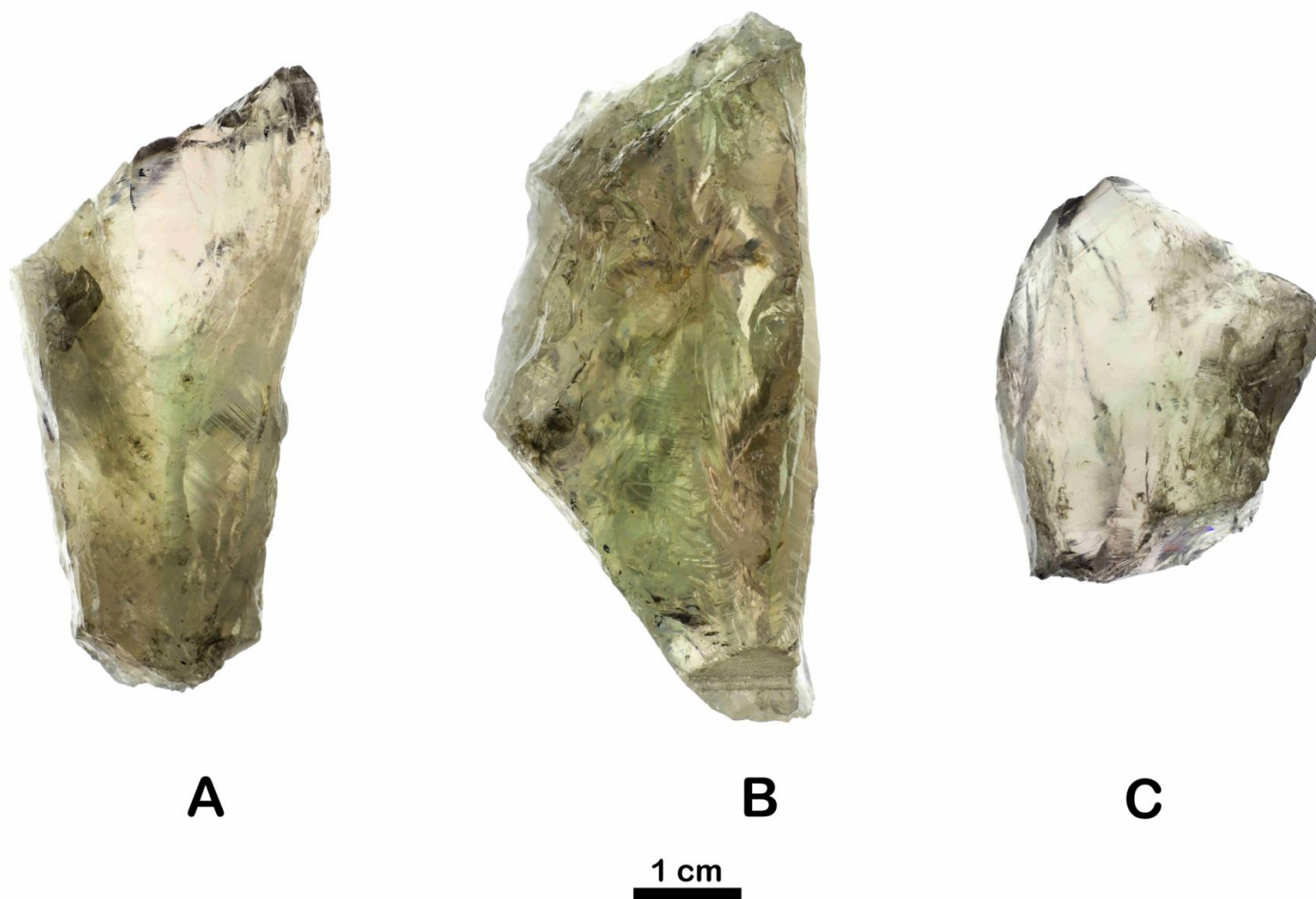
ZALÁN, P. V.; WOLFF, S.; CONCEIÇÃO, J. C. J.; MARQUES, A.; ASTOLFI, M. A. M.; VIEIRA, I. S.; APPI, V. T.; ZANOTTO, O. A. Bacia do Paraná. In: De RAJA GABAGLIA, G. P.; MILANI, E. J. (Coords.). **Origem e Evolução de Bacias Sedimentares**. PETROBRÁS, Brasil, 1990.

