

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

**POTENCIAL DE OBTENÇÃO DE PRASIOLITA A PARTIR DE  
QUARTZO DO DISTRITO MINEIRO DE AMETISTA DO SUL POR  
IRRADIAÇÃO GAMA**

**MAURICIO THADEU FENILLI DE MENEZES**

**ORIENTADORA: Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Lauren da Cunha Duarte**

**Porto Alegre – 2019.**

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

**POTENCIAL DE OBTENÇÃO DE PRASIOBITA A PARTIR DE  
QUARTZO DO DISTRITO MINEIRO DE AMETISTA DO SUL POR  
IRRADIAÇÃO GAMA**

**MAURICIO THADEU FENILLI DE MENEZES**

**ORIENTADORA: Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Lauren da Cunha Duarte**

**BANCA EXAMINADORA**

**Prof. Dr. Breno Leitão Waichel – Universidade Federal de Santa Catarina  
Prof. Dr. Pedro Luiz Juchem – Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Prof. Dr. Vitor Paulo Pereira – Universidade Federal do Rio Grande do Sul**

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

Porto Alegre – 2019.

### CIP - Catalogação na Publicação

Menezes, Mauricio Thadeu Fenilli de  
POTENCIAL DE OBTENÇÃO DE PRASIOLITA A PARTIR DE  
QUARTZO DO DISTRITO MINEIRO DE AMETISTA DO SUL POR  
IRRADIAÇÃO GAMA / Mauricio Thadeu Fenilli de Menezes.  
-- 2019.  
65 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. Mineralogia. 2. Gemologia. 3. Prasiolita. 4.  
Irradiação gama. 5. Ametista do Sul. I. Duarte, Lauren  
da Cunha, orient. II. Título.

*“A mente que se abre a uma nova ideia  
jamais retorna ao seu tamanho original” - Einstein*

## AGRADECIMENTOS

Carinhosamente aos meus pais, Patrícia de Freitas Fenilli e José Felipe Pereira, que me incentivaram na busca incessante pelo conhecimento e me forneceram em meu caminho os valores mais importantes da vida.

Aos meus avós, Regina Selma de Freitas Fenilli e Atílio Sergio Fenilli (*in memoriam*), na qual me apoiam, inspiram e mostram que sonhos são tangíveis.

À minha namorada, Kelyn Rodrigues Moreno que me acompanhou nesta inenarrável jornada com muito apoio, paciência e amor.

À minha orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Lauren da Cunha Duarte, que sabiamente me guiou nesta pesquisa, sempre com excelentes ideias, ótimas críticas e valioso conhecimento bem como compreensiva devido aos trabalhos à distância.

Ao Prof. Pedro, que sempre muito sábio, contribuiu com preciosos conhecimentos, experiências e que muito enriqueceu nesta pesquisa

À Larissa Lanes Tononi que como colega e amiga atuou juntamente nesta pesquisa.

À Cooperativa de Garimpeiros do Médio Alto Uruguai (COOGAMAI), na representação de seu Presidente Isaldir Antônio Sganzerla, pelo acesso aos garimpos e apoio na obtenção de material para esta pesquisa.

Aos pesquisadores Dr. Fernando Soares Lameiras, Dr.<sup>a</sup> Danielle Gomides Alkmim do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear e Dr. Jurgen Schnellrath do Centro de Tecnologia Mineral pelo indispensável apoio nas análises e irradiação das amostras.

Aos colegas da Fundação do Meio Ambiente de Morro da Fumaça (FUMAF) Dir. Natan, Biól.<sup>a</sup> Priscila, Eng. Paulo e Fernando pelo apoio e compreensão na realização do mestrado durante meu período de trabalho.

Aos colegas do Núcleo Técnico de Engenharia e Geologia (NUTENGE) da Secretaria de Obras da Prefeitura Municipal de Canguçu Sec. Mauro, Eng. Ederson, Cláudio, Adair, Neifer, Iago, Marina e Antônio pelo apoio e compreensão na realização do mestrado durante meu período de trabalho.

À Fundação do Meio Ambiente de Criciúma (FAMCRI), na qual faço parte, que me apoiou através da Presidente Anequésselen Bitencourt Fortunato na conclusão do mestrado.

## RESUMO

A região do Distrito Mineiro de Ametista do Sul, situada no Estado do Rio Grande do Sul, destaca-se por ser uma importante fornecedora de ametista para o mercado nacional e internacional. O quartzo incolor (cristal de rocha) que ocorre associado à ametista, ainda que com pouco valor comercial, possui significativo potencial para obtenção da cor verde (prasiolita) a partir da exposição à irradiação gama. Para avaliar a potencialidade de geração de prasiolita do quartzo incolor proveniente dessa região, realizou-se inicialmente o cálculo do Fator Ametista por meio dos de espectros no infra-vermelho. Os valores de 1,13 a 1,68 indicam satisfatória disposição para a obtenção da cor verde posteriormente à exposição às doses de radiação de 900 kGy. As principais bandas de absorbância identificadas foram  $3381\text{ cm}^{-1}$ ,  $3433\text{ cm}^{-1}$ ,  $3441\text{ cm}^{-1}$ ,  $3585\text{ cm}^{-1}$  e  $3595\text{ cm}^{-1}$ , que se relacionam com as ligações Al-Si-OH/Na<sup>+</sup>, Fe-Si-OH/H<sup>+</sup> e Si-OH, descritas na literatura como relacionadas às causas de cor. A presença de água molecular nas amostras analisadas, apresentaram variações entre 0,09 a 0,18%. As doses de 200 e 900 kGy foram utilizadas para a irradiação das amostras de quartzo incolor, resultando na cor verde em diferentes tonalidades, verde muito claro, claro e escuro. No entanto, não foi observada uma relação direta entre as tonalidades de cor e as doses de irradiação aplicadas. Em determinadas amostras com seções mais fraturadas não houve acréscimo de cor, tornando-as verde incipiente ou persistindo o incolor. Porém para amostras mais límpidas, houve alteração para cor verde homogênea. O estudo não identificou proporcionalidade entre a dose de exposição à irradiação com a intensidade da cor, tampouco com a porcentagem de água molecular nas amostras.

**Palavras-chave:** tratamento de gemas; irradiação gama; tratamento de cor em quartzo; quartzo hidrotermal; Ametista do Sul.

## ABSTRACT

The Ametista do Sul Mining District, located in Rio Grande do Sul State (Brazil), is an important supplier of amethyst for the national and international market. Colorless quartz (rock crystal) that occurs in association with amethyst, which has a little commercial value, usually has a significant potential for obtaining green color (prasiolite) after exposure to gamma irradiation. In order to evaluate the potential for prasiolite generation from colorless quartz of this region, the Amethyst Factor was initially calculated using infrared spectra. Values from 1.13 to 1.68 indicate a satisfactory disposition to obtain the green color after exposure to radiation doses of 900 kGy. The main absorption bands identified were  $3381\text{ cm}^{-1}$ ,  $3433\text{ cm}^{-1}$ ,  $3441\text{ cm}^{-1}$ ,  $3585\text{ cm}^{-1}$  and  $3595\text{ cm}^{-1}$ , which are linked to  $\text{Al}_{\text{Si}}\text{-OH/Na}^+$ ,  $\text{Fe}_{\text{Si}}\text{-OH/H}^+$  and  $\text{Si-OH}$  bonds, described in literature as related to origin of color in quartz. Molecular water in the analyzed samples varied between 0.09 and 0.18%. The doses of 200 and 900 kGy were used for irradiation of colorless quartz samples, resulting in green color in different hues (very light, light and dark green). However, it was not observed a direct relationship between the color intensity and the applied irradiation doses. Some samples with several fractured sections, did not generate nice green color, turning to an incipiente green or persisting as colorless quartz. However, in clear samples, there was observed a color change to a homogeneous green color. The study did not identify a proportionality between irradiation exposure doses and the color intensity, and also with the percentage of molecular water in the samples.

**Keywords:** gem treatment; gamma irradiation; quartz treatment; hydrothermal quartz; South Amethyst.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1.** Ligação dos tetraedros de sílica a partir dos vértices de oxigênio. Os oxigênios estão indicados por “O” e o silícios por “Si”. Fonte: Modificado de Akhavan (2012)..... 15
- Figura 2.** Os tetraedros de sílica estão arranjados de forma helicoidal entorno do Eixo Central. A) No primeiro arranjo os tetraedros estão representados na forma do respectivo polígono, enquanto que o segundo os tetraedros estão representados por suas ligações com os átomos na forma de esferas. As esferas vermelhas são de oxigênio, na qual os vértices dos tetraedros se liga, e as esferas brancas o silício. B) O conjunto de eixos helicoidais se organizam de acordo com o crescimento do mineral e originam sua estrutura cristalina, de modo como é possível observar na imagem o arranjo no interior de um cristal. Os átomos e o cristal não estão em escala. Fonte: Modificado de Akhavan (2012)..... 16
- Figura 3.** Croqui esquemático de corte paralelo ao eixo C do quartzo evidenciando os canais pequenos orbitando um canal grande. Os canais são gerados pelo arranjo dos tetraedros de sílica. Fonte: Modificado de Weil (1984). ..... 17
- Figura 4.** Modelo do padrão dos tetraedros mostrando os canais pequenos e o canal grande. Destaca-se que o canal grande se encontra no eixo central do helicóide enquanto que os canais pequenos inserem-se entre os tetraedros. Há seis canais pequenos para cada canal grande. Fonte: Modificado de Akhavan (2012)..... 17
- Figura 5.** Representação das diversas impurezas substitucionais (isoeletrônicas e heteroeletrônicas) e defeitos na estrutura do quartzo. Destaca-se o desequilíbrio de cargas nos íons ou os elétrons desemparelhados conforme é o caso da impureza ou defeito. Fonte: Modificado de Gotze (2004). ..... 18
- Figura 6.** Quartzo em suas variedades coloridas. A) Quartzo fumê para a cor cinza (peça da coleção de Mauro Rapazzini). B) Ametista para a cor violeta (peça da coleção de Blake Barnett). C) Citrino para cor amarela (peça da coleção de Rob Lavinsky). D) Leitoso para cor branca (peça da coleção de Amir Akhavan). E) Róseo para cor rosa (peça da coleção de Fabre Minerals).



F) Prasiolita para a cor verde (peça da coleção de Cindy Hasler). Fonte: Modificado de Mindat (2019)..... 19

**Figura 7.** A) Mapa de Localização do Distrito Mineiro de Ametista do Sul no contexto geológico da Bacia do Paraná no Rio Grande do Sul (modificado de Juchem, 2014); B) Garimpos do tipo galeria, que acompanham o derrame mineralizado; C) Processo de extração do geodo de ametista no interior do garimpo. .... 32

**Figura 8.** Cálculo do Fator de Ametista,  $fa$ , onde  $h_1$  e  $h_2$  são as alturas medidas dos espectros normalizados após a subtração da linha de base (modificado de Lameiras, 2012). .... 34

**Figura 9.** Análise FTIR das amostras com indicações das frequências com picos de absorbância..... 36

**Figura 10.** As amostras da coluna esquerda são de quartzo natural não irradiado e as da direita suas correspondentes após irradiação gama a doses de 900 kGy. A) Amostra DMAS-01 *in natura*; B) Amostra DMAS-01 após irradiação obtendo-se verde claro; C) Amostra DMAS-007 após irradiação obtendo-se verde escuro; E) Amostra DMAS-02 *in natura*; F) Amostra DMAS-02 após irradiação obtendo-se verde muito claro..... 38

**Figura 11.** Representação da estrutura planificada do quartzo  $\alpha$  e suas impurezas responsáveis pela coloração do quartzo incolor em prasiolita após a irradiação gama (modificado de Nassau, 1983). .... 39

**Figura 12.** As amostras da coluna esquerda são de quartzo expostos a radiação gama de 200 kGy e as da direita seus correspondentes após dose de 900 kGy, mostrando que o aumento da dose de irradiação não intensificou a cor. A) Amostra DMAS-01; B) Amostra DMAS-07; C) Amostra DMAS-02. .... 40

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO</b> .....	<b>6</b>
1.1 OBJETIVOS.....	7
1.2 ESTRUTURA E ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO.....	8
<b>CAPÍTULO II – ESTADO DA ARTE E CONTEXTO GEOLÓGICO</b> .....	<b>9</b>
2.1 CONTEXTO GEOLÓGICO .....	9
2.1.1. Bacia do Paraná .....	9
2.1.2. Grupo Serra Geral .....	10
2.1.3 Contexto geológico do DMAS e a mineralização.....	12
2.2 ESTRUTURA DO QUARTZO E DEFEITOS CRISTALINOS .....	14
2.3 ORIGEM DA COR VERDE NO QUARTZO .....	19
2.4 TIPOS DE RADIAÇÃO PARA TRATAMENTO DE COR E RESPECTIVAS FONTES .....	22
2.5 IDENTIFICAÇÃO DAS IMPUREZAS POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO - FTIR.....	24
<b>CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>26</b>
3.1 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS .....	26
3.2 MÉTODOS.....	26
<b>CAPÍTULO IV – MANUSCRITO DO ARTIGO</b> .....	<b>28</b>
AVALIAÇÃO DO POTENCIAL TRANSFORMATIVO DE QUARTZO EM PRASIOBITA, DISTRITO MINEIRO DE AMETISTA DO SUL.....	29
1 INTRODUÇÃO.....	30
2 MATERIAIS E MÉTODOS .....	33
3 RESULTADOS .....	36
4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	37
5 CONCLUSÕES.....	41
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	42
<b>CAPÍTULO V – CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>45</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>47</b>
<b>APÊNDICE A – CAPÍTULO DE LIVRO PUBLICADO</b> .....	<b>56</b>
<b>APÊNDICE B – RESUMO APRESENTADO NO CBG</b> .....	<b>58</b>
<b>APÊNDICE C – ARTIGO PUBLICADO EM PERÍODICO</b> .....	<b>59</b>

## CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

O quartzo é um mineral usado como gema e que ocorre em diferentes cores. Registram-se hoje, variedades de quartzo, como violeta (ametista), laranja (citrino), cinza (fumê) e verde escuro (prasiolita). Diante das diversas cores possíveis naturalmente, a cor verde é de considerável importância econômica. É possível obter cores por processos artificiais e induzidos. Por exemplo, existem ocorrências de quartzo que podem adquirir a cor verde quando submetidos à tratamento térmico, como os de Montezuma (Minas Gerais) e Nevada (Estados Unidos) (PARADISE, 1982; NASSAU, 1983; ROSSMAN, 1994; SCHULYZ-GUTTLER et al., 2011). A demanda do mercado consumidor por prasiolita (quartzo verde) não é passível de ser atendida, apenas, com as ocorrências naturais, visto sua raridade. Sendo assim, pode-se obter esta variedade, também, por exposição à radiação gama, principalmente para depósitos de origem hidrotermal. Sabe-se que a exposição à radiação gama pode alterar ou mesmo atribuir cores aos minerais, inclusive para o quartzo (NASSAU, 1978 e 1980).

No ambiente natural a exposição à radiação gama por um período de tempo geológico acumula as doses suficientes para produzir a cor nos minerais (LAMEIRAS, 2012). As radiações, incluindo a gama, podem desenvolver, intensificar, ou mesmo atribuir novas cores em minerais como o quartzo, topázio, euclásio, entre outros (KRAMBROCK et al., 2007; DIAS et al., 2009). Um exemplo é a ametista, que se tratando de quartzo com quantidades de “alumínio, ferro, hidrogênio, sódio, lítio e potássio” adquiriu a cor violeta devido à exposição à radiação natural (ALKMIN, 2012). O potencial para obtenção da cor verde a partir do quartzo incolor está relacionado à presença e quantidade de água molecular e de grupos de hidroxila (OH) como impureza na estrutura do mineral (SALH, 2011; ENOKIHARA, 2013).

O Distrito Mineiro de Ametista do Sul, no Estado do Rio Grande do Sul é o mais importante fornecedor de ametista. A ametista ocorre como preenchimento de geodos, inseridos em basaltos da Grupo Serra Geral, uma Província Ígnea Cretácea (BELLIENI et al., 1984). Os geodos são preenchidos completamente ou parcialmente, predominantemente por fases silicosas, geralmente ocorrendo a sequência de mineralização: calcedônia, quartzo

incolor e ametista; ainda, são descritas fases finais de calcita, gipsita dentre outros minerais (JUCHEM, 1999). A potencial transformação da cor no quartzo por exposição à radiações está diretamente ligada com o ambiente em que se originou, em que os defeitos na estrutura cristalina, a quantidade de água molecular, temperatura de cristalização, taxa de crescimento influenciam para o desenvolvimento da cor verde (NASSAU, 1983, 1984; HEBERT & ROSSMAN, 2008; ENOKIHARA, 2013).

A pesquisa constituiu-se de etapas que iniciaram com a coleta das amostras de quartzo incolor de diferentes garimpos, localizadas na área de abrangência do Distrito Mineiro de Ametista do Sul (DMAS). Estas amostras foram submetidas a espectroscopia de infravermelho (FTIR) com a qual é possível identificar as impurezas que promovem a cor do mineral e ainda relacionar ao potencial de obtenção de prasiolita a partir da irradiação gama. Com a finalidade de avaliar o potencial de transformação de cor para verde (prasiolita) aplicando no quartzo incolor doses de radiação de gama.