APÊNDICE A – FOTOGRAFIAS DAS AMOSTRAS IRRADIADAS

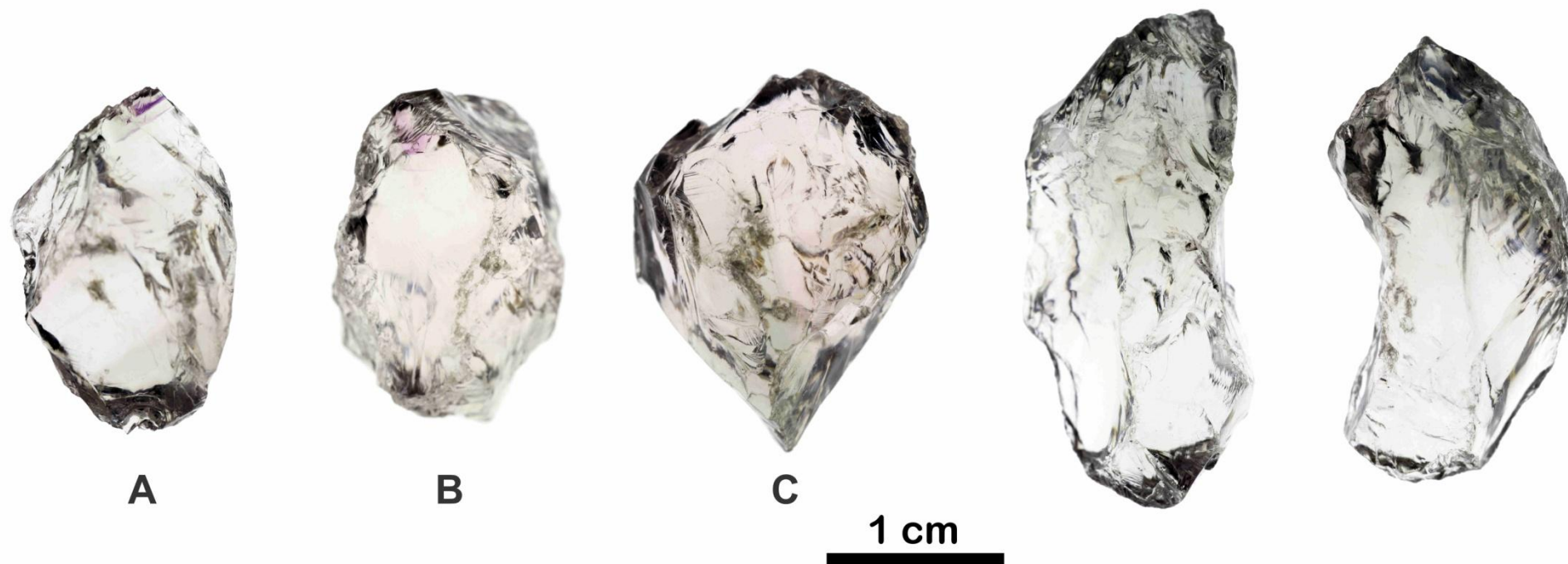
Fotos das amostras de quartzo após exposição à radiação gama com dose de 900kGy.



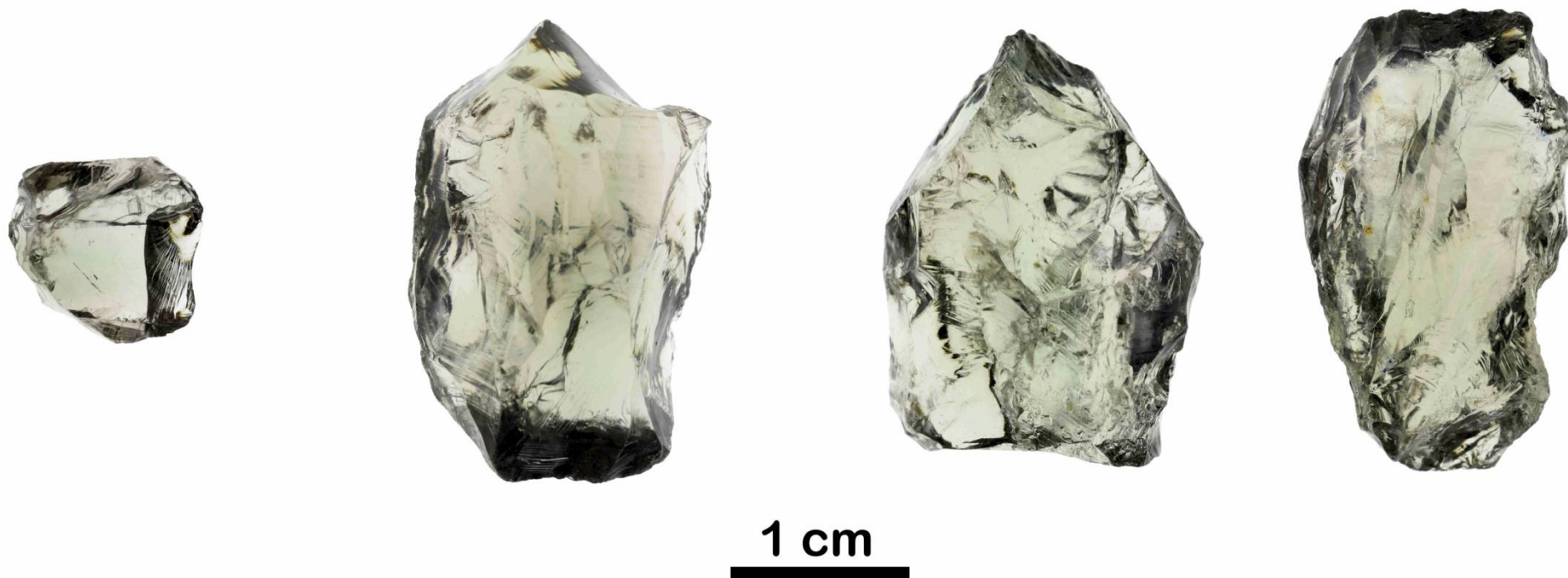
Amostras representativas do grupo NB1 após a irradiação mostrando zonação de cor bem definida. Na parte inferior dos cristais é possível observar a coloração verde, seguida de uma região incolor, com subsequente presença de cristal fantasma de ametista e por fim, novamente uma faixa incolor na parte apical dos cristais. Essa zonação de cor indica uma variação no conteúdo do fluido mineralizante. Foto de Luiz Flavio Pereira Lopes.



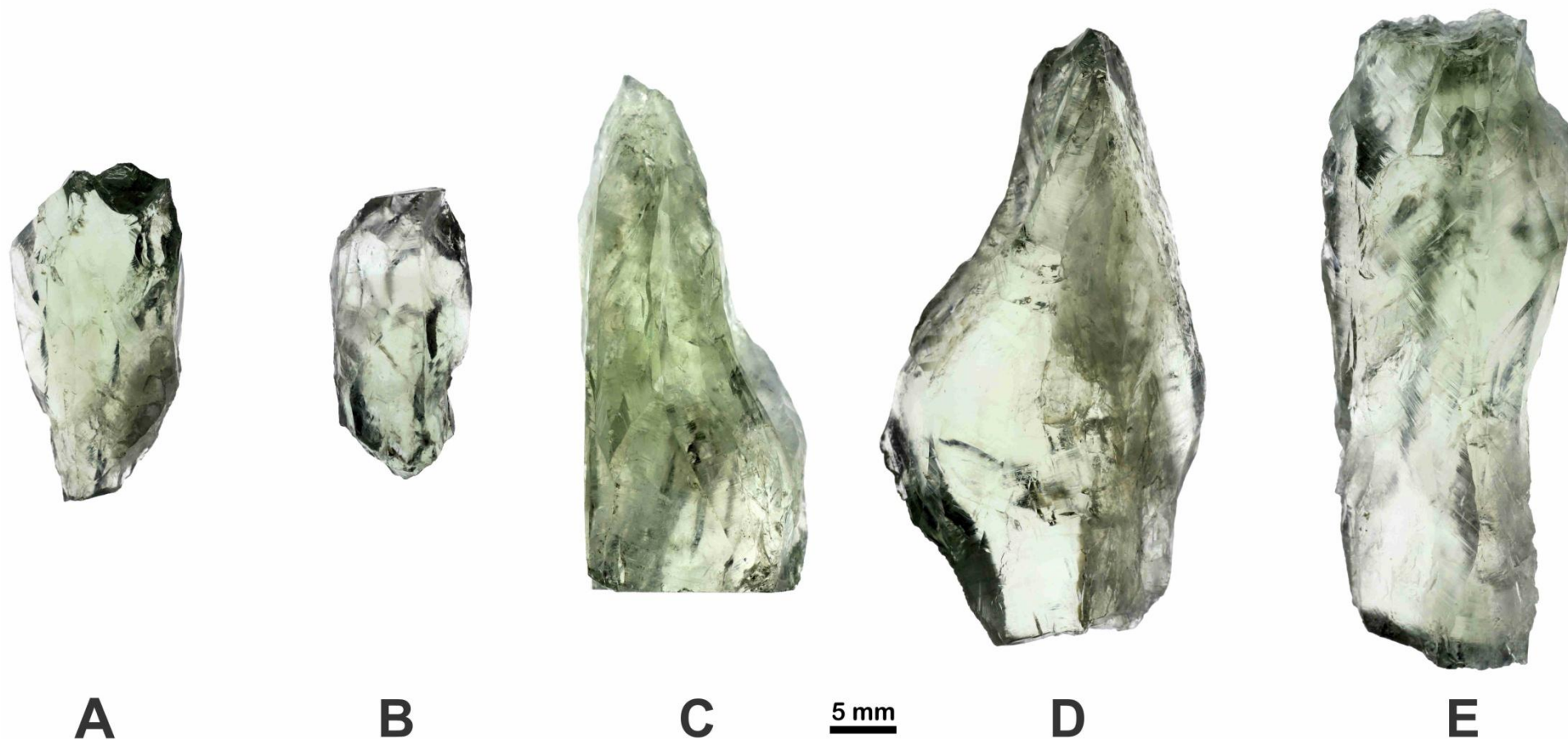
Amostras do grupo NB3 após a irradiação. Estas amostras obtiveram a coloração verde acinzentada após a irradiação. Na amostra A, apresenta-se uma região incolor na parte superior. A amostra B mostrou-se uma fraca zonação entre o verde e o cinza. Em observação a olho nu as amostras A e B mostram-se de coloração uniforme. A amostra C apresenta fraca zonação entre cinza e o esverdeado. Foto de Luiz Flavio Pereira Lopes.