O cálculo do Fator de Ametista mostra-se uma ferramenta importante para a previsão do potencial utilizando os dados obtidos por FTIR, valores inferiores a 2,7 são indicativas para obtenção de prasiolita, enquanto superiores a 2,7 apontam para ametista, caso possuam os elementos como Al, Fe, K na forma de impureza em sua estrutura cristalina (NUNES et al., 2009).

A alteração da cor é de extremo interesse do mercado mundial de gemas, devido a esgotável fonte para a crescente demanda. Deste modo, torna-se cada vez mais frequente a aplicação de métodos artificiais de transformação da cor do mineral.

## 1.1 OBJETIVOS

A pesquisa tem como objetivo geral avaliar o potencial para obtenção da cor verde (Prasiolita), por meio da irradiação gama de quartzo incolor do Distrito Mineiro de Ametista do Sul no Estado do Rio Grande do Sul.

Os objetivos específicos incluem:

- Identificar os picos de absorbância a partir das análises FTIR indicando a presença de possíveis impurezas na estrutura cristalina;

- Calcular o Fator de Ametista das amostras prevendo se haverá mudança de cor, a variedade de quartzo a ser obtida e a dose necessária;
- Correlacionar os picos de absorvância, resultado do Fator de Ametista com a cor obtida nas amostras após exposição à diferentes doses de radiação gama.

## 1.2 ESTRUTURA E ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação se estrutura em capítulos que para fundamentar a pesquisa e está organizada conforme listado abaixo:

Capítulo I – introdução e objetivos do estudo.

Capítulo II – contextualiza a geologia regional e local, com fundamentação teórica que aborda aspectos genéticos da formação e origem do quartzo hidrotermal. Detalha a estrutura do mineral, defeitos cristalinos, origem da cor verde e transformação da coloração do quartzo incolor a partir da radiação gama.

Capítulo III – materiais e métodos aplicados para a realização da pesquisa. Considerando a coleta das amostras, preparação e obtenção da cor verde.

Capítulo IV – manuscrito do artigo, com comprovante de submissão á Revista Pesquisas em Geociências.

Capítulo V – manifesta-se as considerações finais da pesquisa.

Apêndices – contém 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 CONTEXTO GEOLÓGICO

#### 2.1.1. Bacia do Paraná

A Bacia do Paraná registra diversos eventos geológicos, em seu início no final do Ordoviciano até o final do Cretáceo, contendo assim boa parte da história geológica da região sul do Brasil. É marcada em grande parte por depósitos relacionados à ambientes de transgressões e regressões marinhas e, no topo da sequência estratigráfica, ocorrem registros de ambientes continentais e do magmatismo da Grupo Serra Geral. A Bacia abrange aproximadamente 1.400.000 km<sup>2</sup>, e se estende pelo Brasil, Paraguai, Uruguai e Argentina. Ela é alongada na direção NE-SW, e se desenvolveu após os eventos de metamorfismo e magmatismo do Ciclo Brasileiro (700-450 Ma). Basicamente o registro estratigráfico consiste em seis supersequências delimitadas por discordâncias (MILANI, 1997): Rio Ivaí, Paraná, Gondwana I, Gondwana II, Gondwana III e Bauru.

Os maiores volumes de rochas sedimentares representam idades Devoniano-Triássicas. Os depósitos que ocorreram durante o Devoniano são representados por sedimentos depositados em ambientes marinhos, lacustres e fluviais. A Formação Botucatu é composta pelo depósito eólico sedimentar continental formado durante o Jurássico-Triássico desenvolvido na Bacia do Paraná, e antes do início do vulcanismo da Grupo Serra Geral. Em geral, a evolução da bacia do Paraná durante o Devoniano-Jurássico foi caracterizada pelo decréscimo da taxa sedimentar e pela mudança progressiva de condições marinhas para continentais. Essa evolução foi acompanhada pelo soerguimento crustal ativado pelo início da atividade vulcânica (ALMEIDA, 1983; FÚLFARO et al., 1982).

### 2.1.2. Grupo Serra Geral

No início do cretáceo o registro estratigráfico da Bacia do Paraná é representado por rochas vulcânicas da Grupo Serra Geral, que ocorreram no ciclo final da supersequência Gondwana III de Milani (1997). A primeira definição da Grupo Serra Geral foi feita por White em 1908 (CPRM, 2008), sendo definida como uma província vulcânica originada pelo intenso magmatismo associado com o rifteamento das placas sulamericanaca e africana. As rochas são de composições basálticas toleíticas, basálticas andesíticas, acompanhadas por significativos volumes de rochas ácidas.

Os derrames de lavas basálticas desta unidade são descritos como uma das maiores manifestações vulcânicas episódicas de caráter básico do Neocomiano, ocorrida devido à ruptura da bacia durante a abertura do Atlântico Sul por processos de extensão crustal em pluma mantélica, com fusão parcial do manto astenosférico (HAWKESWORTH et al., 1992). É observado que os padrões geoquímicos muitas vezes não se encaixam com basaltos oceânicos (MORB ou IOB) servindo de base para indicar significativas contribuições da litosfera continental, com assimilação de porções consideráveis influenciando na química dessas lavas (HAWKESWORTH et al., 1992).

Esta província vulcânica está distribuída entre 4 países, sendo Uruguai, Paraguai, Argentina e Brasil, sendo concentrada principalmente na região Sul deste último. Estes derrames cobrem aproximadamente 70% da bacia Paleozóica, com uma área superficial de  $1,2 \times 10^6 \text{ km}^2$ , em um volume superior a  $800.000 \text{ km}^3$  e registram uma espessura total de até 2.000 m de basalto sobre os sedimentos da Bacia do Paraná (PICCIRILLO et al., 1988).

Os estudos de estratigrafia vulcânica da Grupo Serra Geral indicam que este é composto por pelo menos 100 derrames de lava a cada seção vertical original (HARTMANN, 2014). Predominam as lavas do tipo *pahoehoe* (WAICHEL et al., 2006), mas também ocorrem lavas *a'a'* (HARTMANN et al., 2010).

No quesito litológico as rochas da Grupo Serra Geral constituem essencialmente basaltos toleíticos (perfazendo >90% do volume do pacote) e basaltos andesíticos acompanhados por rochas ácidas (riolitos e riodacitos). As rochas intrusivas ocorrem como diques e sills. Os contatos entre as rochas

vulcânicas desta formação e os arenitos eólicos da Formação Botucatu são concordantes e abruptos (HAWKESWORTH et al., 1992). As datações pelo método K-Ar indicam idades de 115-135 Ma para as rochas da Grupo Serra Geral (sumarizados por ERLANK et al., 1984 e ROCHA-CAMPOS et al., 1988).

A primeira grande classificação geoquímica das rochas vulcânicas foi elaborada por diversos pesquisadores (MANTOVANI et al., 1985; MARQUES et al., 1989) a partir da essencial elaboração de BELLINI et al., (1983), que utilizou como principal parâmetro a concentração do elemento titânio. Os basaltos foram divididos em dois agrupamentos denominados como baixo-Ti (<2 wt.% TiO<sub>2</sub>) e alto-Ti (>2 wt.% TiO<sub>2</sub>). Posteriormente foi proposta uma classificação mais abrangente considerando 2000 análises de elementos maiores e traços (PEATE et al., 1990).

Por meio de um número maior de parâmetros geoquímicos foi possível identificar assinaturas características de diferentes segmentos de rochas vulcânicas, deste modo os basaltos foram classificados em seis magmas tipo: Gramado, Esmeralda, Ribeira, Paranapanema, Pitanga e Urubici (PEATE et al., 1990).

Os baixo-Ti são representados pelos Gramado, Esmeralda e Ribeira, e os alto Ti são representados pelos Paranapanema, Pitanga e Urubici. Os tipos Pitanga e Urubici apresentam maiores concentrações de TiO<sub>2</sub>, normalmente >3 wt%, bem como maiores teores de elementos terras raras (REE) e de alto potencial iônico (HFSE). O tipo Paranapanema apresenta teores intermediários de TiO<sub>2</sub> variando entre 2-3 wt%, porém, está reunido com os magmas de alto-Ti pois, compartilha características similares aos elementos traços do Pitanga. O comportamento dos elementos traços do Ribeira diverge do comportamento dos de baixo-Ti, e se relaciona bem com o Paranapanema. O tipo Gramado apresenta maior enriquecimento em LIL, com menores teores de Ti, P e Sr. O padrão Esmeralda é similar ao Gramado, exceto por conter menos elementos traço e menores teores de Ti e P (HAWKESWORTH et al., 1992).

Os padrões litoestratigráficos das unidades, classificadas pelos tipos de magmas, possuem implicações na compreensão da província magmática. Inicialmente é indicado que o tipo magmático dominante é Gramado (baixo-Ti) que segue respectivamente para Esmeralda (baixo-Ti), Pitanga (baixo-Ti) e, por fim, Paranapanema (Ti intermediário) com o tempo. As interpretações



estratigráficas indicam que a migração da fonte é para o norte (HAWKESWORTH et al., 1992).

Alguns parâmetros químicos importantes de cada magma tipo estão representados na (Tabela 1) abaixo.

Tabela 1: Parâmetros químicos de classificação.

Grupos	TiO <sub>2</sub> (%)	Sr (ppm)	Ti/Y	Zr/Y	
Urubici	>3,3	>550	>500	>6,5	Alto-Ti
Pitanga	>2,9	>350	>350	>5,5	
Paranapanema	1,7 - 3,2	200 - 450	>330	4 - 7	
Gramado	0,75 - 1,9	200 - 450	<300	3,5 - 6,5	Baixo-Ti
Esmeralda	1,1 - 2,3	<250	<330	2 - 5	
Ribeira	1,5 - 2,3	200 - 375	<300	3,5 - 7	

Fonte: Peate et al., 1990.

### 2.1.3 Contexto geológico do DMAS e a mineralização

O DMAS, com destaque para o Município de Ametista do Sul, localiza-se geomorfologicamente no topo de um platô, aproximadamente 400 m sob o Rio da Várzea e o Rio do Mel, ambos afluentes do Rio Uruguai. Sondagens na região registraram espessuras de 1000 m de rocha vulcânica do Grupo Serra Geral, sendo intercalações de riocacitos em basalto (JUCHEM, 1999; FISCHER, 2004). O DMAS possui 13 distintos derrames de basalto, sendo seis do tipo Pitanga, na base, e sete tipo Paranapanema, ao topo do Platô (ROSENSTENGEL & HARTMANN, 2012).

Os derrames mineralizados são o Veia Alta e o Coogamai. O primeiro se encontra no topo dos derrames tipo Pitanga, sendo recoberto pelo segundo, este por sua vez é do tipo Paranapanema. O derrame Coogamai ainda é sobreposto a dois outros derrames até a superfície (FISCHER, 2004).

O derrame Coogamai tem espessura aproximada de 60 m enquanto o Veia Alta possui 40 m. Os fatores profundidade e espessura impedem a lavra a céu aberto de modo a mineração é realizada em galerias subterrâneas (HARTMANN et al., 2017).

O modelo genético e a origem dos geodos bem como seu preenchimento são temas de debate. Dois modelos genéticos podem ser apresentados: (1) formação epigenética com temperaturas abaixo de 150°C,

relacionadas a um evento explosivo com faturamento hidráulico dos basaltos por fluidos originários do aquífero Guarani (DUARTE et al. 2005; DUARTE et al. 2009; MORTEANI et al. 2010), e (2) exsolução magmática de gás a partir de melt supersaturado com respectiva dissolução de voláteis, com cristalização de quartzo com temperaturas variando de 204 a 238°C (SCOPEL et al. 1998; GILG et al., 2003; PROUST & FONTAINE, 2007). A temperatura de cristalização do quartzo obtida por microtermometria em inclusões fluidas indica valores <130°C, provavelmente <80°C e solução aquosa originária dos arenitos subjacentes, atualmente constituídos pelo Aquífero Botucatu (JUCHEM et al. 1999; FRANK, 2009; FISCHER, 2004, e DUARTE et al., 2010). Alguns investigadores divergem e indicam temperatura de preenchimento dos geodos entre 150 e 240°C, com fluidos de origem magmática, exsolvidos durante a solidificação do derrame (PROUST & FONTAINE, 2007).

O modelo epigenético foi inicialmente proposto por Duarte et al. (2005, 2009, 2011) em divergência ao modelo tradicional de exsolução de gases e coalescência de bolhas a partir de lavas.

O modelo epigenético, na qual será brevemente descrito, pode ser segmentado episodicamente os eventos hidrotermais (HARTMANN et al., 2010;2017). A temperatura regional foi elevada devido ao intenso calor do magmatismo que aqueceu de forma geral as litologias da Bacia do Paraná, inclusive o sistema aquífero relacionado às sequências sedimentares anteriores ao magmatismo (atual aquífero Guarani). Deste modo ocorre a ascensão de fluido hidrotermal composto essencialmente de água quente e vapor de água sob pressão (HARTMANN et al., 2010;2017). Dados de isótopos estáveis e presença da zeólita clinoptilolita nas rochas (MORTEANI et al., 2010) indicam que o hidrotermalismo, embora sob pressão, apresentava temperaturas da ordem de 130°C a 150°C. Argilominerais, como celadonita e esmectita, foram gerados pela interação entre minerais primários, mesostase e fluidos hidrotermais nas fraturas (FLORISBAL et al., 2005). A rocha foi progressivamente mineralizada pelos fluidos e a porosidade diminuiu de modo que em determinado momento o derrame foi selado, ou seja, tornou-se impermeável e a pressão de vapor de água foi contida. Essa contenção do vapor d'água não diminuiu sua pressão, pelo contrário aumentou ao ponto que de forma explosiva superou a pressão litostática (DUARTE et al., 2009;

HARTMANN et al., 2010;2017). A formação de sistemas de falhas losangulares nos derrames são resultantes deste esforço sobre as rochas sotopostas. É indispensável mencionar também que a liberação de energia e do vapor de água desenvolveu processos de fluidização de areia da Formação Botucatu, na época inconsolidada, e a injetou nas rochas sobrepostas na forma de diques e brechas (DUARTE & HARTMANN, 2014). A significativa porosidade da areia injetada permitiu que a água quente continuasse percolando por estas estruturas solubilizando parcialmente quartzo, depositando calcedônia e formando algumas cavidades nas áreas mais argilizadas do derrame (DUARTE & HARTMANN, 2014). Conforme este processo se desenvolvia, mais intensa era a silicificação e logo novamente a porosidade diminuía culminando com uma nova impermeabilização do derrame. O aumento da pressão de vapor de água abaixo deste novo selo permitiu que o processo hidrotermal solubiliza-se não somente o quartzo mas também zeólitas, argilominerais e minerais da rocha encaixante, como a pidgeonita, que é um piroxênio ferroso tornando inclusive as rochas argilizadas em áreas com maior superfície de contato (DUARTE et al., 2005, 2009, 2011). A rocha argilizada e saturada em água a 150°C tornou-se dúctil e foi parcialmente dissolvida. A pressão do fluido aquoso expandiu bolhas neste material argiloso formando as cavidades dos protogeodos de diversos tamanhos, desde centimétricos até métricos (DUARTE, 2008; DUARTE et al., 2005, 2009, 2011). Estas cavidades foram preenchidas por minerais de sílica, calcita, gipsita, barita e goethita, com diversas impurezas conforme era a composição dos elementos solubilizados no fluido.

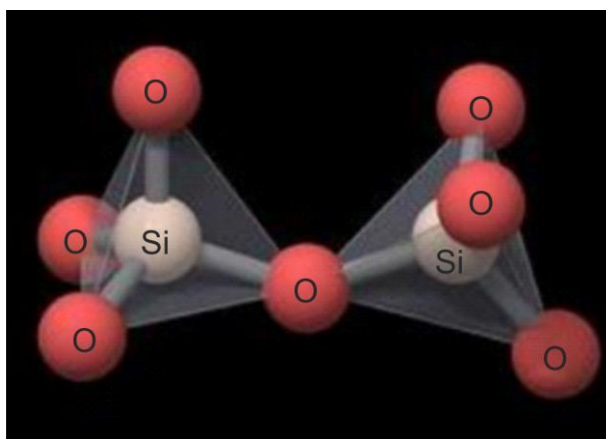
## 2.2 ESTRUTURA DO QUARTZO E DEFEITOS CRISTALINOS

A cristalização dos minerais é um processo que pode levar minutos ou milhões de anos. O núcleo de um mineral é o resultado da combinação de vários íons para formar o padrão estrutural inicial de um sólido cristalino. É a partir do núcleo que inicia o primeiro estágio da cristalização, o quartzo, por exemplo, origina, na maioria das vezes, de soluções hidrotermais e do resfriamento do magma. Os átomos no estado líquido, seja no magma ou em

flúidos supercríticos, têm uma distribuição desordenada e randômica. Por meio da nucleação, os átomos constituintes de um mineral, interagem eletronicamente quando próximos, tornando-se organizados e então se combinando no padrão ordenado característico do estado cristalino. Para a geração e estabilidade do estado cristalino dos minerais necessita que seja uma configuração de energia mais baixa do que o estado desordenado de um líquido (KLEIN & DUTROW, 2012).