Amostras do grupo PRa-II após a irradiação. A amostra A e B apresentam zonação de cor entre incolor/acinzentado em uma ponta do cristal e cinza em outra. Estas amostras apresentam ainda uma pequena faixa de ametista no topo do cristal. A amostra C exibe zonação de cor difusa entre o verde acinzentado e levemente violáceo. Os dois cristais à direita são amostras representativas do restante do lote: em uma ponta do cristal a amostra exibe um incolor levemente acinzentado, enquanto a outra ponta mostra um cinza esverdeado. Foto de Luiz Flavio Pereira Lopes.



Amostras representativas do grupo P Ra-IA após a irradiação. Estes cristais exibem no geral uma coloração uniforme de cinza esverdeada, mas ainda é possível notar uma leve variação do cinza fraco a verde acinzentado. Em observação a olho nu as amostras apresentam-se de coloração uniforme. Foto de Luiz Flavio Pereira Lopes.



Amostras do grupo PRb exibindo um verde claro após irradiação. Os cristais apresentam uma leve zonação do verde claro ao incolor. A amostra B, D e E exibem uma zonação de cor entre o verde e um fraco acinzentado. Foto de Luiz Flavio Pereira Lopes.

APÊNDICE B – RESUMO APRESENTADO NA SAPIGEO

Resumo enviado e apresentado em forma de pôster na II Semana Acadêmica dos pós-graduandos do Instituto de Geociências da UFRGS (SAPIGEO).

CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO POR FTIR NA MUDANÇA DE COR POR IRRADIAÇÃO GAMA EM QUARTZO HIALINO E AMETISTA DE ROCHAS ÁCIDAS DA FM. SERRA GERAL

Tononi, L. L.¹; Duarte, L. C.¹

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Instituto de Geociências – Programa de Pós-Graduação em Geociências;

RESUMO: A irradiação gama é largamente utilizada no setor joalheiro para fins de intensificação ou modificação da cor em materiais gemológicos adicionando assim valor agregado ao produto final. Um dos minerais-gema que normalmente recebem este tipo de beneficiamento é o quartzo incolor (hialino). A causa de formação de cor no quartzo é o centro de cor (Teoria do Campo Cristalino) em que está relacionado com as substituições de Si^{4+} por Al^{3+} ou Fe^{3+} ; e vacância eletrônica na rede cristalina. Como estes elementos possuem valência 3^+ é necessário um compensador de carga monovalente (H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+) para estabilidade eletrônica. A irradiação gama provoca elétrons desemparelhados que absorvem a luz e juntamente com a presença de impurezas são responsáveis por determinadas cores nos minerais. Pesquisas anteriores indicam que a presença de conteúdo de água (H_2O), hidroxila (OH) e silanol (Si-OH) em cristais de quartzo incolor estão relacionadas à capacidade de produzir a cor verde. O estudo de irradiação será realizado em amostras de quartzo e ametista da região de Progresso e Nova Brésia/RS, provenientes de preenchimento de geodos alojados em rochas vulcânicas ácidas da Formação Serra Geral, Bacia do Paraná. Sendo assim, o objetivo desta pesquisa é caracterizar os espectros de absorção para amostras de quartzo e ametista e deste modo identificar quais possuem propriedades cristal químicas passíveis de serem modificadoras de cor ao serem submetidas ao tratamento por irradiação gama de forma a prever os depósitos mais favoráveis para esse tratamento. Pode-se também, desenvolver novas possibilidades quanto ao uso de radiação para materiais gemológicos do Rio Grande do Sul. Esta pesquisa possui convênio com o Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), em Belo Horizonte/MG, onde as amostras serão submetidas à radiação gama de fonte de cobalto-60 estocado a seco, e serão expostas à doses de 200 e 900 KGy no irradiador do Laboratório de Irradiação Gama (LIG). Os espectros das amostras serão obtidos no FTIR (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier) do Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LdSM) da UFRGS. Os espectros obtidos identificam a potencialidade de modificação da cor, uma vez que é possível mapear os elementos/moléculas causadores de cor e sua concentração. Resultados preliminares nas amostras indicam modificação da cor do quartzo incolor para coloração esverdeada apresentando-se um pico no espectro de absorção na banda de 3585 cm^{-1} , típico da prasiolita (variedade de cor verde do quartzo) e a intensificação da cor da ametista.

PALAVRAS-CHAVE: IRRADIAÇÃO GAMA, FTIR, QUARTZO.

APÊNDICE C – RESUMO DE CAPÍTULO DE LIVRO PUBLICADO

Resumo do capítulo publicado no livro “Avanços técnico - científicos no setor de gemas, joias e mineração”.

POTENCIALIDADE DE GERAÇÃO DA COR VERDE POR RADIAÇÃO GAMA EM QUARTZO INCOLOR DAS REGIÕES DE PROGRESSO E AMETISTA DO SUL/RS

Larissa Lanes Tononi¹, Maurício Thadeu Fenilli de Menezes¹; Lauren da Cunha Duarte², Pedro Luiz Juchem³;
Danielle Gomides Alkmim⁴, Fernando Soares Lameiras⁴;

1. Mestrandos – Programa de Pós-Graduação em Geociências - PPGGEO/UFRGS - larissatononi@hotmail.com - mauriciotfm@gmail.com
2. Pós-Graduação em Geociências - PPGGEO e Pós-Graduação em Design e Tecnologia - PGDesign/UFRGS - lauren.duarte@ufrgs.br
3. Laboratório de Gemologia do Instituto de Geociências - IGEO e Pós-Graduação em Design e Tecnologia - PGDesign/UFRGS - labogem@ufrgs.br
4. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CDTN - alkmia@yahoo.com.br - fsl@cdtn.br

Resumo

O quartzo é um mineral com grande potencial para fabricação de gemas. Seu brilho vítreo e suas cores variadas, como violeta, amarelo, laranja, rosa ou verde, são sempre motivos de atração no mercado joalheiro. As regiões de Ametista do Sul e Progresso, no Rio Grande do Sul, têm produzido quartzo violeta (variedade ametista) e incolor. A obtenção de novas cores a partir de amostras incolores, constitui num excelente método para valorização desses cristais. Utilizando a irradiação gama, pode-se obter a cor verde a partir do quartzo incolor. Entretanto, nem todo o quartzo incolor possui potencial para a coloração a partir da irradiação, dependendo de fatores como seu processo de cristalização e/ou origem geológica. Para avaliar a potencialidade da aquisição da tonalidade verde a partir de quartzo incolor das regiões de Ametista do Sul e Progresso, foram analisados os espectros das bandas de absorção de irradiação eletromagnética na região do infravermelho médio - Método FTIR. As impurezas presentes nos cristais implicam diretamente nos resultados das bandas de absorção, podendo-se inferir os elementos relacionados às ligações Al-OH/Na⁺ e provavelmente ao Fe. Os picos de maior absorbância das amostras de Ametistas do Sul e de Progresso foram respectivamente 3431 e 3585 cm⁻¹; e de 3440 e 3585 cm⁻¹. Por meio do “Fator de Ametista” (f_a), determina-se a cor provável que se obterá após a irradiação, foram obtidos os valores 1,37 e 1,39 para as amostras de Ametista do Sul e Progresso, respectivamente. Valores do $f_a < 2,7$ indicam a probabilidade de tonalidades verdes a partir de doses de irradiação maiores que 600 kGy. Para a conferência dos resultados, as amostras foram irradiadas com doses de 900 kGy de radiação gama com fonte de Cobalto-60 estocado a seco, no irradiador do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), em Belo Horizonte, adquirindo tonalidades verdes. Deste modo confirmou-se a previsão de cor através do Fator de Ametista (f_a) obtendo-se o resultado esperado.