Cristais grandes de quartzo ocorrem quando em sua fase inicial o núcleo atinge um tamanho crítico por meio da rápida deposição de camadas de íons. Isto reduz sua energia superficial aumentando sua resistência às alterações do meio (KLEIN & DUTROW, 2012).

Dana (1969), especifica que o quartzo faz parte da classe dos silicatos e subclasse dos tectossilicatos. Possui arranjo tetraédrico, sendo que o centro é ocupado por um átomo de silício enquanto que os quatro vértices possuem um átomo de oxigênio cada. A figura 1 ilustra que cada tetraedro compartilha seus átomos de oxigênio por meio de seus vértices, e deste modo formam uma rede cristalina tridimensional e eletronicamente neutra, típica dos tectossilicatos (FRONDEL, 1962).



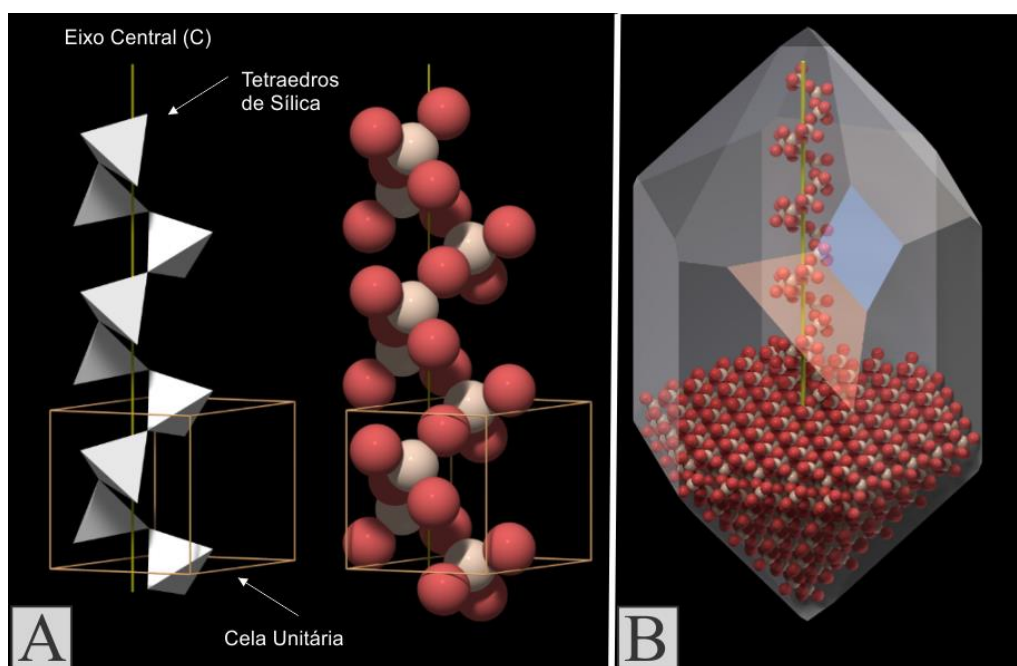
**Figura 1.** Ligação dos tetraedros de sílica a partir dos vértices de oxigênio. Os oxigênios estão indicados por "O" e o silícios por "Si". Fonte: Modificado de Akhavan (2012).

A temperatura de formação pode alterar a estrutura cristalina do quartzo permitindo formar alguns arranjos diferentes dos tetraedros, sendo que os principais são: o quartzo  $\alpha$  e o quartzo  $\beta$  (DANA, 1969, FRONDEL, 1962).

Quando submetido à temperatura abaixo de 573 °C, o quartzo  $\alpha$  (baixa temperatura) cristaliza-se trigonalmente e se mantém estável. São exatamente

estes, por sua vez, que possuem maiores diversidades de cores, além de ser o mais comum, pois quase que totaliza o quartzo gemológico no território brasileiro. Por sua vez o quartzo  $\beta$  (alta temperatura), forma-se no sistema hexagonal quando a temperaturas acima de 573 °C, permanecendo estável até 870°C (FRONDEL, 1962).

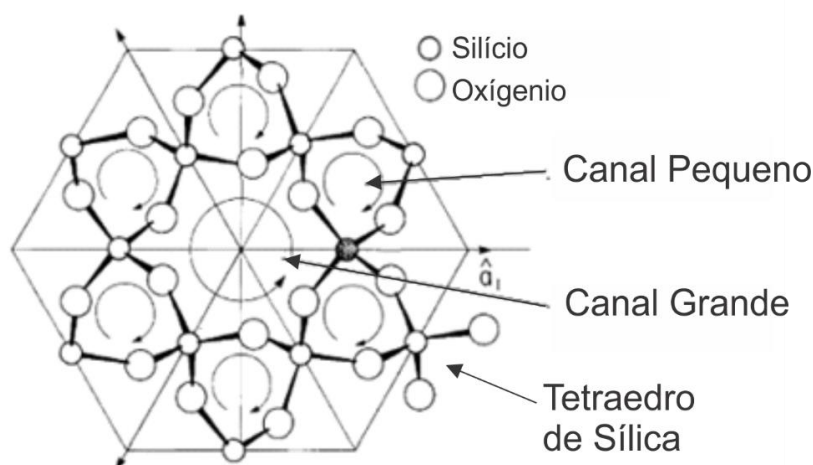
Os tetraedros são organizados helicoidalmente de modo espiral (figura 2), e possuem ligação Si-O parcialmente iônica e covalente (DANA, 1969). Este arranjo característico determina a natureza do quartzo, ficando evidente através da simetria aparente em seu hábito (figura 2) (DANA, 1969). A taxa de crescimento não é uniforme e determina quais faces irão se tornar proeminentes em um cristal; as faces de crescimento mais lento são evidenciadas na morfologia externa do cristal (KLEIN & DUTROW, 2012)



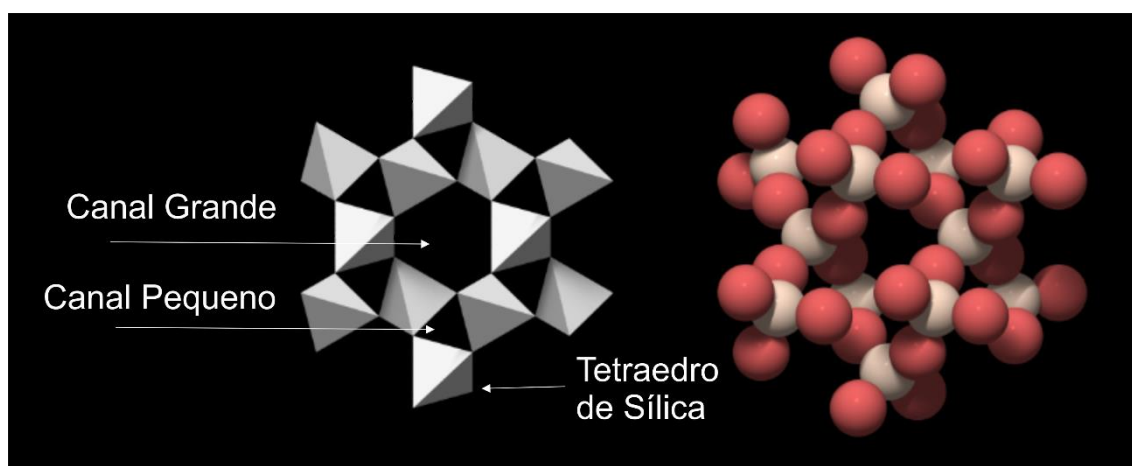
**Figura 2.** Os tetraedros de sílica estão arranjados de forma helicoidal em torno do Eixo Central. A) No primeiro arranjo os tetraedros estão representados na forma do respectivo polígono, enquanto que o segundo os tetraedros estão representados por suas ligações com os átomos na forma de esferas. As esferas vermelhas são de oxigênio, na qual os vértices dos tetraedros se ligam, e as esferas brancas o silício. B) O conjunto de eixos helicoidais se organiza de acordo com o crescimento do mineral e originam sua estrutura cristalina, de modo como é possível observar na imagem o arranjo no interior de um cristal. Os átomos e o cristal não estão em escala. Fonte: Modificado de Akhavan (2012).

Quando nos referimos a estruturas tridimensionais, é reconhecida a existência de ordem repetitiva. Porém, em escala atômica os defeitos estruturais ou imperfeições são comuns. Tal complexidade traz consequências à formação mineral: taxa de crescimento, morfologia, resistência, condutividade, deformação mecânica e a cor (KLEIN & DUTROW, 2012).

Embora o quartzo seja um dos minerais conhecidos com menor quantidade de impurezas, possui inúmeros defeitos de crescimento e estruturais. Estas imperfeições podem ser chamadas de defeitos pontuais, pois apresentam lacunas na estrutura atômica que tipicamente estão ausentes em um arranjo regular (KLEIN & DUTROW, 2012). A forma destes tetraedros produz espaços grandes e pequenos (figuras 3 e 4).



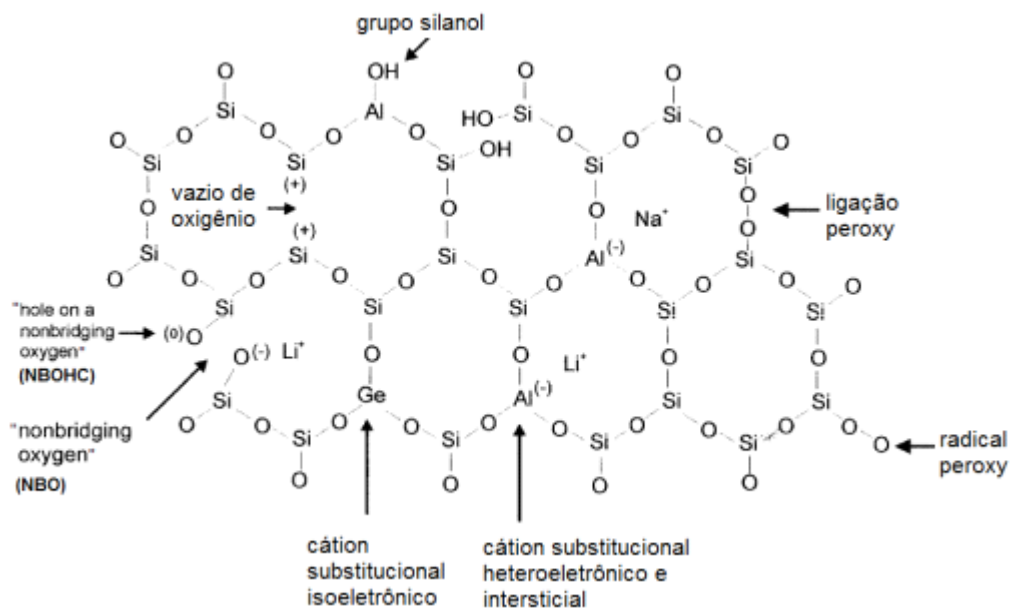
**Figura 3.** Croqui esquemático de corte paralelo ao eixo C do quartzo evidenciando os canais pequenos orbitando um canal grande. Os canais são gerados pelo arranjo dos tetraedros de sílica. Fonte: Modificado de Weil (1984).



**Figura 4.** Modelo do padrão dos tetraedros mostrando os canais pequenos e o canal grande. Destaca-se que o canal grande se encontra no eixo central do helicóide enquanto que os canais pequenos inserem-se entre os tetraedros. Há seis canais pequenos para cada canal grande. Fonte: Modificado de Akhavan (2012).

Estes canais são espaços presentes na rede cristalina e podem conter elementos ou defeitos que podem ser classificadas em substitucionais e intersticiais de acordo com sua posição na estrutura (GUZZO, 1992).

Os defeitos substitucionais, como o próprio nome relaciona, são elementos que substituem os átomos de Si tetravalente. A figura 5 indica como as impurezas substitucionais e os defeitos na estrutura do quartzo ocorrem. As impurezas intersticiais, de acordo com Enokihara (2013), “são os cátions monovalentes compositores de carga e estão localizadas nos canais estruturais do cristal” (figura 5). Como visto as impurezas podem modificam estrutura do cristal, podendo afetar consideravelmente algumas propriedades, dentre elas a cor (KLEIN & DUTROW, 2012). O esquema a seguir apresenta as diferentes impurezas.



**Figura 5.** Representação das diversas impurezas substitucionais (isoeletrônicas e heteroeletrônicas) e defeitos na estrutura do quartzo. Destaca-se o desequilíbrio de cargas nos íons ou os elétrons desemparelhados conforme é o caso da impureza ou defeito. Fonte: Modificado de Gotze (2004).

## 2.3 ORIGEM DA COR VERDE NO QUARTZO

A cor é um dos atributos estéticos mais valorizados para o quartzo, e que somado a outras características como seu brilho e resistência química e mecânica tornam-no uma gema em potencial. Sua ampla variedade de cores, além do incolor, variam do violeta ao amarelo (Figura 6). Estas variedades minerais fascinam não somente pela beleza, mas também pela origem, pois cada cor ou conjunto de tonalidades possui uma proveniência e processos geológicos distintos.

A percepção da cor é a resposta do olho humano ao conjunto de ondas do denominado campo visível da luz do espectro eletromagnético. A luz visível representa um intervalo do comprimento de onda de aproximadamente 350 a 750 nanômetros. Sucintamente, percebemos a cor, pois ela resulta da combinação dos comprimentos de onda derradeiro que transmitidos através do cristal e enfim atingem os olhos (KLEIN & DUTROW, 2012).



**Figura 6.** Quartzo em suas variedades coloridas. A) Quartzo fumê para a cor cinza (peça da coleção de Mauro Rapazzini). B) Ametista para a cor violeta (peça da coleção de Blake Barnett). C) Citrino para cor amarela (peça da coleção de Rob Lavinsky). D) Leitoso para cor branca (peça da coleção de Amir Akhavan). E) Róseo para cor rosa (peça da coleção de Fabre Minerals). F) Prasiolita para a cor verde (peça da coleção de Cindy Hasler). Fonte: Modificado de Mindat (2019).



Nassau (1978), em seus estudos pioneiros, nos apresenta 4 teorias distintas sobre a origem da cor em diferentes substâncias: teoria do orbital molecular, teoria de banda, teoria dos efeitos ópticos e teoria do campo cristalino, sendo esta última a mais aceita para explicar a causa da cor no quartzo. Nas teorias mencionadas toda cor é produzida da emissão direta de luz ou da absorção seletiva de determinados comprimentos de onda da luz branca e transmissão dos restantes (NASSAU, 1977).

A teoria do campo cristalino fundamenta que é devido a presença de impurezas na estrutura atômica, onde há substituições de elementos, por exemplo Fe e Al, que caracterizam a cor. Segundo Rossman (1994), é justamente da substituição do silício tetravalente por íons de ferro e alumínio trivalentes que provocam um desequilíbrio eletrônico e a presença de cátions que compensam a carga que causa a cor do quartzo.

O ferro e o alumínio ocorrem como impurezas substitucionais formando tetraedros representados respectivamente por  $[\text{Al}_3\text{O}_4]^-$  e  $[\text{Fe}_3\text{O}_4]^-$ . Estes metais, na forma de cátions, possuem valência 3+, diferentemente do Si que tem 4+, deste modo, há um desequilíbrio de cargas iônicas e torna-se necessário compensar a carga adjacente a estes centros. O  $\text{Si}^{4+}$  pode ser substituído também por  $4\text{H}^+$  em alguns casos (HENN & GUTTLER, 2012).

Os compensadores ( $\text{M}^+$ ) são impurezas intersticiais comuns neste tipo de estrutura tridimensional, e devem ser monovalentes. Desta forma, compensam a carga e permanecem nos interstícios. Quando isso acontece predomina então o balanço de cargas, dentre os cátions monovalentes que podem atuar como compensadores de carga ( $\text{M}^+$ ) podemos citar  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{H}^+$  (LEHMANN & BAMBABUER, 1973; NASSAU, 1983; HENN & GUTTLER, 2012). É muito importante registrar ainda que, pode ocorrer a presença de hidroxila (OH) ou água molecular na estrutura cristalina atuando como compensadores de carga (SALH, 2011).

Substituições na rede cristalina absorvem e transmitem determinados comprimentos de onda na região ultravioleta visível, atribuindo assim, cor ao mineral. As cores resultantes ou de potencial intrínseco estão diretamente relacionadas com o tipo de ambiente geológico, considerando condições de pressão, temperatura e composição do fluido durante a formação do quartzo (ROSSMAN, 1994).

O raio atômico do Fe (126 pm) embora próximo ao do Si (112 pm), é suficientemente menor para causar distorções na configuração tetraédrica da rede cristalina do quartzo. Além disso, a configuração eletrônica do ferro é bem diferente das configurações eletrônicas do silício e do alumínio. Os seus elétrons externos são  $3d^6 4s^2$ , enquanto os elétrons da camada de valência do silício são  $3s^2 2p^2$  e os do átomo de alumínio são  $3s^2 2p^1$ . Essa diferença causa distorções adicionais na rede cristalina nas vizinhanças de um átomo substitucional. É necessário registrar ainda que o elemento ferro pode ter duas configurações eletrônicas, os íons ferroso ( $Fe^{+2}$ ) e férrico ( $Fe^{+3}$ ) (NASSAU, 1980; NUNES et al., 2009).