Palavras chave: Quartzo verde; Irradiação gama; FTIR.

POTENCIALIDADE DE GERAÇÃO DA COR VERDE POR RADIAÇÃO GAMA EM QUARTZO INCOLOR DAS REGIÕES DE PROGRESSO E AMETISTA DO SUL/RS

Larissa Lanes Tononi¹, Maurício Thadeu Fenilli de Menezes¹; Lauren da Cunha Duarte², Pedro Luiz Juchem³; Danielle Gomides Alkmim⁴, Fernando Soares Lameiras⁴;

1. Mestrandos – Programa de Pós-Graduação em Geociências - PPGGEO/UFRGS - larissatononi@hotmail.com - mauriciotfm@gmail.com

2. Pós-Graduação em Geociências - PPGGEO e Pós-Graduação em Design e Tecnologia - PGDesign/UFRGS - lauren.duarte@ufrgs.br

3. Laboratório de Gemologia do Instituto de Geociências - IGEO e Pós-Graduação em Design e Tecnologia - PGDesign/UFRGS - labogem@ufrgs.br

4. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CDTN - alkmiia@yahoo.com.br - fsl@cdtn.br

Resumo

O quartzo é um mineral com grande potencial para fabricação de gemas. Seu brilho vítreo e suas cores variadas, como violeta, amarelo, laranja, rosa ou verde, são sempre motivos de atração no mercado joalheiro. As regiões de Ametista do Sul e Progresso, no Rio Grande do Sul, têm produzido quartzo violeta (variedade ametista) e incolor. A obtenção de novas cores a partir de amostras incolores, constitui num excelente método para valorização desses cristais. Utilizando a irradiação gama, pode-se obter a cor verde a partir do quartzo incolor. Entretanto, nem todo o quartzo incolor possui potencial para a coloração a partir da irradiação, dependendo de fatores como seu processo de cristalização e/ou origem geológica. Para avaliar a potencialidade da aquisição da tonalidade verde a partir de quartzo incolor das regiões de Ametista do Sul e Progresso, foram analisados os espectros das bandas de absorção de irradiação eletromagnética na região do infravermelho médio - Método FTIR. As impurezas presentes nos cristais implicam diretamente nos resultados das bandas de absorção, podendo-se inferir os elementos relacionados às ligações Al-OH/Na⁺ e provavelmente ao Fe. Os picos de maior absorbância

- 35 -

Capítulo completo disponível em:

http://ctpedras.upf.br/images/pdf/livros/livro_exposol_2018.pdf

TONONI, L. L.; MENEZES, M. T. F.; DUARTE, L. C.; JUCHEM, P. L.; ALKMIM, D. G.; LAMEIRAS, F. S. Potencialidade de geração de quartzo verde por radiação gama em quartzo incolor das regiões de Progresso e Ametista do Sul - RS. In: Maciel Donato; Lauren da Cunha Duarte; Fernanda Vilasbôas. (Org.). **Avanços técnico - científicos no setor de gemas, joias e mineração**. 1ed.Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2018, v. 1, p. 34-48.

APÊNDICE D – RESUMO APRESENTADO NO CBG

Resumo enviado e apresentado em forma de pôster no 49º Congresso Brasileiro de Geologia (CBG).

DESENVOLVIMENTO DA COR VERDE ATRAVÉS DA IRRADIAÇÃO GAMA EM QUARTZO INCOLOR DAS REGIÕES DE PROGRESSO E AMETISTA DO SUL / RS

*Tononi, L.L.¹; Menezes, M.T.F.¹; Duarte, L.C.¹; Juchem, P.L.¹; Alkmim, D.G.²;
Lameiras, F.S.²*

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul; ²Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

RESUMO: O quartzo é um mineral abundante na natureza com grande potencial para fabricação de gemas. Sua alta dureza (7 na escala Mohs), brilho vítreo e cores variadas, como violeta, amarelo, laranja, rosa ou verde, são sempre motivos de atração no mercado joalheiro. As regiões de Ametista do Sul e Progresso, no Rio Grande do Sul, têm produzido quartzo violeta (variedade ametista) e incolor. A obtenção de novas cores a partir de amostras incolores constitui num excelente método para valorização desses cristais. Utilizando a irradiação gama com fonte Cobalto-60, no qual não torna o material radioativo, pode-se obter a cor verde partir do quartzo incolor, dado que a ocorrência da cor verde de forma natural é rara. Entretanto, nem todo quartzo incolor possui potencial para mudança de cor a partir da irradiação gama, pois depende de fatores durante seu processo de cristalização e/ou origem geológica. Para avaliar a potencialidade da aquisição da tonalidade verde a partir de quartzo incolor das regiões de Ametista do Sul e Progresso, foram analisados os espectros das bandas de absorção de irradiação eletromagnética na região do infravermelho médio - Método FTIR (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier). As impurezas presentes nos cristais implicam diretamente nos resultados das bandas de absorção, podendo-se inferir os elementos relacionados às ligações Al-OH/Na⁺ e provavelmente ao Fe. Os picos de maior absorbância das amostras de Ametistas do Sul e de Progresso foram respectivamente 3431 e 3585 cm⁻¹; e de 3440 e 3585 cm⁻¹. Por meio do “Fator de Ametista” (f_a), determina-se a cor provável que se obterá após a irradiação gama. Foram obtidos os valores 1,37 e 1,39 para as amostras de Ametista do Sul e Progresso, respectivamente. Valores do $f_a < 2,7$ indicam a probabilidade de tonalidades verdes a partir de doses de irradiação maiores que 600 kGy. Para a conferência dos resultados, as amostras foram irradiadas com doses de 900 kGy de radiação gama com fonte de Cobalto-60 estocado a seco, no irradiador do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), em Belo Horizonte, adquirindo tonalidades verdes. Deste modo confirmou-se a previsão de cor através do Fator de Ametista (f_a) obtendo-se o resultado previsto.

PALAVRAS-CHAVE: QUARTZO VERDE. IRRADIAÇÃO GAMA. COR.

ATA Nº 842

A comissão abaixo assinada tendo examinado a Dissertação de Mestrado da aluna **Larissa Lanes Tononi**, intitulada "**DESENVOLVIMENTO DA COR POR RADIAÇÃO GAMA EM QUARTZO INCOLOR: GEODOS ASSOCIADOS À RIODACITOS DA REGIÃO DE PROGRESSO E NOVA BRÉSCIA (RIO GRANDE DO SUL-BRASIL)**", atribuem os seguintes conceitos:

Profa. Dra. Janaina Bastos Depianti (UFES)
CONCEITO: "A" (EXCELENTE)

Prof. Dr. Paulo Dias Ferreira Júnior (UFES)
CONCEITO: "B" (BOM)

Prof. Dr. Léo Afraneo Hartmann (PPGGEO/UFRGS)
CONCEITO: "A" (EXCELENTE)

de de 2019.

Homologação pela Comissão de Pós-Graduação,	
Ata nº	Data:
Conceito Final:	
Rubrica:	

ANEXO I

Título da Dissertação/Tese:

“DESENVOLVIMENTO DA COR POR RADIAÇÃO GAMA EM QUARTZO INCOLOR: GEODOS ASSOCIADOS À RIODACITOS DA REGIÃO DE PROGRESSO E NOVA BRÉSCIA (RIO GRANDE DO SUL-BRASIL)”

Área de Concentração: Geoquímica

Autor: Larissa Lanes Tononi

Orientadora: Profa. Dra. Lauren da Cunha duarte

Examinador: Prof. Dr. Léo Afraneo Hartmann

Data: 23/01/2019

Conceito: A - EXCELENTE

PARECER:

A dissertação de mestrado da Larissa é de excelente qualidade. Está bem elaborada, com redação de boa qualidade, figuras de boa qualidade. O problema abordado é significativo, pois busca aumentar a qualidade e valor do quartzo incolor dos riodacitos do Grupo Serra Geral. A autora elaborou e submeteu um artigo científico a uma importante revista internacional.

ANEXO I

Título da Dissertação/Tese:

“DESENVOLVIMENTO DA COR POR RADIAÇÃO GAMA EM QUARTZO INCOLOR: GEODOS ASSOCIADOS À RIODACITOS DA REGIÃO DE PROGRESSO E NOVA BRÉSCIA (RIO GRANDE DO SUL-BRASIL)”

Área de Concentração: Geoquímica

Autor: Larissa Lanes Tononi

Orientadora: Profa. Dra. Lauren da Cunha duarte

Examinador: Prof. Dr. Paulo Dias Ferreira Júnior

Data: 11 de fevereiro de 2019

Conceito: B (BOM)

PARECER:

O texto da dissertação é bem escrito com o uso adequado da terminologia técnica. As referências bibliográficas estão atualizadas e diversificadas embasando as discussões e a metodologia.

A dissertação foi bem estruturada permitindo ao leitor se inteirar das causas de cor do quartzo a partir da abundância de estudos prévios em outras áreas e depósitos.