As mencionadas distorções na rede podem causar um deslocamento no espectro de absorção do centro  $[Al_{Si}O_4]M^+$  e  $[Fe_{Si}O_4]M^+$  para comprimentos de ondas maiores relacionadas com as cores verde oliva, violeta, verde piscina e azul celeste que se formam com a exposição à radiação ionizante (NUNES et al., 2009; ALKMIM, 2012).

O aquecimento após a irradiação tem efeito significativo, podendo tornar estas amostras com uma cor mais vivida, em tonalidade amarelas ou amarronzadas ou o inverso, desbotando-as, na qual perdem a intensidade da cor. Em uma ametista, por exemplo, se as concentrações de alumínio e lítio forem altas, na presença de ferro o aquecimento do quartzo violeta pode produzir cores amareladas pelo mecanismo descrito anteriormente. A ametista que desenvolve estas cores após aquecimento recebe comercialmente o nome de citrino ou ametista queimada (NASSAU, 1978, 1980).

As análises dos espectros obtidos por FTIR têm papel fundamental para identificar os elementos substitucionais e intersticiais na rede e desse modo serem os geradores da cor. As bandas em  $3404\text{ cm}^{-1}$ ,  $3514\text{ cm}^{-1}$ ,  $3550\text{ cm}^{-1}$ ,  $3585\text{ cm}^{-1}$  e  $3595\text{ cm}^{-1}$  estão provavelmente associadas ao ferro. O par de bandas em  $3404\text{ cm}^{-1}$  e  $3514\text{ cm}^{-1}$  estão provavelmente associadas ao  $H^+$  de maneira similar às bandas em  $3316\text{ cm}^{-1}$  e  $3383\text{ cm}^{-1}$  para o caso do alumínio. Após a irradiação as bandas de absorção são alteradas, assim como mudança de cor. Este processo pode diminuir a banda em  $3585\text{ cm}^{-1}$  tal qual a banda em  $3483\text{ cm}^{-1}$  para o caso do alumínio. Essa banda está provavelmente associada com o lítio. A banda em  $3595\text{ cm}^{-1}$  deve estar associada com  $Na^+$  ou  $K^+$ . A banda em  $3585\text{ cm}^{-1}$  está provavelmente relacionada ao ferro, pois este é um

elemento traço sempre presente na ametista e prasiolita (HANTEHZADEH, 1990; LAMEIRAS et al., 2006).

## 2.4 TIPOS DE RADIAÇÃO PARA TRATAMENTO DE COR E RESPECTIVAS FONTES

Para o beneficiamento de gemas e pedras preciosas brutas são requeridas fontes radiativas em escala proporcional para este fim, com níveis de radiação e opções de controle específicos, ou seja, não é qualquer fonte radioativa que pode ser utilizada para este método. As fontes de radiação mais comuns para uso comercial e de pesquisa são aceleradores de elétrons, reatores nucleares e irradiadores que, respectivamente, irradiam elétrons, nêutrons e radiação gama. Nassau (1984) apresenta as principais características destas fontes de radiação, as partículas e a radiação gama (Tabela 1).

Tabela 2 - Tratamento de irradiação com partículas e radiação gama.

	Tipo de Radiação	Energia (MeV)	Uniformidade de Coloração	Energia Elétrica Requerida	Radioatividade Induzida	Aquecimento Localizado
<b>Partículas</b>	Elétrons	1	Baixa	Alta	Não	Muito Alta
	Elétrons	10	Baixa	Alta	Sim	Muito Alta
	Neutrons Rápidos	1	Boa	Muito Alta	Sim	Não
<b>Espectro Eletromagnético</b>	Raios Gama	1	Boa	Nenhuma	Não	Não

Fonte: Modificado de Nassau (1984).

O acelerador de elétrons é utilizado no tratamento de topázios incolores que podem obter distintas tonalidades de azul, denominadas comercialmente de *Sky Blue* (azul claro) e *London Blue* (azul acinzentado) e ainda berilos incolores que podem obter a cor verde e a amarela (ALKMIM, 2012). No Brasil não há registros formais desta fonte para beneficiamento do quartzo. O tratamento com acelerador de elétrons para este mineral apresenta algumas desvantagens como a geração de alta temperatura, que, como consequência, pode destruir os centros de cor e ainda provocar quebras ou fraturas nas

gemas. Para que isso não aconteça é necessário irradiá-las no interior de um sistema de resfriamento com água. Há ainda o agravante que quando submetidos a doses de alta energia, acima de 10 MeV, pode ocorrer a indução da radioatividade no cristal tornando o mineral radioativo (ENOKIHARA, 2013).

Reatores nucleares de pesquisa produzem cores uniformes nas gemas, isto ocorre, pois, o grau de penetração dos nêutrons no mineral é alto. O grande problema deste processo é que impurezas portadoras de elementos como Ta, Sc, K, Fe, Sb e Na no mineral geram isótopos radioativos (HALLIBURTON et al., 1989). Recentemente, não tem sido realizado de forma amplificada o tratamento de pedras em reatores nucleares de pesquisa para fins comerciais.

Diferentemente das fontes radioativas citadas anteriormente que trazem desvantagens e problemas significativos as fontes de  $^{60}\text{Co}$  trazem os melhores resultados com o mínimo de ônus. Estas fontes são uma excelente opção para o tratamento de determinados tipos de minerais com objetivo de produzir ou realçar as cores, tendo em vista que a radiação emitida pelo elemento  $^{60}\text{Co}$  produz uma perfeita uniformidade na cor sem resultar em radionuclídeos e tampouco gerar um alto aquecimento nas pedras (NASSAU, 1980). Diversas espécies e variedades de minerais brutos ou gemas têm sido tratados em irradiadores com fonte  $^{60}\text{Co}$ , para a indução ou intensificação da cor. O mineral mais utilizado nesta fonte irradiadora é o quartzo com qualidade gemológica, que apresenta ótimos resultados de cor nos parâmetros de homogeneidade, estabilidade e ampla variedade de cores. Dentre os quartzos com potencial de obtenção de cor as variedades comercialmente mais famosas obtidas por este método são a *green gold* (verde com tonalidade amarelada), fumê (cinza), morion (preto), conhaque (laranja com tonalidade amarronzado), *honey* (cor mel) e o verde (prasiolita) (DRUMMOND, 2009). O irradiador com fonte de  $^{60}\text{Co}$  funciona muito bem ainda com berilo incolor, que podem obter as cores verde ou amarelo, o topázio incolor que pode adquirir a cor azul claro e a turmalina vermelha clara que pode tornar-se vermelha mais intensa, caso possuam potencial para isso (FAVACHO, 2001).

## 2.5 IDENTIFICAÇÃO DAS IMPUREZAS POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO - FTIR

A espectroscopia de infravermelho é uma importante ferramenta para identificar o potencial de desenvolvimento da cor do quartzo incolor por irradiação. Relacionando os resultados de testes de irradiação, pode-se prever a cor bem como sua tonalidade após uma dose de irradiação com o FTIR no quartzo incolor (MARTIN, 1988; LAMEIRAS, 2012).

Adquire-se o espectro em cristais, pois algumas bandas na região de 2400 a 3650  $\text{cm}^{-1}$  não são percebidas caso as amostras sejam pulverizadas. A prasiolita possui uma forte absorção, contando apenas com um fino fragmento para realização da análise. As tomadas dos espectros por FTIR devem ter pelo menos 4  $\text{cm}^{-1}$  com um mínimo de 16 varreduras (MIRABELLA, 1985; NUNES & LAMEIRAS, 2005).

As bandas presentes na região entre 2300 e 3018  $\text{cm}^{-1}$  têm pouca influência das impurezas. Porém, entre 3200 e 3600  $\text{cm}^{-1}$  possui relação com o desenvolvimento da cor no quartzo hialino (LAMEIRAS, 2012). A região do espectro provê a presença de elementos-traço intrínsecos no mineral (Fe, Al, Li, Na, H e K). Com isso, é possível relacionar os espectros de absorção de infravermelho e o resultado posterior à exposição à irradiação e aquecimento (LIZ et al., 2007). Amostras de quartzo que não desenvolvem cor apresentam bandas de absorção 2499, 2600, 2677, 2771, 2935, 3063, 3202 e 3304  $\text{cm}^{-1}$  (NUNES et al., 2009).

As amostras após aquecidas que apresentam bandas em 3404 e 3510  $\text{cm}^{-1}$  além das bandas 3381, 3433 e 3483  $\text{cm}^{-1}$ , tornam-se verde oliva. Em caso de absorção do quartzo em 3430-3440  $\text{cm}^{-1}$  e em 3585  $\text{cm}^{-1}$ , apresenta-se violeta ou verde acinzentado. Estes comprimentos com ampla banda de absorção resultam na cor verde (LIZ et al., 2007; NUNES et al., 2009). Outro forte indicativo de formação da cor verde está na absorção na região 3000  $\text{cm}^{-1}$ . A banda em 3585  $\text{cm}^{-1}$  é outorgada ao defeito  $[\text{H}_4\text{O}_4]_0$ , ou ao ferro (NUNES et al., 2009; LAMEIRAS, 2012). As bandas entre 3430-3450  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída à  $\text{H}_2\text{O}$  molecular (HEBERT & ROSSMAN, 2008). E ainda há a

possibilidade da presença de alumínio compensada por sódio e hidroxila (NUNES & LAMEIRAS, 2005; NUNES et al., 2009).

De acordo com Enokihara (2013), os poucos estudos voltados a esta temática não apresentam cálculos específicos ou dados exatos sobre as doses de radiação natural ou artificial (induzida) que é recomendável para ocorrer as modificações nos cristais de quartzo que forem expostos.

## CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras de quartzo foram obtidas através da Cooperativa de Garimpeiros do Médio Alto Uruguai (COOGAMAI) e correspondem a 8 diferentes garimpos do Distrito Mineiro de Ametista do Sul no Rio Grande do Sul – Brasil. Totalizam 80 amostras, que foram segmentadas nos lotes dos respectivos garimpos denominadas de: DMAS-01, DMAS-02, DMAS-03, DMAS-04, DMAS-05, DMAS-06, DMAS-07 e DMAS-8. O critério para seleção dos cristais de quartzo foram: homogeneidade, limpidez, diafaneidade e ausência de cor, ou cor levemente violeta. Evitaram-se as que apresentavam inclusões de goethita. As amostras possuem dimensões de 1 a 5 cm.

### 3.2 MÉTODOS

#### 3.2.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras foram submetidas ao espectrômetro de infravermelho com Transformada de Fourier, da marca Perkin Elmer<sup>®</sup>, modelo Spectrum 400, do Laboratório de Pesquisas Gemológicas (LAPEGE) do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), no Rio de Janeiro/RJ.

Este método indica a presença de H<sub>2</sub>O, hidroxilas (OH) e silanol (Si-OH) mediante espectro de absorção (MIRABELLA, 1985; SCHULTZ-GUTTNER, 2011; ENOKIHARA, 2013). Deste modo, obtêm os resultados e correlaciona-se com o potencial de formação da cor verde.

Os picos de absorbância entre 2500 e 400cm<sup>-1</sup> foi considerada para a região que se entende por infravermelho médio, por possuir ligações relacionadas a grupos de OH. O espectro FTIR para cada cristal foi obtido no *spectral range* de 4000 cm<sup>-1</sup> a 2500 cm<sup>-1</sup>, com a resolução de 6 cm<sup>-1</sup> e 128 varreduras. Como a espessura das amostras é variável, os valores absolutos de absorbância são relativos. Sendo assim, efetuou-se a normalização dos espectros para as posteriores correlações. Para a normalização considerou-se

as bandas entre 2499 a 2771  $\text{cm}^{-1}$ , pois estão relacionadas com a ligação Si-O presente em todas as amostras e não são afetadas pela irradiação ou aquecimento (LAMEIRAS, 2012).

### 3.2.2 Fator de Ametista

O fator de ametista ( $f_a$ ) é calculado para determinar o potencial de desenvolvimento de cor a partir do quartzo incolor, após exposição à radiação gama. A equação que resulta no  $f_a$  expressa-se da seguinte forma:

$$f_a = \frac{h_1}{h_2}$$

A fórmula acima expressa a razão entre a altura da banda larga ( $h_1$ ) em 3441  $\text{cm}^{-1}$  e altura mínima ( $h_2$ ) entre 3441 e 3585  $\text{cm}^{-1}$ . Com isto é possível obter a dose sugerida de radiação para o quartzo com potencial para prasiolita. As amostras que apresentarem resultado  $f_a > 3,3$  desenvolvem a cor violeta da ametista. Se  $2,7 \leq f_a \leq 3,3$ , as amostras têm potencial para desenvolver cores entre violeta e verde, sem valor comercial. Se  $f_a < 2,7$ , a amostra desenvolve a cor verde da prasiolita.

### 3.2.3 Análise Termogravimétrica

Realizado o processo de exposição à irradiação gama, as amostras foram submetidas à análise termogravimétrica (TGA) no equipamento *Discovery, TA Instruments*® com gás nitrogênio 5 numa vazão de 25 ml/min sob a *Platinum HT* do Laboratório Multiusuário de Análise Térmica da UFRGS. Foram aquecidas aproximadamente 28 mg das amostras em pó, em 3 distintas análises denominadas ABC, 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, no Laboratório Multiusuário de Análise Térmica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Foram selecionadas 4 amostras com diferentes intensidades de cor, sendo respectivamente DMAS-06, DMAS-07 e DMAS-08. O objetivo é correlacionar o teor de água molecular nas amostras com a obtenção da prasiolita.



## CAPÍTULO IV – MANUSCRITO DO ARTIGO

**Comprovante de submissão de artigo:** O manuscrito foi submetido ao periódico Pesquisas, na qual confirmou o recebimento conforme email abaixo. Este é um tradicional periódico de divulgação científica editado pelo Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em continuidade ao periódico Pesquisas (1972 a 1999).

Pesquisas em Geociências –

Comissão Editorial <pesqgeoc@ufrgs.br>

Para: Mauricio Thadeu Fenilli de Menezes <mauriciotfm@gmail.com>

26 de agosto de 2019 14:19

Mauricio Thadeu Fenilli de Menezes,

Agradecemos a submissão do manuscrito "Avaliação do Potencial Transformativo de Quartzo em Prasiolita, Distrito Mineiro de Ametista do Sul" para Pesquisas em Geociências.

Nos próximos dias, V. S. receberá o resultado da avaliação editorial inicial, que inclui a análise sobre:

- (i) se a temática do manuscrito se enquadra no escopo da revista;
- (ii) se o manuscrito foi adequadamente preparado conforme orientação constante nas instruções aos autores.

Uma vez atendidas essas condições mínimas, o manuscrito será encaminhado para avaliação por membros do corpo editorial e/ou consultores ad doc, de modo a garantir a qualidade das contribuições publicadas na revista.

Por meio da interface de administração do sistema, utilizado para a submissão, será possível acompanhar o progresso do documento dentro do processo editorial, bastando logar no sistema localizado em:

URL do Manuscrito:  
<https://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/author/submission/95863> Login: mauriciotfm

Em caso de dúvidas, envie suas questões para este e-mail.

Agradecemos por considerar nossa revista como meio de transmitir ao público seu trabalho.

Pesquisas em  
Geociências - Comissão  
Editorial

<http://www.seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias>

## Avaliação do Potencial Transformativo de Quartzo em Prasiolita, Distrito Mineiro de Ametista do Sul

Mauricio Thadeu Fenilli de MENEZES<sup>1</sup>, Lauren da Cunha DUARTE<sup>1,2</sup>, Pedro Luiz JUCHEM<sup>2</sup>, Larissa Lanes TONONI<sup>1</sup>, Fernando Soares LAMEIRAS<sup>3</sup> & Jurgen SCHNELLRATH<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> Programa de Pós-graduação em Geociências. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, RS 90650-001, Brasil.

<sup>2</sup> Laboratório de Gemologia. Departamento de Mineralogia e Petrologia. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, RS 90650-001, Brasil.

<sup>3</sup> Centro de Desenvolvimento de Energia Nuclear, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos, 6627, Belo Horizonte, MG 31270-901, Brasil.

<sup>4</sup> Laboratório de Pesquisas Gemológicas, Centro de Tecnologia Mineral, Av. Pedro Calmon, 900, Rio de Janeiro, RJ 21941-908, Brasil.

**Resumo.** O Distrito Mineiro de Ametista do Sul (DMAS), no Rio Grande do Sul, é importante centro responsável pelo fornecimento de geodos e minerais de ametista e citrino para lapidação. Um dos minerais pouco explorados comercialmente no DMAS é o quartzo hialino. Foram estudados cristais de quartzo hialino do DMAS para avaliação do potencial para obtenção da cor verde (prasiolita) após irradiação. Calculou-se o Fator de Ametista a partir de espectros obtidos por FTIR que indicam valores de 1,13 a 1,68 sugerindo potencial para cor verde após doses de 900 kGy. Os principais picos de absorvância foram identificados nas bandas 3381 cm<sup>-1</sup>, 3433 cm<sup>-1</sup>, 3441 cm<sup>-1</sup>, 3585 cm<sup>-1</sup> e 3595 cm<sup>-1</sup>, relacionadas às ligações Al<sub>Si</sub>-OH/Na<sup>+</sup>, Fe<sub>Si</sub>-OH/H<sup>+</sup> e Si-OH e, logo, às causas de cor. Análises de TGA indicaram peso de água molecular variando de 0.09% a 0.18%. As amostras foram irradiadas em doses de 200 e 900 kGy obtendo-se a cor verde para todas e sem distinção entre cor e dose de radiação. O tempo estimado de exposição para 200 kGy é de 100 horas e para 900 kGy é de aproximadamente 470 horas. As tonalidades variaram entre verde muito claro, claro e escuro. A cor não foi homogênea para algumas poucas amostras. Nas porções mais fraturadas dos cristais não houve desenvolvimento de cor, permanecendo incolor ou verde incipiente, enquanto que para as porções mais límpidas houve desenvolvimento de verde homogêneo. Não foi identificada proporcionalidade da intensidade da cor com a dose de exposição, tampouco com a quantidade de água molecular nas amostras.

**Palavras-chave.** tratamento de gemas, irradiação gama, tratamento de cor em quartzo, quartzo hidrotermal, Ametista do Sul.

**Abstract.** The Ametista do Sul Mining District (DMAS), in Rio Grande do Sul, is an important center responsible for the supply of amethyst and citrine geodes and minerals for cutting. One of the least commercially

exploited minerals in DMAS is hyaline quartz. DMAS hyaline quartz crystals were studied to evaluate the potential for obtaining the green color (prasiolite) after irradiation. Amethyst Factor was calculated from FTIR spectra indicating values from 1.13 to 1.68 suggesting potential for green after doses of 900 kGy. The main absorbance peaks were identified in the bands  $3381\text{ cm}^{-1}$ ,  $3433\text{ cm}^{-1}$ ,  $3441\text{ cm}^{-1}$ ,  $3585\text{ cm}^{-1}$  and  $3595\text{ cm}^{-1}$ , related to  $\text{Al}_{\text{Si}}\text{-OH/Na}^+$ ,  $\text{Fe}_{\text{Si}}\text{-OH/H}^+$  and Si bonds, and then the causes of color. TGA analyzes indicated molecular water weight ranging from 0.09% to 0.18%. The samples were irradiated in doses of 200 and 900 kGy obtaining the green color for all and without distinction between color and radiation dose. The estimated exposure time for 200 kGy is 100 hours and for 900 kGy is approximately 470 hours. The shades ranged from very light green to light to dark. The color was not homogeneous for a few samples. In the fractured portions of the crystals there was no color development, remaining colorless or incipient green, while for the clearer portions there was development of homogeneous green. No proportionality of the color intensity with the exposure dose or the amount of molecular water in the samples was identified.

**Keywords.** gem treatment, gamma irradiation, quartz color treatment, hydrothermal quartz, Ametista do Sul.

## 1 Introdução

O quartzo é um mineral conhecido mundialmente por diversos usos na indústria, tecnologia e joalheria. Seu uso como gema está relacionado à sua beleza, dureza, resistência química, brilho e por seu amplo espectro de cores naturais ou obtidas por técnicas de melhoramento. Dentre as variedades de ocorrência natural destacam-se a violeta (ametista), laranja (citrino), cinza (fumê) e verde suave. Entretanto, muitas vezes a demanda do mercado de gemas está nas cores que não podem ou muito raramente são encontradas na natureza, sendo verde escuro (prasiolita), *green gold*, *beer*, *cognac*, *whisky* e *champagne*, sendo estas adquiridas por cristais de quartzo quando submetidos a radiação gama e relacionadas à ativação de centros de cor. A radiação gama pode desenvolver cores ou intensificar as existentes em minerais como o quartzo, topázio e euclásio (Krambrock et al., 2007; Dias et al., 2009). Faz-se destacar, que nem todo quartzo pode desenvolver cores diferenciadas a partir de irradiação. Na realidade, uma minoria destes pode, necessitando de impurezas específicas em quantidades mínimas.

O quartzo como um importante recurso mineral no Brasil, teve sua primeira menção no ano de 1797 para a Vila de Cristalina, Estado de Goiás, por exploradores de ouro e esmeralda (Campbell, 1946). Atualmente o Brasil é o líder mundial na produção de cristais naturais de quartzo gemológico no mundo. A produção oficial entre os anos de 2011 e 2013 foi mensurada em 44.607 t (Drummond, 2009; MME, 2010; DNPM,

2013). No Brasil, a partir de 1997, descobriu-se que há potencialidade de se obter variedades coradas de quartzo de determinadas regiões, quando exposto a doses muito variadas de radiação gama, de 65 a 1.000 kGy, de uma fonte de Co-60, seguidas, ou não de tratamento térmico (Lameiras, 2006). Entretanto, no ano de 2007, somente 12-24 t de quartzo foi oficialmente modificado com radiação no Brasil (DNPM, 2013).

O Distrito Mineiro de Ametista do Sul (DMAS), no Estado do Rio Grande do Sul, é mundialmente famoso por ser o mais importante fornecedor de ametista do mundo (Figura 1). A região é responsável pelo abastecimento do mercado mundial em geodos, principalmente, e, subordinadamente, pedras para lapidação. Ainda, há grande comércio de citrino obtido por tratamento térmico. O quartzo hialino, ainda que possua algumas propriedades gemológicas interessantes, como a transparência e as dimensões dos cristais, acaba sendo menos importante economicamente por ser incolor. A mineralização ocorre em geodos, alojados em basaltos da Grupo Serra Geral, uma Província Ígnea Cretácea (Bellieni et al., 1984) e possuem tamanhos centimétricos a métricos, que por vezes podem pesar toneladas. A sequência de mineralização inclui uma borda de fina película de celadonita, seguida sucessivamente por quartzo incolor de grão fino graduando a médio e finalizando com cristais muito bem desenvolvidos de ametista e/ou quartzo incolor (Duarte et al., 2009; Morteani et al., 2010). Em algumas minas os geodos adicionalmente podem possuir calcita, gipsita, zeólitas e muito raramente pirita ou fluorita.

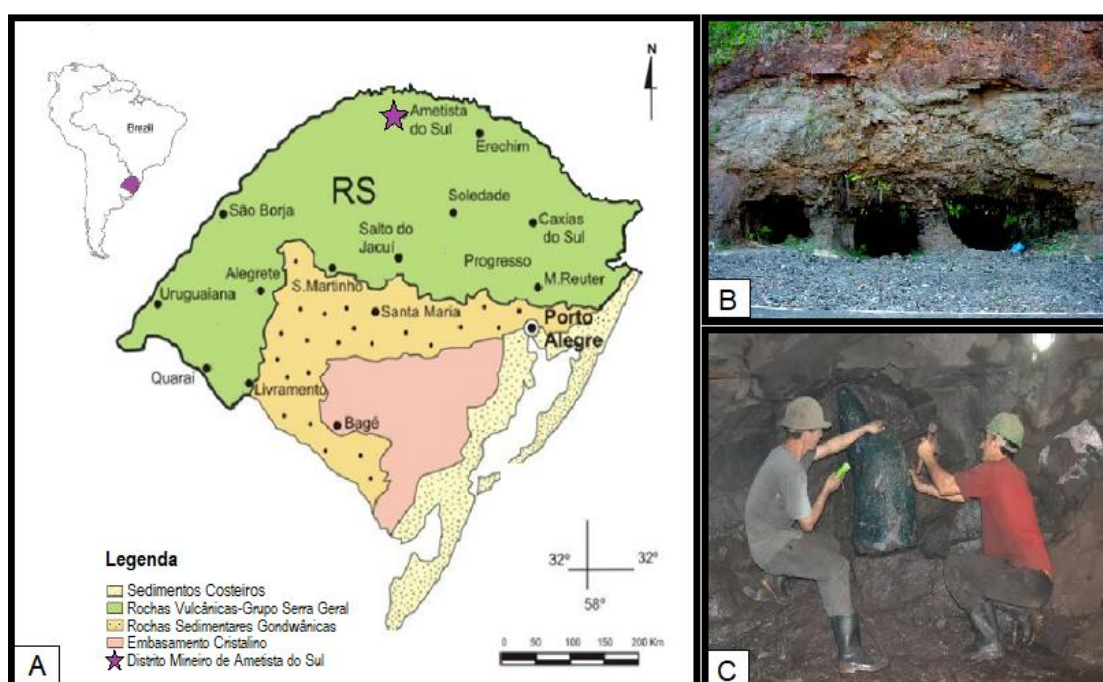


Figura 7: A) Mapa de Localização do Distrito Mineiro de Ametista do Sul no contexto geológico da Bacia do Paraná no Rio Grande do Sul (modificado de Juchem, 2014); B) Garimpos do tipo galeria, que acompanham o derrame mineralizado; C) Processo de extração do geodo de ametista no interior do garimpo.

*Figure 7.. A) Location Map of the Ametista do Sul Mining District in the geological context of the Paraná Basin in Rio Grande do Sul (modified from Juchem, 2014); B) Gallery type mines that accompany the mineralized flow; C) Process of extraction of the amethyst geode inside the mines.*

A origem dos geodos e o seu preenchimento ainda são temas de debate. As duas principais propostas genéticas são: (1) formação epigenética com temperaturas abaixo de 150°C, relacionadas a um evento explosivo com faturamento hidráulico dos basaltos por fluidos originários do aquífero Guarani (Duarte et al. 2005; Duarte et al. 2009; Morteani et al. 2010), e (2) exsolução magmática de gás a partir de *melt* supersaturado, com respectiva dissolução de voláteis, com cristalização de quartzo com temperaturas variando de 204 a 238°C (Scopel et al., 1998; Gilg et al., 2003; Proust e Fontaine, 2007). A temperatura de cristalização do quartzo, obtida por microtermometria em inclusões fluidas, indica valores <130°C, provavelmente <80°C, e solução aquosa originária dos arenitos subjacentes, atualmente constituídos pelo Aquífero Botucatu (Juchem et al., 1999; Gilg et al., 2003; Frank, 2009; Morteani et al., 2010; e Commin-Fischer, 2010, e Duarte et al., 2010). Alguns investigadores divergem e indicam temperatura de preenchimento dos geodos entre 150 e 240°C, com fluidos de origem magmática, exsolvidos durante a solidificação do derrame (Proust e Fontaine, 2007).

Foram coletadas amostras de quartzo incolor de diferentes garimpos e ocorrências dentro da área de abrangência do DMAS para avaliação do potencial de transformação de cor para verde escuro (prasiolita), tendo em vista que são pouco valorizados perante a ametista e citrino embora possam possuir um valor intrínseco muito maior.

A espectroscopia de infravermelho, utilizada neste trabalho, é uma técnica apropriada para identificar as impurezas relacionadas ao potencial de obtenção da variedade prasiolita por irradiação do quartzo incolor. As análises são relativamente simples e rápidas, levam apenas alguns minutos, e os espectros de FTIR (Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier) fornecidos indicam o potencial para prasiolita, a dose de radiação necessária para esta transformação e as impurezas causadoras da cor (Nunes et al., 2009). As impurezas estão relacionadas ao contexto geológico em que as mineralizações estão alojadas.

## 2 Materiais e Métodos

Foram coletadas e analisadas 16 amostras, de 1 a 5 cm, de 8 diferentes garimpos do DMAS denominados: DMAS-01, DMAS-02, DMAS-03, DMAS-04, DMAS-05, DMAS-06, DMAS-07 e DMAS-08. As amostras foram selecionadas de modo que fossem as mais homogêneas, translúcidas, límpidas, incolores a levemente violeta e evitando-se eventuais inclusões de goethita, mineral muito comum para estes depósitos.

As análises de FTIR foram realizadas no espectrômetro da Perkin Elmer modelo Spectrum 400 do Laboratório de Pesquisas Gemológicas do CETEM. O espectro FTIR para cada cristal foi obtido no intervalo de 4000 a 2500  $\text{cm}^{-1}$ , com a resolução de 6  $\text{cm}^{-1}$  e 16 varreduras.

Considerando a espessura variável das amostras, os valores absolutos de absorbância adquiridos são relativos, embora os picos permaneçam sempre no mesmo comprimento de onda. Deste modo foi realizada a normalização dos espectros para as posteriores inferências. A normalização foi embasada nas bandas de 2499 a 2771  $\text{cm}^{-1}$ , pois estão relacionadas com a ligação Si-O presente em todas as amostras e não são afetadas pela irradiação ou aquecimento (Lameiras, 2012). Sendo assim, a altura de uma dessas bandas pode servir de referência para a normalização e ser igualada a 1 (a banda 2677  $\text{cm}^{-1}$  foi a selecionada por apresentar melhor resolução) e corrigir proporcionalmente a absorção em todos os demais números de onda.

Nunes et. al. (2009), após uma série de análises FTIR com diferentes amostras de quartzo, correlacionou os picos dos espectros normatizados com os resultados de amplos testes de irradiação (Tabela 1). Deste modo é possível determinar se há potencial de transformação de cor, bem como a impureza causadora do defeito cristalino comparando com estas correlações.

Tabela 1. Bandas no infravermelho do quartzo natural e respectivas cores relacionadas (modificado de Nunes et al., 2009).

*Table 1. Infrared bands of natural quartz and their related colors (modified from Nunes et al., 2009).*

Banda (cm <sup>-1</sup> )	Observação	Correlação com a cor após irradiação
2499	Presente em todas as amostras	Sem relação
2600	Presente em todas as amostras	Sem relação
2677	Presente em todas as amostras	Sem relação
2771	Presente em todas as amostras	Sem relação
2935	Pequena banda, presente em todas amostras	Sem relação
3063	Pequena banda, presente em todas amostras	Sem relação
3202	Pequena banda, presente em todas amostras, ligação Si-O	Sem relação
3303	Pequena banda, presente em todas amostras, ligação Si-O e relacionada a Al-OH	Sem relação
3381	relacionada a Al-OH	Fumê a preto (morion)
3433	relacionada a Al-OH/Na <sup>+</sup>	Fumê a preto (morion)
3483	relacionada a Al-OH/Li <sup>+</sup>	Fumê a preto (morion)
3404-3510 doublet	Sem atribuição	Fumê - verde oliva
3441	3441 é uma banda larga	Violeta (ametista)
and 3585		
3441	3441 é uma banda larga	Verde (prasiolita) ou preto (morion)
and 3585	com forte absorção na extensão >3000 cm <sup>-1</sup> .	

É possível determinar a dose necessária de radiação para o quartzo com potencial para prasiolita, e também ametista, através do cálculo denominado Fator de Ametista (equação 1), que utiliza como base numérica os dados dos espectros obtidos nas análises FTIR. A figura 2 e a tabela 2 mostram como o Fator de Ametista ( $f_a$ ) é calculado, onde:  $h_1$  é a altura da banda a 3441 cm<sup>-1</sup>, e  $h_2$  é a altura mínima entre 3441 e 3585 cm<sup>-1</sup>. Observa-se que as amostras em que  $f_a > 3,3$  desenvolvem a cor violeta da ametista. Se  $2,7 \leq f_a \leq 3,3$ , as amostras têm potencial para desenvolver cores entre violeta e verde, sem valor comercial. Se  $f_a < 2,7$ , a amostra desenvolve a cor verde da prasiolita (Tabela 2).

$$f_a = \frac{h_1}{h_2}$$

Equação 1. Fórmula do Fator de Ametista (Lameiras, 2012).

*Equation 1. Amethyst Factor Formula (Lameiras, 2012).*

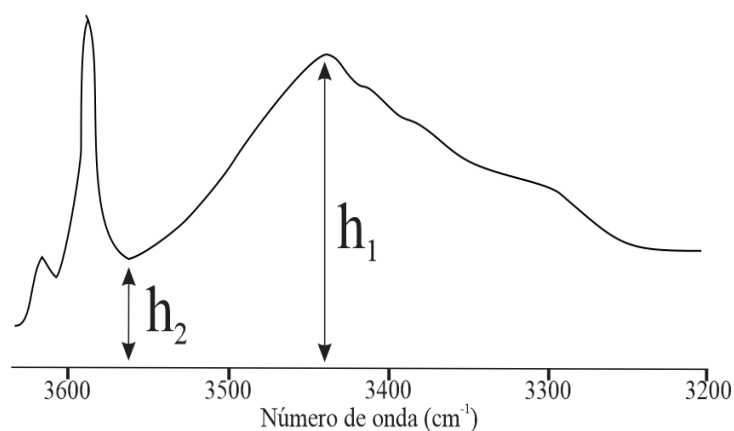


Figura 8: Cálculo do Fator de Ametista,  $f_a$ , onde  $h_1$  e  $h_2$  são as alturas medidas dos espectros normalizados após a subtração da linha de base (modificado de Lameiras, 2012).

*Figure 2. Calculus of Amethyst Factor,  $f_a$ ,  $h_1$  and  $h_2$  are the measured heights of the normalized spectra after subtraction from the baseline (modified from Lameiras, 2012).*

Com o intuito de aprofundar a avaliação do teor de água molecular nas amostras e analisar sua interação com a obtenção da prasiolita, foram realizadas também 4 análises termogravimétricas nas amostras que desenvolveram a tonalidade mais e menos intensa de verde. Foi utilizado o TGA Discovery produzido pela TA Instruments com gás nitrogênio 5.0 numa vazão de 25 mL/min sob a Platinum HT do Laboratório Multiusuário de Análise Térmica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Tabela 2. Potencial de desenvolvimento de cor de acordo com o Fator de Ametista (Lameiras, 2012).

*Table 2. Color development potential according to Amethyst Factor (Lameiras, 2012).*

$f_a$	dose (kGy)	Desenvolvimento de cor
$< 2.7$	$> 600$	Verde (prasiolita) após irradiação
$2.7 \leq f_a \leq 3.3$	independente	Sem definição entre violeta e verde
$> 2.7$	$> 200$	Violeta (amethysta) após irradiação

A irradiação gama foi aplicada somente após a espectrometria FTIR e em apenas duas doses distintas: 200 kGy e 900 kGy, para fins de comparação dos resultados, tendo em vista o custo e morosidade do processo, pois a primeira dose totaliza o tempo de 103 horas no irradiador, enquanto a segunda é de 470 horas. O irradiador utilizado é do tipo panorâmico a seco, Nordion GB-127, com fonte de Colbato-60 do Laboratório de Irradiação Gama (LIG), que se encontra nas dependências do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN). A temperatura na sala de irradiação foi de aproximadamente 60,1°C. A taxa de emissão recebida não foi controlada, mas variou de 0,5 kGy/h a 20 kGy/h (Alkmim, 2012).



### 3 Resultados

A figura 3 mostra os resultados das análises FTIR com seus principais picos de absorvância e respectivas frequências. Destacam-se as ocorrências dos picos  $3381\text{ cm}^{-1}$ ,  $3433\text{ cm}^{-1}$ ,  $3441\text{ cm}^{-1}$ ,  $3585\text{ cm}^{-1}$  e  $3595\text{ cm}^{-1}$ . Os valores das bandas  $3427\text{ cm}^{-1}$ ,  $3428\text{ cm}^{-1}$ ,  $3431\text{ cm}^{-1}$ ,  $3432\text{ cm}^{-1}$  e  $3436\text{ cm}^{-1}$  encontradas foram ajustados para  $3433\text{ cm}^{-1}$  e  $3441\text{ cm}^{-1}$  conforme resolução espectral de  $6\text{ cm}^{-1}$ . As bandas entre  $3200$  e  $3600\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas à hidroxila (Nunes et al., 2009). A banda  $3433\text{ cm}^{-1}$  é correspondente a ligação  $\text{Al}_{\text{Si}}\text{-OH/Na}^+$ . A natureza das demais bandas ainda não é amplamente conhecida, porém a banda  $3585\text{ cm}^{-1}$  está provavelmente relacionada a  $\text{Fe}_{\text{Si}}\text{-OH/M}^+$ , onde  $\text{M}^+$  é um íon compensador, sendo que o ferro é um elemento traço comum em prasiolita e ametista (Lameiras, 2012). Em cristais de quartzo incolor com potencial para prasiolita, porém, o pico da banda  $3441\text{ cm}^{-1}$  é mais acentuado que o da ametista (Alkmim, 2012).

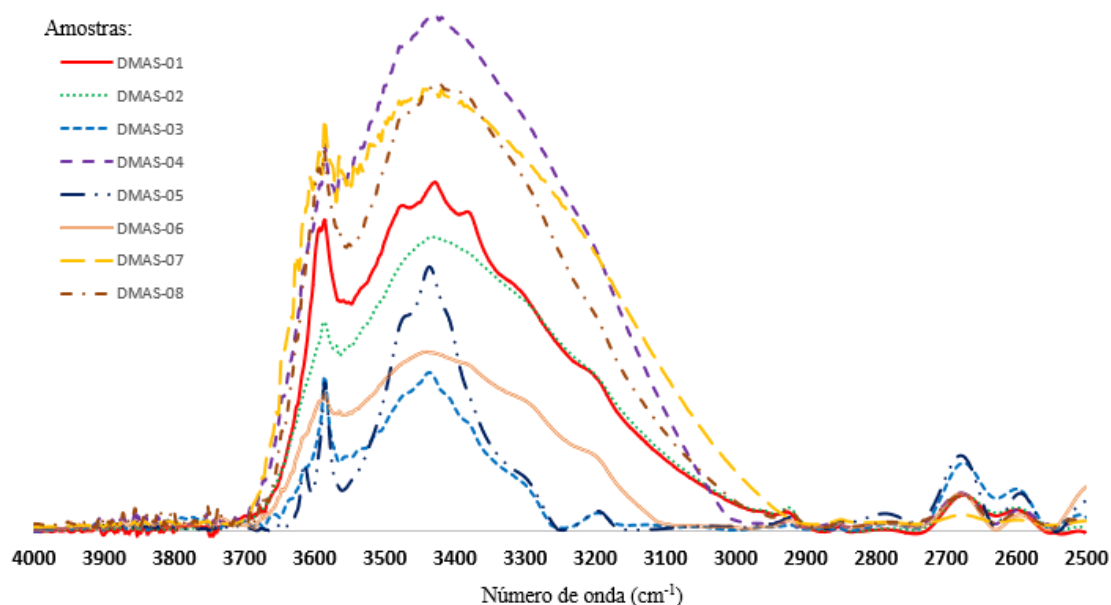


Figura 9: Análise FTIR das amostras com indicações das frequências com picos de absorvância.

*Figure 9. FTIR analysis of samples indicating frequency with peak absorbance.*

O Fator de Ametista calculado para as amostras foi de 1,13 a 1,68, sendo que todas possuíam  $f_a < 2,7$ , indicando o potencial para desenvolvimento da cor verde após irradiação com doses acima de 600 kGy, conforme visto na tabela 3.

Tabela 3. Resultados obtidos para as amostras a partir das análises das bandas de FTIR, cálculo do Fator de Ametista e desenvolvimento de cor após irradiação gama.

*Table 3. Results obtained for the samples from FTIR band analysis, Amethyst Factor calculation and color development after gamma irradiation.*

Amostras	Principais picos de número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	$f_a$	Potencial para prasiolita	Desenvolvimento de cor após dose de 200 kGy de irradiação	Desenvolvimento de cor após dose de 900 kGy de irradiação
DMAS-01	3585; 3432;	1.68	Sim	Verde suave	Verde suave
DMAS-02	3585; 3473; 3428; 3381;	1.24	Sim	Verde muito suave	Verde muito suave
DMAS-03	3585; 3431;	1.46	Sim	Verde suave	Verde suave
DMAS-04	3585; 3428;	1.30	Sim	Verde muito suave	Verde muito suave
DMAS-05	3585; 3431; 3409;	1.32	Sim	Verde escuro	Verde escuro
DMAS-06	3585; 3441;	1.13	Sim	Verde escuro	Verde escuro
DMAS-07	3595; 3585; 3436;	1.37	Sim	Verde escuro	Verde escuro
DMAS-08	3595; 3585; 3427;	1.28	Sim	Verde suave	Verde suave

As análises de TGA indicaram peso de água molecular variando de 0,09% a 0,18%. A comparação dos valores de concentração de água mostra diferenças consideráveis. Ressalta-se que os valores calculados se referem a totalidade da amostra, não avaliando se há uma zonação ou áreas de maior concentração de água.

#### 4 Discussão dos Resultados

O ferro e o alumínio são frequentemente observados como impurezas em cristais de quartzo naturais ou sintéticos. Eles podem ocupar o sítio do silício ou um sítio intersticial na rede do quartzo. Como tanto o ferro quanto o alumínio são trivalentes, enquanto o silício é tetravalente, o defeito cristalino criado quando eles substituem o silício deve ser equilibrado por um íon com carga positiva. Exemplos de íons que podem desempenhar um papel de compensação de carga no quartzo são  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$  e  $\text{Na}^+$  (Halliburton et al., 1981, Hantehzadeh et al., 1990), dependendo da disponibilidade geológica. Além disso, os vazios gerados durante a irradiação do quartzo também podem atuar como compensadores de carga. Devido à forte atração Coulomb entre os átomos substitucionais e os compensadores de carga eles estão geralmente presentes em sítios adjacentes (Halliburton et al., 1981). Este processo é exemplificado na figura 5.

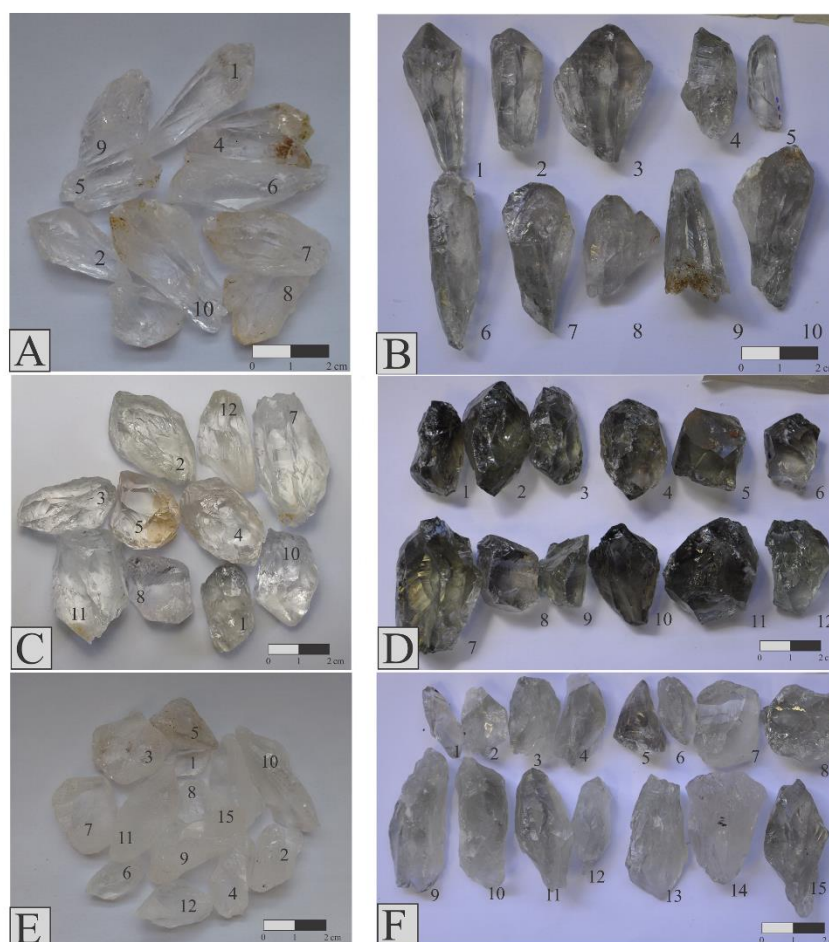


Figura 10: As amostras da coluna esquerda são de quartzo natural não irradiado e as da direita suas correspondentes após irradiação gama a doses de 900 kGy. A) Amostra DMAS-01 *in natura*; B) Amostra DMAS-01 após irradiação obtendo-se verde claro; C) Amostra DMAS-007 após irradiação obtendo-se verde escuro; E) Amostra DMAS-02 *in natura*; F) Amostra DMAS-02 após irradiação obtendo-se verde muito claro.

*Figure 10. The samples from the left column are from non-irradiated natural quartz and those from the right column after gamma irradiation at doses of 900 kGy. A) In natura DMAS-01 sample; B) DMAS-01 sample after irradiation obtaining light green; C) In natura DMAS-07 sample; D) DMAS-07 sample after irradiation obtaining dark green; E) In natura DMAS-02 sample; F) DMAS-02 sample after irradiation obtaining very light green.*

Para avaliação das modificações sugeridas pela presença de impurezas em relação às doses requeridas, as amostras de todos os garimpos foram submetidas a doses de 200 e 900 kGy, o que acarreta uma diferença de tempo à exposição de aproximadamente 370 horas. Obteve-se para as amostras as cores de verde muito claro, verde claro e verde escuro, conforme tabela 3 e figura 4. Os resultados de cor respeitaram adequadamente a transformação esperada por meio do cálculo do Fator de Ametista reiterando a eficácia do método para quartzo do sistema hidrotermal do

DMAS. Observou-se que não houve diferença na cor das amostras e suas correspondentes que receberam doses de 200 e 900 kGy (figura 6). Foi possível observar que, em algumas poucas amostras, a cor verde não foi homogêaneamente distribuída, mantendo-se em partes incolor ou apenas um fraco desenvolvimento de cor verde. As áreas tornadas verde estão sempre concentradas nas partes menos fraturadas e com mais linhas de crescimento, justamente onde ocorre maior concentração de água molecular (Enokihara et al., 2013).

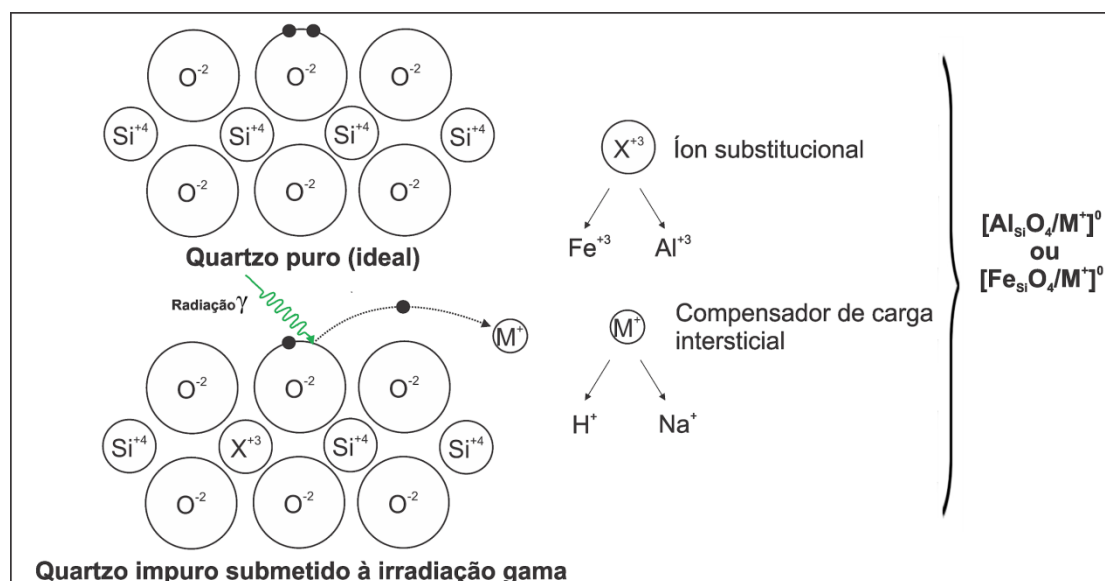


Figura 11: Representação da estrutura planificada do quartzo  $\alpha$  e suas impurezas responsáveis pela coloração do quartzo incolor em prasiolita após a irradiação gama (modificado de Nassau, 1983).

*Figure 11. Representation of the planned structure of  $\alpha$  quartz and its impurities responsible for the coloration of colorless quartz in prasiolite after gamma irradiation (modified from Nassau, 1983).*

A intensidade da cor não ocorreu proporcionalmente aos valores obtidos para o Fator de Ametista e tampouco se mostrou diretamente relacionada à quantidade de água molecular. A análise por FTIR é pontual e pode não ser representativa da química para todo o monocristal. O quartzo de origem hidrotermal, como é o caso dos depósitos do DMAS, incorpora em sua estrutura quantidade de água em sua formação, possibilitando o desenvolvimento de radicais silanol (Si-OH), bem como os elementos Fe e Na, atuando como íons substitucionais, promovendo a cor verde ao quartzo após a irradiação (figura 5; Enokihara et al., 2013). A proveniência do Na no fluido mineralizador do quartzo pode ser relacionada à salinidade do fluido mineralizante do sistema hidrotermal. Para estes depósitos, têm-se que uma das fontes do fluido estaria

nas rochas subjacentes às vulcânicas, tal como o arenito Botucatu (Gilg et al., 2003), ou mesmo de litologias subjacentes ao Botucatu, indicando percolação de fluido hidrotermal em larga escala na bacia vulcano-sedimentar (Duarte et al, 2010). As análises de microtermometria em inclusões fluidas em quartzo dessa região indicam valores de 0.7 a 9.0 wt% de NaCl (Scopel et. al., 1998; Juchem, 1999; Gilg t al.,2003 e Duarte et al., 2010). A disponibilidade do Fe pode vir de uma contribuição dos minerais alterados da rocha matriz como a pigeonita. Isto já seria pouco provável para o Na, considerando que os plagioclásios da matriz se encontram bem preservados para depósitos do mesmo tipo genético (Duarte et al., 2010).

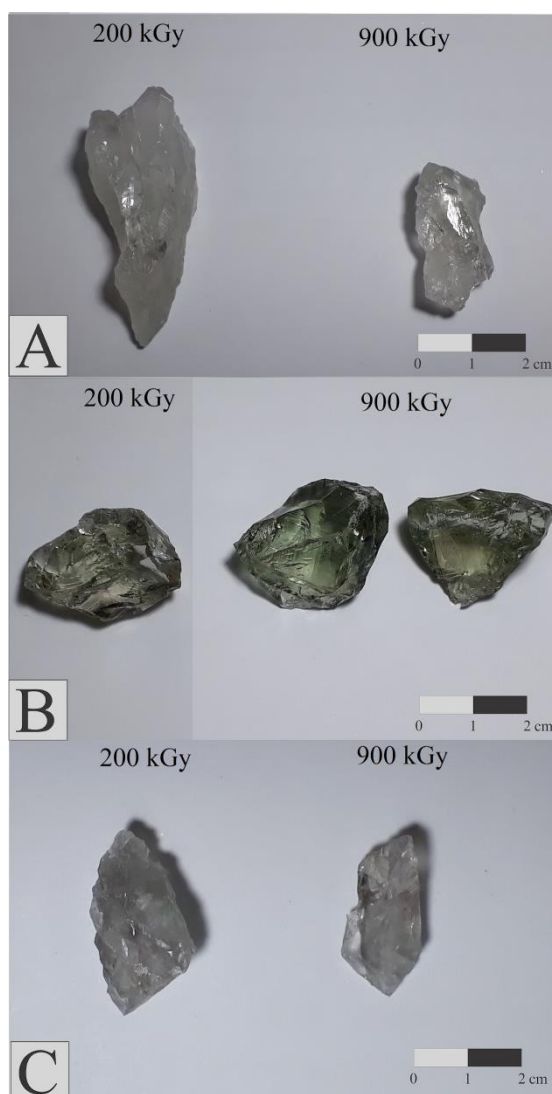


Figura 12: As amostras da coluna esquerda são de quartzo expostos a radiação gama de 200 kGy e as da direita seus correspondentes após dose de 900 kGy, mostrando que o aumento da dose de irradiação não intensificou a cor. A) Amostra DMAS-01; B) Amostra DMAS-07; C) Amostra DMAS-02.

*Figure 12. The samples from the left column are quartz exposed to 200 kGy gamma radiation and those from the right column after 900 kGy dose, showing that increasing the irradiation dose did not intensify the color. A) DMAS-01 sample; B) DMAS-07 sample; C) DMAS-02 sample.*

## 5 Conclusões

As análises FTIR do cristais de quartzo incolor forneceram gráficos com bandas de absorvância em  $3381\text{ cm}^{-1}$ ,  $3433\text{ cm}^{-1}$ ,  $3441\text{ cm}^{-1}$ ,  $3585\text{ cm}^{-1}$  e  $3595\text{ cm}^{-1}$ . O Fator de Ametista foi calculado para as amostras obtendo-se valores entre 1,13 e 1,68 indicando que todas possuem potencial para aquisição de cor verde após radiação. Não houve diferença entre o resultado de cor entre as amostras irradiadas com 200 kGy e 900 kGy, deste modo a dose de 200 kGy é suficiente para a obtenção da cor na qual a amostra possui potencial. Doses maiores não contribuem para um resultado mais eficiente na coloração, apenas trazem mais custos ao processo e maior tempo de exposição à radiação.

As cores obtidas após a irradiação foram verde muito claro, verde claro e verde escuro. Algumas poucas amostras não apresentaram homogeneidade na coloração variando de acordo com o eixo “c” dos cristais, indicando variação composicional do fluido mineralizante durante o crescimento do cristal. Ainda, nas regiões mais fraturadas, não houve desenvolvimento de nenhuma cor ou foi incipiente e, nas áreas mais estriadas e cristalinas obteve-se um verde mais intenso e homogêneo, isto pode ser devido ao fato de haver maior concentração de água molecular e, logo, silanol.

Não foi identificada relação da intensidade da cor verde com o valor obtido no Fator de Ametista tampouco nas concentrações de água molecular calculada. Quartzo de origem hidrotermal de baixa temperatura, como é o caso do quartzo do DMAS, são propícios a incorporarem água molecular na sua estrutura durante seu crescimento (Enokihara et al., 2013).

Deste modo é possível observar através das bandas  $3433\text{ cm}^{-1}$ ,  $3441\text{ cm}^{-1}$ ,  $3585\text{ cm}^{-1}$  que as fontes causadoras de cor para quartzo incolor em prasiolita após a irradiação são as ligações  $\text{Al}_{\text{Si}}\text{-OH/Na}^+$ ,  $\text{Fe}_{\text{Si}}\text{-OH/H}^+$  e  $\text{Si-OH}$ . As fontes de Fe e Al podem estar associadas aos minerais alterados e de alteração da matriz como a pigeonita, esmectita e celadonita (Duarte et al., 2009). Já para o Na é sugerida uma proveniência resultante da percolação de fluidos pelas rochas sedimentares subjacentes às vulcânicas (e.g. arenito Botucatu).

O quartzo incolor do Distrito Mineiro de Ametista do Sul, tem potencial para obtenção de cor verde após a irradiação. Este processo agrega valor comercial a este material, que atualmente não é comercializado por não ter interesse do setor joalheiro. A intensidade da cor verde, porém, não é a melhor para todos os garimpos analisados. Com a obtenção dos dados de espectrometria de infravermelho (FTIR) e calculando-se o Fator de Ametista, pode-se indicar o potencial da amostra, a dose de irradiação necessária bem como a intensidade de verde a ser adquirida. A metodologia aqui aplicada pode ser usada para depósitos de quartzo hidrotermal em todo o mundo.

### Referências Bibliográficas

- Alkmim, D.G. 2012. *Identificação do potencial de desenvolvimento de cor em quartzo natural incolor por meio da espectrometria RAMAN*. Belo Horizonte, 63 p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais, Comissão Nacional de Energia Nuclear, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear.
- Bellieni, G., Comin-Chiaramonti, P., Ernesto, M., Melfi, A.J., Pacca, I.G. & Piccirillo, E.M. 1984. Flood basalt to rhyolite suites in the southern Paraná plateau (Brazil): paleomagnetism, petrogenesis and geodynamic implications. *Journal of Petrology*, 25:579–618.
- Campbell, D., F. 1946. Quartz crystal deposits in the state of Goiás, Brazil. *Economic Geology*, 41(8):773–799.
- Commin-Fischer, A., Berger, G., Polvé, M., Dubois, M., Sardini, P., Beaufort, D. & Formoso, M.L.L. 2010. Petrography and chemistry of SiO<sub>2</sub> filling phases in the amethyst geodes from the Serra Geral Formation deposit, Rio Grande do Sul, Brazil. *Journal of South America Earth Sciences*, 29:751–760.
- Dias, L.N., Pinheiro, M.V.B. & Krambrock, K. 2009. Radiation-induced defects in euclase: formation of O<sup>-</sup> hole and Ti<sup>3+</sup> electron centers. *Physics and Chemistry of Minerals*, 36:519-525.
- DNPM. Departamento Nacional de Produção Mineral. 2013. *Anuário Mineral*. Brasília, DNPM, 871 p.
- Drummond, N.F. 2009. Ambientes Geológicos e Mudanças de Cor de Quartzo Hialino. *Contribuição as Ciências da Terra*, 68:281-295.

- Duarte, L.D.C., Hartmann, L.A. & Vasconcelos, M.A.Z. 2005. Epigenetic geode formation in the worldclass amethyst deposits of the southern Paraná basaltic province. *In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE METALOGENIA, I, 2005, Gramado. CD-ROM, Porto Alegre, SBG, v. 1.*
- Duarte, L.C., Hartmann, L.A., Vasconcelos, M.A.Z., Medeiros, J.T.N. & 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: 427-436.
- Enokihara, C.T., Schultz-Güttler, R.A., Rela, P.R. & Calvo, W.A.P. 2013. Studies of colored varieties of Brazilian quartz produced by gamma radiation. *Nukleonik* 58(4):469–474.
- Gilg, H.A., Morteani, G., Kostitsyn, Y., Preinfalk, C., Gatter, I. & 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 isotope study of basalt, quartz and calcite. *Mineralium Deposita*, 38:1009–1025.
- Frank, H.T., Gomes, M.E.B. & Formoso, M.L.L. 2009. Review of the extent and the volume of the Serra Geral Formation, Paraná Basin, South America. *Pesquisas em Geociências*, 36:49–57.
- Halliburton, L.E. 1989. ESR and optical characterization of point defects in quartz. *Applied Radiation Isotopes*, 40:859-863.
- Hantehzadeh, M.R., Han, C.S. & Halliburton, L.E. 1990. Radiation-induced mobility of interstitial alkali ions in iron-doped quartz. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 51:425 – 429.
- Juchem, P.L., Fallick, A.E., Bettencourt, J.S. & Svisero, D.P. 1999. Geoquímica isotópica de oxigênio em geodos mineralizados a ametista da região do Alto Uriguai, RS—um estudo preliminar. *In: SIMPÓSIO SOBRE VULCANISMO E AMBIENTES ASSOCIADOS, 1, 1999, Gramado. Anais... Porto Alegre, SBG.*
- Juchem, PL. 2014. Gem Material in Rio Grande do Sul State, Brazil – A Field Trip Guide. Porto Alegre, LABOGEM/UFRGS, 15p
- Krambrock, K., Ribeiro, L.G.M., Pinheiro, M.V.B., Leal, A.S., Menezes, M.A.B.C. & Spaeth, J.M. 2007. Color center in topaz: comparison between neutron and gamma irradiation. *Physics and Chemistry of Minerals*, 34:437-444.



- Lameiras, F.S., Nunes, E.H.M., Melo, V.A.R. & Liz, O.R. 2006. Identificação de quartzos incolores para joalheria. *REM Revista Escola de Minas*, 59:129-133.
- Lameiras, F.S. 2012. The relation of FTIR signature of natural colorless quartz to color development after irradiation and heating. *In: Morozhenko, V. (Ed.). Infrared Irradiation*. Rijeka, IntechOpen, p. 41-57.
- MME. Ministério das Minas e Energias. 2010. *Areia Industrial*. Brasília, MME, Technical Report 44:52.
- Morteani, G., Kostitsyn, Y., Preinfalk, C. & Gilg, H.A. 2010. The genesis of the amethyst geodes at Artigas (Uruguay) and the paleohydrology of the Guaraní aquifer: structural, geochemical, oxygen, carbon, strontium isotope and fluid inclusion study. *International Journal of Earth Sciences*, 99:927–947.
- Nassau, K. 1983. *The physics and chemistry of color. The fifteen causes of color*. New York, John Wiley & Sons, 304p.
- Nunes, E.H., Melo, V., Lameiras, F., Liz, O., Pinheiro, A., Machado, G. & Vasconcelos, W. 2009. Determination of the potential for extrinsic color development in natural colorless quartz. *American Mineralogist*, 94:935–941.
- Proust, D. & Fontaine, C. 2007. Amethyst-bearing lava flows in the Paraná Basin (Rio Grande do Sul): cooling, vesiculation and formation of the geodic cavities. *Geological Magazine*, 144:53–65.
- Scopel, R.M., Gomes, M.E.B.G., Formoso, M.L.L. & Proust, D. 1998. Derrames portadores de ametistas na região de Frederico Westphalen-Irai-Planalto-Ametista do Sul, RS-Brasil. *In: Congresso Uruguaio de Geologia, II, 1998, Punta del Este. Actas*, 243–252.

## CAPÍTULO V – CONSIDERAÇÕES FINAIS

O Distrito Mineiro de Ametista do Sul é reconhecido mundialmente pela extração de minerais, destacando-se quartzo nas variedades ametista, citrino e incolor. O município que dá nome ao distrito comercializou 4.174 ton de geodos de ametista e citrino envolvendo mais de 33 milhões de reais, com crescimento anual médio de 2,5%, no ano de 2016 (DNPM, 2017). O envolvimento do quartzo incolor na mineração e comercialização é diminuto quando comparado a ametista e citrino, isto se deve ao fato de ser menos atrativo para a joalheria mundial, entretanto os resultados dessa pesquisa demonstram que isso pode mudar. Em algumas ocorrências do Brasil o quartzo incolor tem potencial para transformação em prasiolita, mineral muito mais atrativo para a joalheria e comércio de peças ornamentais. Os resultados desta pesquisa trazem indicativos muito favoráveis aos garimpeiros e comerciantes do DMAS.

Desta pesquisa podemos destacar:

- As análises de FTIR nas amostras de quartzo incolor, geraram gráficos com picos de absorvância de  $3381\text{ cm}^{-1}$ ,  $3433\text{ cm}^{-1}$ ,  $3441\text{ cm}^{-1}$ ,  $3585\text{ cm}^{-1}$  e  $3595\text{ cm}^{-1}$ ;
- O cálculo do Fator de Ametista identificou valores entre 1,33 e 1,68 que indicam o potencial para obtenção da cor verde após exposição à irradiação gama;
- Ao observar os picos  $3433\text{ cm}^{-1}$ ,  $3441\text{ cm}^{-1}$ ,  $3585\text{ cm}^{-1}$ , entende-se que o mecanismo ativador para a formação de cor verde (prasiolita) para quartzo incolor após a irradiação são as ligações  $\text{Al}_{\text{Si}}\text{-OH}/\text{Na}^+$ ,  $\text{Fe}_{\text{Si}}\text{-OH}/\text{H}^+$  e  $\text{Si-OH}$ ;
- As amostras foram submetidas as doses de 200 e 900 kGy de obtendo-se prasiolita para todas elas em diferentes intensidades;
- As cores obtidas foram verde muito claro, verde claro e verde escuro;
- Não houve diferença de cor entre amostras irradiadas com 200 kGy e 900 kGy;
- Amostras melhor cristalizadas e com habito subédrico a euédrico a cor verde se desenvolveu do modo intenso e homogêneo;

- O custo do processo de irradiação é diretamente proporcional ao tempo das amostras no irradiador, sendo que para doses de 200 kGy o tempo aproximado é de 100 horas, já para dose de 900 kGy é de 470 horas;
- É possível obter a cor verde em quartzo incolor do DMAS em menor tempo e logo menor custo, sendo dispensável e sem efetividade submeter as amostras desta região para doses maiores que 200 kGy

Deste modo, enfatiza-se que o quartzo incolor do Distrito Mineiro de Ametista do Sul possui potencial para adquirir cor verde a partir da exposição à radiação gama. O processo resulta no maior valor comercial devido o notável interesse do setor joalheiro na prasiolita. Sendo assim, converte uma peça sem destaque em joias de real valor ao mercado. No entanto, ressalta-se que os resultados das tonalidades de verde diferem entre os diferentes garimpos.

## REFERÊNCIAS

AKHAVAN, A. C. Quartz Structure. The Quartz Page. Disponível em: <[http://www.quartzpage.de/gen\\_struct.html](http://www.quartzpage.de/gen_struct.html)>. Acesso em: 29 ago. 2019.

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.

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

BELLIENI, G.; COMIN-C. P.; ERNESTO M.; MELFI A.J.; PACCA I.G.; PICCIRILLO E.M. Flood basalt to rhyolite suites in the southern Paraná plateau (Brazil): paleomagnetism, petrogenesis and geodynamic implications. Journal of Petrology. p. 579–618, 1984.

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

DIAS, L.N.; PINHEIRO, M.V.B.; KRAMBROCK, K. Radiation-induced defects in euclase: formation of O- hole and Ti<sup>3+</sup> electron centers. Physics and Chemistry of Minerals. p.519-525, 2009.

DNPM. Departamento Nacional de Produção Mineral. Anuário Mineral Estadual do RS 2017 ano base 2016. Ministério de Minas e Energia. 2017. DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. Anuário Mineral Estadual do Rio Grande do Sul 2017. Com ano base 2016. Disponível em <http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/anuario-mineral/anuario-mineral-estadual/rio-grande-do-sul/anuario-mineral-estadual-rio-grande-do-sul-2017-ano-base-2016/view>.

DRUMMOND, N.F; Ambientes Geológicos e Mudanças de Cor de Quartzo Hialino. Contribuição as Ciências da Terra. Serie M. p.281-295, 2009.

DUARTE, L.D.C.; HARTMANN, L.A.; VASCONCELOS, M.A.Z. Epigenetic geode formation in the worldclass amethyst deposits of the southern Paraná basaltic province. In: I Simpósio Brasileiro de Metalogenia, Gramado. CD-ROM. Sociedade Brasileira de Geologia, Porto Alegre, 2005.

DUARTE, L.C. Evolução geológica, geoquímica e isotópica das mineralizações de geodos com ametista, Artigas, República Oriental do Uruguai. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul. 2008.

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. p.427-436, 2009.

DUARTE, L.C.; HARTMANN, L.; RONCHI, L.; BERNER, Z.; THEYE, T.; MASSONA, 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, 2010.

DUARTE, S.K.; HARTMANN, L.A. 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). 2014.

ENOKIHARA, C.T.; SCHULTZ-G., R.A.; RELA, P.R.; CALVO, W.A.P. Studies of colored varieties of Brazilian quartz produced by gamma radiation. Nukleonik p.469-474, 2013.

ERLAN, A.J.; MARSH, J.S.; DUNCAN, A.R.; MC MILLER, R.; HAWKEWORTH, C.J.; BETTON, P.J.; REX, D.C. Geochemistry and petrogenesis of the Etendeka volcanic rocks from SWA/Namibia. Spec. Publ. Geol. Soc. S. Afr, 13: 195-245, 1984.

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

FISCHER, A.C. 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), 2004.

FLORISBAL, L.M.; GOMES, M.E.B.; MEXIAS, A.S. Avaliação das perdas e ganhos de elementos químicos no processo de alteração hidrotermal de basaltos da formação Serra Geral, região do Alto Uruguai. CD-ROM Simpósio Brasileiro de Metalogenia, Sociedade Brasileira de Geologia, Gramado, 3 pp, 2005.

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.

FRANK, H.T.; GOMES, M.E.B.; FORMOSO, M.L.L.; Review of the extent and the volume of the Serra Geral Formation, Paraná Basin, South America. Pesquisas em Geociências. 36:49—57, 2009.

FULFARO, V.J.; SAAD, A.R.; SANTOS, M.V.; VIANNA, R.B. Compartimentação e evolução tectônica da Bacia do Paraná. Revista Brasileira de Geociências, 12(4):590-611, 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.

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

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. Espectroscopia infravermelha à baixa temperatura em quartzos e ametistas com altas concentrações de OH e H<sub>2</sub>O. REM: Revista Escola de Minas. Ouro Preto. 62(3), p. 349-356, 2009.

HALLIBURTON, L.E.; ESR and optical characterization of point defects in quartz. Applied Radiation Isotopes. 40:859-863, 1989.

HANTEHZADEH, M.R.; HAN, C.S.; HALLIBURTON, L.E. Radiation-induced mobility of interstitial alkali ion in iron-doped quartz. Journal of Physics and Chemistry of Solids. p.425 – 429, 1990.

HARTMANN, L.A.; WILDNER, W.; DUARTE, L.C.; DUARTE, S.K.; PERTILLE, J.; ARENA, K.R.; MARTINS, L.C.; DIAS, N.L. Geochemical and scintillometric characterization and correlation of amethyst geode-bearing Paraná lavas from the Quaraí and Los Catalanes districts, Brazil and Uruguay. Geol. Mag. 147: 954–970, 2010.

HARTMANN, L. A. Introdução à História Natural do Grupo Serra Geral. Em: Léo Afraneo Hartmann; Sérgio Benjamin Baggio. (Org.). Metalogenia e exploração mineral no Grupo Serra Geral. 1ed. Porto Alegre. Gráfica da UFRGS – Igeo v. 1, p. 17-20, 2014.

HARTMANN, L.A.; PERTILLE, J.; DUARTE, L. C. Giant-geode endowment of tumuli in the Veia Alta flow, Ametista do Sul. Journal of South American Earth Sciences, 2017.

HAWKESWORTH, C.J.; GALLAGHER, K.; KELLEY, M.; MANTOVANI, M.S.; PEATE, D,W.; REGELOUS, M.; ROGERS, N. W. Paraná magmatism and the opening of the South Atlantic. In: Magmatism and the causes of continental break-up. Geologic Society Special Publication, p. 221 -240, 1992.

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

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, 2012.

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.

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

KRAMBROCK, K.; RIBEIRO, L.G.M.; PINHEIRO, M.V.B.; LEAL, A.S.; MENEZES, M.A.B.C.; SPAETH, J.M. Color center in topaz: comparison between neutron and gamma irradiation. *Physics and Chemistry of Minerals* 34, p.437-444, 2007.

LAMEIRAS, F.S.; NUNES, E.H.M.; MELO, V.A.R.; LIZ, O.R. Identificação de quartzos incolores para joalheria. *REM Revista Escola de Minas*. 59, p.129-133, 2006.

LAMEIRAS, F.S. The relation of FTIR signature of natural colorless quartz to color development after irradiation and heating. *Infrared Irradiation*, ed Vasyly Morozhenko, 2012.

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

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.

MANTOVANI, M.S.M.; MARQUES, L.S.; SOUZA, M.A.; ATALLA, L.; CIVETA, L.; INOCENTI, F. Trace Element and Strontium Isotope Constrains of the Origin



and Evolution of Paraná Coastal Flood Basalts of Santa Catarina State (southern Brazil). *Journal of Petrology*, v. 26, p. 187, 1985.

MARQUES, L.S.; PICCIRILO, E.M.; MELFI, A.J.; COMIN-CHIARAMONTI, P.; BELLINI, G. Distribuição de terras raras e outros elementos traços em basaltos da Bacia do Paraná. *Geochimica Brasiliensis*, 3: 33-50, 1989.

MARTIN, J.J. Electrodiffusion (Sweeping) of ions in quartz - A Review. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, Vol. 35, No. 3, pp. 288-296, 1988.

MILANI, E.J. Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana Sul-oriental. Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 255p, 1997.

MINDAT. Quartz. Mindat Page. Disponível em: < <https://www.mindat.org/min-3337.html>>. Acesso em: 29 ago. 2019.

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

MORTEANI, G.; KOSTITSYN, Y.; PREINFALK, C.; GILG, H.A. The genesis of the amethyst geodes at Artigas (Uruguay) and the paleohydrology of the Guaraní aquifer: structural, geochemical, oxygen, carbon, strontium isotope and fluid inclusion study. *International Journal of Earth Sciences*. 99. p.927–947, 2010.

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 1980.

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

NASSAU, K. Gemstone Enhancement. Ed. Butterworths, S. Monica, USA, 1984.

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.; MELO, V.; LAMEIRAS, F.; Liz, O.; PINHEIRO, A.; MACHADO, G.; VASCONCELOS, W. Determination of the potential for extrinsic color development in natural colorless quartz. *American Mineralogist*. 94, p.935–941, 2009.

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

PEATE, D.W.; HAWKESWORTH, C.J.; MANTOVANI, M.S.; SHUKOWSKY, E.W. Mantle plumes and flood basalt stratigraphy in the Parana, South America. *Geology*, 18: 1223-1226, 1990.

PICIRILLO, E.M.; MELFI, A.J.; COMIN-CHIARAMONTI, P.; BELLINI, G.; ERNESTO, M.; PACCA, I.G. In: Continental flood volcanism from the Parana Basin (Brazil). McDougall, J.D. ed Continental Flood Basalts. Kluwer Academic Publishers. p. 195-238, 1988.

PROUST, D.; FONTAINE, C. Amethyst-bearing lava flows in the Paraná Basin (Rio Grande do Sul): cooling, vesiculation and formation of the geodic cavities. *Geological Magazine*. 144. p.53–65, 2007.

ROCHA-CAMPOS, A. C.; CORDANI, U. G.; KAWASHITA, K.; SONOKI, H.; SONOKI, I. Age of the Paraná flood volcanism. In: E.M. PICIRILLO; A.J. MELFI. The Mesozoic flood volcanism of the Paraná basin: petrogenic and geophysical aspects. São Paulo: Instituto Astronômico e Geofísico - USP, p. 157-178, 1988.

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

ROSENSTENGEL, L.M.; HARTMANN, L.A. Geochemical Stratigraphy of Lavas and Fault-Block Structures in the Ametista do Sul Geode Mining District, Parana Volcanic Province, Southern Brazil. *Ore Geology Reviews*, 48, 332-348, 2012.

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.

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

SCOPEL, R.M.; GOMES, M.E.B.G.; FORMOSO, M.L.L.; PROUST, D. Derrames portadores de ametistas na região de Frederico Westphalen-Iraí-Planalto-Ametista do Sul, RS-Brasil. *Congresso Uruguaio de Geologia*, Actas, 243–252, 1998.

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, v. 1, p. 34-48, 2018.

WAICHEL, B.L.; LIMA, E.F.; LUBACHESKY, R.; SOMMER, C.A. Pahoehoe flows from the central Paraná Continental Flood Basalts. *Bulletin of Volcanology*, 68: 599-610, 2006.

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

WHITE, I.C. 1908. Relatório Final da Comissão de Estudos das Minas de Carvão de Pedra do Brasil. Rio de Janeiro: DNPM, 1988. Parte I; Parte II, p. 301-617.

## APÊNDICE A – 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 Tononi<sup>1</sup>, Maurício Thadeu Fenilli de Menezes<sup>1</sup>; Lauren da Cunha Duarte<sup>2</sup>, Pedro Luiz Juchem<sup>3</sup>; Danielle Gomides Alkmim<sup>4</sup>, Fernando Soares Lameiras<sup>4</sup>;

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 - alkmi@yaho.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<sup>+</sup> e provavelmente ao Fe. Os picos de maior absorbância das amostras de Ametistas do Sul e de Progresso foram respectivamente 3431 e 3585 cm<sup>-1</sup>; e de 3440 e 3585 cm<sup>-1</sup>. Por meio do “Fator de Ametista” (fa), 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 fa < 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 (fa) 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 Tononi<sup>1</sup>, Maurício Thadeu Fenilli de Menezes<sup>1</sup>; Lauren da Cunha Duarte<sup>2</sup>, Pedro Luiz Juchem<sup>3</sup>; Danielle Gomides Alkmim<sup>4</sup>, Fernando Soares Lameiras<sup>4</sup>;

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<sup>+</sup> 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](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 B – RESUMO APRESENTADO NO CBG

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

### AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE COR PARA PRASIOLITA EM QUARTZOS HIALINOS DO DISTRITO MINEIRO DO ALTO URUGUAI, RS

Maurício Thadeu Fenilli de Menezes<sup>1</sup>, Lauren da Cunha Duarte<sup>2</sup>, Pedro Luiz Juchem<sup>3</sup>, Larissa Lanes Tononi<sup>4</sup>

<sup>1</sup>PPGEO/UFRGS, e-mail: mauriciotfm@gmail.com.

<sup>2</sup>Instituto de Geociências, PPGEO/UFRGS, e-mail: lauren.duarte@ufrgs.br

<sup>3</sup>Instituto de Geociências, Laboratório de Gemologia/UFRGS, e-mail: labogem@ufrgs.br

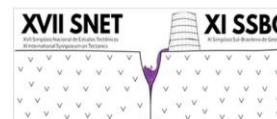
<sup>4</sup>PPGEO/UFRGS, e-mail: larissatononi@hotmail.com

O Distrito Mineiro do Alto Uruguai no Estado do Rio Grande do Sul é mundialmente famoso como um importante fornecedor de ametista, citrino e quartzo hialino. Estas variedades minerais do Quartzo encontram-se em geodos centimétricos a métricos inseridos em rochas basálticas do Grupo Serra Geral. A região é responsável pelo abastecimento do mercado mundial em geodos e pedras para lapidação. As variedades de cor do quartzo como a ametista, de cor natural, e o citrino de cor sintética obtida por aquecimento, possuem um valor de venda muito superior a variedade incolor, neste caso o quartzo hialino. O quartzo incolor pode obter ainda outras tonalidades mais apreciadas a partir do recebimento de doses de radiação gama, dentre elas a mais desejada por joalheiros e pedristas é a verde que denota a variedade prasiolita. Uma minoria do quartzo hialino no mundo tem potencial para obtenção da cor verde (prasiolita) após irradiação. Foram avaliados e tratados quartzos incolores de cinco garimpos do município de Ametista do Sul, Distrito Mineiro do Alto Uruguai, para identificação do potencial de desenvolvimento de prasiolita após doses de 200 e 900 kGy de radiação gamma. O tempo de exposição a uma distância de 30 cm da fonte irradiadora é de aproximadamente 103 horas enquanto que para 900 kGy a mesma distância é de aproximadamente 519 horas. Foram obtidos espectros FTIR por meio do espectrômetro ABB Bomem MB102 do Laboratório de Pesquisas Gemológicas do Centro de Tecnologia Mineral. Utilizando os referidos espectros foi calculado o Fator Ametista obtidos valores de 1.13 a 1.68, indicando positivamente a obtenção da cor verde após doses de radiação maiores que 900 kGy. Nos espectros os principais picos de absorbância foram identificados nas bandas 3381 cm<sup>-1</sup>, 3433 cm<sup>-1</sup>, 3441 cm<sup>-1</sup>, 3585 cm<sup>-1</sup> e 3595 cm<sup>-1</sup> que estão relacionadas as ligações Al<sub>Si</sub>-OH/Na<sup>+</sup>, Fe<sub>Si</sub>-OH/H<sup>+</sup> e Si-OH em quartzo e logo as causas de cor nas amostras. Para avaliação dos dados e interpretações as amostras foram irradiadas em doses de 200 e 900 kGy obtendo-se a cor verde para todas. As tonalidades variaram entre verde muito claro, verde claro e verde escuro. Não houve diferença na tonalidade de verde entre as doses 200 e 900 kGy de irradiação. A distribuição da cor não foi homogênea em algumas poucas amostras, sendo nos locais mais fraturados resultando em incolor a incipiente enquanto que nas áreas mais estriadas e cristalinas verde homogêneo. Não foi identificada proporcionalidade da intensidade de cor com o Fator Ametista. Deste modo os quartzos incolores dos garimpos Mário Tibursti, Mina do Léó, Rui Biribil, Tino e Deno, Valdir Garletti, N16-12, N22-3 e N27-1 têm potencial para obtenção da prasiolita com ênfase do garimpo Tino e Deno que se obteve a tonalidade mais escura de verde. É de relevante importância ressaltar que embora a literatura afirme que a dose necessária é maior que 900 kGy obteve-se resultados idênticos com 200 kGy. A quantidade da dose de radiação gamma é diretamente proporcional ao tempo das amostras no irradiador, onde doses menores, necessitam menor tempo e logo custos inferiores aos empreendedores e investidores no tratamento de cor dos minerais.

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



XVII SIMPÓSIO NACIONAL DE ESTUDOS TECTÔNICOS  
 XI INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON TECTONICS  
 XI SIMPÓSIO SUL-BRASILEIRO DE GEOLOGIA  
 26 a 29 de maio de 2019 | Bento Gonçalves - RS - Brasil



## APÊNDICE C – ARTIGO PUBLICADO EM PERÍODICO

Resumo do artigo publicado no periódico CIATEC-UPF, Revista de Ciências Exatas Aplicadas e Tecnológicas, em edição especial com ênfase em pesquisas aplicadas ao arranjo produtivo de gemas e joias do Rio Grande do Sul. Esta edição foi lançada em via impressa e também digital durante a Feira Internacional de Pedras Preciosas de Soledade (EXPOSOL 2019). Segue o resumo da publicação:

### AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE QUARTZO INCOLOR PARA PRASIOLITA DO DISTRITO MINEIRO DE AMETISTA DO SUL

Mauricio Thadeu Fenilli de Menezes<sup>1</sup>, Lauren da Cunha Duarte<sup>2</sup>, Pedro Luiz Juchem<sup>3</sup>, Larissa Lanes Tononi<sup>4</sup>

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, Av. Bento Gonçalves, 9500, Bairro Agronomia, 91501-970 – Porto Alegre – RS – Brasil. E-mail: <sup>1</sup>mauricioftm@gmail.com, <sup>2</sup>lauren.duarte@ufrgs.br, <sup>3</sup>labogem@ufrgs.br, <sup>4</sup>larissatononi@hotmail.com.

#### RESUMO

O Distrito Mineiro de Ametista do Sul no Estado do Rio Grande do Sul é famoso como um importante fornecedor de ametista, citrino e quartzo hialino. A região é responsável pelo abastecimento do mercado mundial em geodos e pedras para lapidação. Uma minoria do quartzo hialino no mundo tem potencial para obtenção da cor verde (prasiolita) após irradiação. Para avaliação do potencial de prasiolita foi calculado o *fator ametista* ( $f_a$ ) a partir de espectros FTIR obtidos no Centro Nacional de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN). Foram obtidos valores de 1.13 a 1.24, indicando positivamente a obtenção da cor verde após doses de radiação maiores que 900 kGy. Os principais picos de absorbância foram identificados nas bandas  $3436\text{ cm}^{-1}$ ,  $3585\text{ cm}^{-1}$  e  $3595\text{ cm}^{-1}$ . O valor da banda  $3436\text{ cm}^{-1}$  encontrado está relacionada às ligações  $\text{Al}_{\text{Si}}\text{OH}/\text{Na}^+$ ,  $\text{Fe}_{\text{Si}}\text{-OH}/\text{H}^+$  e  $\text{Si-OH}$  (também conhecido como silanol) em quartzo e logo às causas de cor nas amostras. Os cristais foram irradiados em doses de 200 e 900 kGy obtendo-se a cor verde para todas as amostras. Não houve diferença na tonalidade de verde entre as doses de irradiação, indicando que o uso de doses maiores que 200 kGy trazem mais custos aos empreendedores e resultado inócuo. A distribuição da cor não foi homogênea em algumas poucas amostras. Não foi identificada proporcionalidade da intensidade de cor com o *fator ametista* ( $f_a$ ).

**Palavras-chave:** irradiação gama, prasiolita, quartzo, FTIR.

MENEZES, M. T. F.; DUARTE, L. C.; JUCHEM, P. L.; TONONI, L. L. Avaliação do Potencial de Quartzo Incolor para Prasiolita do Distrito Mineiro de Ametista do Sul. Revista CIATEC-UPF. 11(1), 19-26, 2019.

Pode ser acessado através do site:  
<http://seer.upf.br/index.php/ciatec/article/view/9291>