Os objetivos do trabalho estão claros e adequados a uma dissertação. Apesar de a mudança de cor induzida pela radiação e a cor verde do quartzo já terem sido estudadas, o trabalho inova ao focar nos riodacitos, que, apesar de volumetricamente menos expressivos no contexto do Grupo Serra Geral, e nem sempre tão importantes geradores de geodos.

As referências bibliográficas, de maneira geral, apresentam os dados necessários, mas não seguem um mesmo padrão, por exemplo, alguns periódicos não são abreviados e outros não - a forma de citar o número, o volume e as páginas não é uniforme. "Reference Cited" (pg 49-54) também apresenta problemas quanto à padronização.

Uma questão que pode ser levantada é se o Fator de Ametista, desenvolvido por Damieras (2012) pode ser estendido ao quartzo hidrotérmal dos riodacitos. Como a formação de cor é comum nas amostras analisadas seria interessante uma análise do Fator de Ametista na zona apical e na base, principalmente, daquelas cristais que apresentam a cor verde e violeta.

Esta divisão, ou refinamento na tomada das medidas, poderia melhorar a precisão da cor.

A candidata poderia ter aproveitado a sua experiência como geóloga e explorado a potencial valorização do material após a irradiação. Não se recomenda, aqui, um aprofundamento das questões gemológicas (o que claramente não é o objetivo do trabalho), mas uma abordagem que, mesmo que rápida, expressasse o potencial gemológico e a agregação de valor. (Um único parágrafo sobre o tema é apresentado nas páginas 49 e 62). Importante ressaltar que não basta gerar a cor verde é necessário que a natureza seja aquela desejada pelo mercado. Um verde acinzentado claro pode não ser aceitável, ou o seu valor não compensar o tratamento. A estabilidade da cor também é crucial ao seu aproveitamento.

O texto reforça as causas de cor do quartzo verde, mas ainda deixa lacunas sobre processos e mecanismos envolvidos. Este, entretanto, é um problema que desafia, por um bom tempo pesquisadores e técnicas e ainda ^{parcialmente} permanentemente (ou insatisfatoriamente) explicado.

Recomendo a aprovação desta dissertação com conceito B (BOM) já que ela atende os requisitos essenciais de um trabalho de mestrado.

Assinatura:



Data:

11 de fevereiro de 2019

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

ANEXO I

Título da Dissertação/Tese:

“DESENVOLVIMENTO DA COR POR RADIAÇÃO GAMA EM QUARTZO INCOLOR: GEODOS ASSOCIADOS À RIODACITOS DA REGIÃO DE PROGRESSO E NOVA BRÉSCIA (RIO GRANDE DO SUL-BRASIL)”

Área de Concentração: Geoquímica

Autor: **Larissa Lanes Tononi**

Orientadora: Profa. Dra. Lauren da Cunha duarte

Examinadora: Prof. Dra. Janaina Bastos Depianti

Data: 11/02/2019

Conceito: A

PARECER:

O conteúdo apresentado na dissertação está de acordo com o objetivo proposto. Tal objetivo foi analisar a potencialidade de desenvolvimento de cor em quartzo incolor de geodos hospedados em riodacitos do Grupo Serra Geral, especificamente para garimpos das regiões de Progresso e Nova Bréscia, Rio Grande do Sul. No capítulo II a autora contextualizou de forma satisfatória o objeto de estudo. Abordou o contexto geológico, estrutura cristalina, defeitos cristalinos, causas de cor no quartzo e características do espectro de FTIR para o quartzo dando embasamento teórico ao estudo do tema proposto.

A autora descreveu, no capítulo 3, a metodologia utilizada para a coleta das amostras e técnicas empregadas em sua análise. Tratou das técnicas de FTIR, irradiação Gama e Análise Termogravimétrica. Fala ainda do Fator Ametista, que é um parâmetro que pode ser utilizado para prever se o quartzo vai se tornar colorido após irradiação.

O estudo culminou no manuscrito submetido à revista American Mineralogist, apresentado no capítulo IV.

A autora ainda apresentou, no capítulo V, as considerações finais, onde concluiu que as amostras estudadas apresentam potencialidade de desenvolver cor. Traz também uma breve discussão sobre os fatores geoquímicos relacionados à mudança

de cor no quartzo.

De modo geral, o texto apresenta alguns erros de digitação, mas, nada que comprometa a leitura, sendo bem fluido, acessível à diferentes tipos de leitores e agradável de ler.

Apenas deixo como sugestão que a autora detalhe um pouco mais a potencialidade de uso desses quartzos irradiados na joalheria e sobre a estabilidade do centro de cor verde.

Enfim, parabênzo a autora e a orientadora pelo trabalho desenvolvido.

Assinatura:



Data: 11/02/2019

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno: