

# **Técnicas analíticas para caracterização mineral: aplicações científicas e tecnológicas às gemas**

## **Analytical techniques for mineral characterization: technological and scientific applications to gemstones**

**Luiza Almeida Villar de Queiroz**  
Bolsista PCI, Geóloga, M.Sc.

**Luiz Carlos Bertolino**  
Supervisor, Geólogo, D. Sc.

### **Resumo**

Técnicas de espectrometria foram aplicadas no estudo de inclusões em cristais gemológicos provenientes de veios hidrotermais que ocorrem em metaquartzitos da Formação Ouricuri do Ouro em contato com metaríolitos do Grupo Rio dos Remédios, base do Supergrupo do Espinhaço na região da Chapada Diamantina, Bahia. O estudo se iniciou com a análise de cristais de euclásio rosa-alaranjados de qualidade gemológica descobertos por volta de 2016. Posteriormente foram obtidos cristais de quartzo de mesma localidade. Inclusões euédricas de arsenoflorencita-(La)  $[\text{LaAl}_3(\text{AsO}_4, \text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$  foram identificadas tanto no euclásio como no quartzo. Microscopia eletrônica de varredura e a microssonda eletrônica, ambas acopladas à espectrometria de energia dispersiva de raios-X, confirmaram inclusões de arsenoflorencita-(La) com núcleos com maiores concentrações de fósforo e bordas mais ricas em arsênio. A espectrometria Raman confirmou a presença bandas que podem ser atribuídas a água molecular e a presença de grupos de hidroxila. Inclusões cilíndricas e anelares, que se apresentavam vazias no euclásio, estavam preenchidas por óxidos de manganês e bário nos cristais de quartzo.

**Palavras-chave:** gemologia, arsenoflorencita-(La), espectrometria, hidrotermalismo e determinação de origem.

### **Abstract**

Spectrometry techniques were applied to study inclusions in gemological crystals from hydrothermal veins that occur in metaquartzites of the Ouricuri do Ouro Formation in contact with metarhyolites of the Rio dos Remédios Group, base of the Espinhaço Supergroup in the Chapada Diamantina region, Bahia. Study began with the analysis of pink-orange euclase crystals of gemological quality discovered around 2016. Subsequently quartz crystals from the same location were obtained. Euhedral inclusions of arsenoflorencite-(La)  $[\text{LaAl}_3(\text{AsO}_4, \text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$  were present inside euclase and in quartz crystals. Electron microscopy and electron microprobe, both coupled with energy dispersive X-ray spectrometry, confirmed the inclusion as arsenoflorencite-(La). Raman spectrometry confirmed the presence of water and hydroxyl stretching attributed bands. Cylindrical and ring-shaped inclusions which were empty in euclase, in quartz crystals were filled with manganese and barium oxide.

**Keywords:** gemology, arsenoflorencite-(La), spectrometry, hydrothermalism and origin determination.

## 1. Introdução

A determinação de origem das pedras preciosas é um dado valioso, tanto para o comércio, como para as ciências forenses. Nos últimos anos, a busca por esta informação tem ganhado ainda mais destaque devido ao aumento de materiais sintéticos disseminados nas diversas etapas da cadeia produtiva de joias e afins. A procedência geográfica de produção das gemas, intencionalmente ou não, é perdida ao longo da comercialização. Entretanto, o conhecimento acerca da localização geográfica das gemas é possível devido à estreita relação entre a gema e os processos geológicos que a originaram. As condicionantes geoquímicas atuantes na formação das gemas podem se manifestar através de inclusões, associação de fases mineralógicas e na disponibilização de elementos químicos inclusive em concentrações muito baixas, como traços ou cromóforos.

O Brasil é um país de destaque na produção de gemas, não apenas em quantidade, mas também em variedade mineralógica. Entretanto, foi a Suíça, nos anos 50, pioneira no desenvolvimento de técnicas analíticas não destrutivas voltadas para determinação de origem (GROAT et al., 2019). É importante destacar que o país europeu é reconhecido por verticalizar o valor dos mais diversos produtos, a exemplo do chocolate (cacau) e do café. O Brasil, por outro lado, mantém destaque para exportação de commodities e, no que tange as pedras preciosas, é o país produtor que menos agrega valor e este produto (SHORTELL & IRWIN, 2017). A falta de políticas públicas estratégicas, aliada a e elevada informalidade fazem com que o Brasil seja o país que menos reverte em benefícios para a sociedade a exploração dos seus recursos gemológicos.

Quartzo é um dos minerais mais abundantes na crosta terrestre com inúmeras aplicações, inclusive gemológica. Euclásio [BeAlSiO<sub>4</sub>(OH)], por sua vez, é um mineral raro, geralmente gemológico e, embora pouco usual na joalheria, é muito apreciado por colecionadores. Foi descrito pela primeira vez no Brasil (HAÜY, 1792) a partir de amostras procedentes dos arredores de Ouro Preto - MG, localidade que se tornou a mais clássica e conhecida dos depósitos brasileiros deste mineral. Constitui o segundo mineral descrito no país. O primeiro foi o crisoberilo, cuja variedade gemológica mais valorizada é a alexandrita. Provavelmente o Brasil é o segundo maior produtor mundial de euclásio, superado apenas pela Colômbia. Os jazimentos de euclásio conhecidos até então se apresentam de duas gêneses distintas. A primeira corresponde a veios hidrotermais ricos em quartzo associados a rochas metamórficas. O segundo tipo genético corresponde a pegmatitos graníticos. A formação do quartzo cristalino, entretanto, é mais diversificada e além dos veios hidrotermais e de pegmatitos, podem ocorrer também como drusas em basaltos e em rochas metassedimentares.

Em 2016 um novo depósito de euclásio foi descoberto na região da Chapada Diamantina (Bahia), de interessante coloração rosa alaranjada intensa, em duas localidades distintas nos municípios de Érico Cardoso e Abaíra (GILLES-GUÉRY et al. 2022; QUEIROZ E SCHNELLRATH, 2022 ). Esta última ocorrência é associada a veios hidrotermais de quartzo. Desta forma, o presente estudo visa dar continuidade aos estudos em andamento, contribuir para o desenvolvimento das pesquisas gemológicas no país e, por meio do estudo das inclusões e de elementos traços, embasar técnicas para indicação de origem das pedras preciosas.

## 2. Objetivos

Analisar química- e mineralogicamente inclusões presentes nos cristais de quartzo e euclásio originados dos veios hidrotermais do sul da Chapada Diamantina na Bahia visando contribuir para a determinação de origem destes cristais com possibilidade de assinatura geoquímica.

- Identificar, caracterizar e registrar fotograficamente as inclusões por microscopia óptica;
- Identificar e caracterizar quimicamente as inclusões sólidas presentes por meio das técnicas de espectrometria disponíveis;
- Correlacionar a química das inclusões com o ambiente de formação geológica das gemas (euclásio e quartzo).

## 3. Materiais e Métodos

Cristais de euclásio bruto e quartzo polido foram examinados com microscópio óptico trinocular (Carls Zeiss, modelo Stemi 2000-C) usando o líquido de imersão 1-bromonaftaleno, para observação das diferentes inclusões presentes e suas características. Técnicas não destrutivas foram priorizadas, requisito essencial para análise de gemas e materiais de elevado valor agregado. Todavia, para caracterização de algumas inclusões foi necessário partir e polir amostras visando expor superficialmente as inclusões para suas análises químicas. Fotomicrografias foram obtidos com câmera Canon EOS 6D sob luz transmitida, difusa e polarizada.

As inclusões mais representativas foram analisadas pelo espectrômetro Raman (Horiba Jobin Yvon LabRAM800 HR) com um detector CCD resfriado termoeletricamente acoplado a um microscópio (Olympus BX41). Foram empregados; comprimento de onda de excitação de 532 nm, grade de 1800 linhas/mm, objetiva de longa distância de trabalho de 100x. Os espectros foram coletados na faixa de 100 a 3.800  $\text{cm}^{-1}$ , acumulando cinco leituras consecutivas com tempo de integração de cinco segundos cada. A resolução espectral é de cerca de 0,5  $\text{cm}^{-1}$ . Todas as amostras foram analisadas em temperatura ambiente. Os espectros das inclusões foram obtidos em orientação aleatória e correlacionados com o banco de dados mineralógico Ruff (LAFUENTE et al., 2015). Algumas inclusões não puderam ser identificadas por este método, seja por não apresentar correlação com o banco de dados mineralógico, ou por não apresentar desvio Raman diferente do mineral hospedeiro. Nestes casos, microscopia eletrônica de varredura com espectrometro de energia dispersiva (MEV-EDS) e/ou microanalisador de sonda eletrônica (EPMA).

Imagens de elétrons retroespalhados e análise química qualitativa das inclusões foram obtidas utilizando dois diferentes microscópios eletrônicos de varredura (MEV). FEI Quanta 400 ESEM acoplado a dois detectores de raios X de energia dispersiva (EDS) Bruker Nano Quantax 800 e um detector de desvio de silício de grande área XFlash 6|60 com tensão de aceleração de 20 kV e tamanho do ponto 5. Microscópio eletrônico de alta resolução (MEV-FEG) Zeiss Sigma 300 VP (*field emission gun*), acoplado a um detector EDS Bruker Nano Quantax 400. Ambos do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). As amostras foram polidas e revestidas com carbono.

Para análise química quantitativa da inclusão de arsenoflorencita-(La), utilizou-se a Microsonda Eletrônica do Laboratório de Microsonda Eletrônica do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Trata-se de um equipamento Cameca modelo SXFive com cinco espectrômetros dispersivos de comprimentos de onda (WDS) e espectrômetro de energia dispersiva (EDS) acoplado a um microscópio. As análises pontuais foram realizadas utilizando 15 kV, intensidade de corrente de 20 nA e diâmetro do feixe de 1  $\mu\text{m}$  e tempo de análise variando de 5 a 30 s por elemento de acordo com a abundância esperada nos minerais. Foram utilizados os seguintes padrões de calibração: arsenieto de gálio (GaAs) para As, apatita para P, espodumênio para Al,  $\text{CaSiO}_3$  para Si e Ca,  $\text{SrSO}_4$  para S e Sr,  $\text{BaSO}_4$  para Ba,  $\text{CePO}_4$  para Ce,  $\text{LaPO}_4$  para La,  $\text{PrPO}_4$  para Pr,  $\text{NdPO}_4$  para Nd,  $\text{SmPO}_4$  para Sm e  $\text{DyPO}_4$  para Dy. Os cristais utilizados foram TAP para Si, Al e As; LPET para Ca, P, S, Sr e Ba; e LLIF para Fe, La, Ce, Pr, Nd, Sm e Dy. Os elementos Pr, Nd, Sm e Dy foram analisados na linha L $\beta$  para evitar sobreposição de picos. A fórmula química do mineral foi calculada a partir do método proposto por Janeczek & Ewing (1996).

#### 4. Resultados e Discussão

Amostras de euclásio rosa-alaranjados foram estudadas pelo LAPEGE que reportou a presença de dois depósitos distintos (QUEIROZ E SCHNELLRATH, 2022). A principal diferença entre os cristais das duas ocorrências foram zoneamento de cor, aspectos cristalográficos e presença de inclusões. Foram estudados também cristais de quartzo de localidade próxima a um destes depósitos, com um quadro de inclusões muito semelhantes ao encontrado no euclásio. Na figura 1 estão os registros de duas das referidas inclusões.

Nas amostras de euclásio as inclusões de hábito fibroso, circulares e cilíndricas, se demonstraram vazias, tanto nas imagens do MEV, como através da ausência de sinal Raman específico. A espectrometria Raman não foi efetiva para determinação destas inclusões também nos cristais de quartzo. Apenas o sinal do hospedeiro foi representado nos espectros Raman coletados. Nos cristais de quartzo, todavia, foi possível verificar que estas estruturas estavam preservadas através do MEV. Além da saturação de cor mais clara, por EDS confirmou-se a presença de óxido e de Mn, Ba, Pb, Fe, como elementos maiores.

Para a inclusão euédrica, os espectros Raman coletados tanto para as inclusões no quartzo como para as inclusões no euclásio apresentaram similaridade entre eles. O espectro se demonstrou complexo e embora não tenha apresentado correlação com materiais existentes no banco de dados mineralógico Ruff, foi possível notar a presença de uma banda larga em torno de 2980  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída a presença de água e uma intensa banda estreita e bem definida em 3576  $\text{cm}^{-1}$  associada à vibração de estiramento do OH.

Quimicamente, este mineral foi analisado primeiro por MEV-EDS, que confirmou se tratar de um fosfato/arsenato de alumínio e lantânio. A presença de  $\text{H}_2\text{O}$  e OH foi interpretada através de espectrometria Raman, ou seja, trata-se de um fosfato/arseniato hidratado. O espectro obtido pode ser correlacionado com o publicado por Frost et al. (2013) para a florencita-(La) pela sua semelhante, porém ainda mais complexo possivelmente em razão da presença do arsênio.

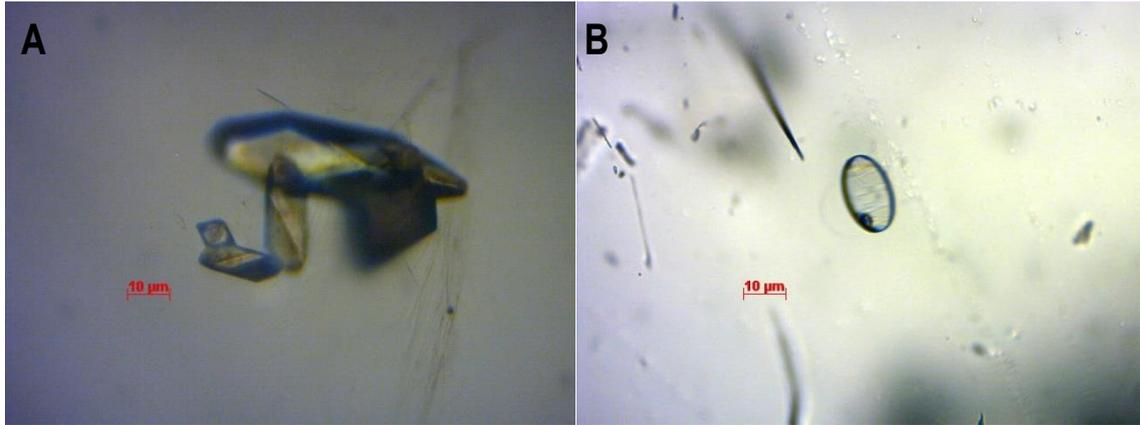


Figura 1. Microscopia óptica das inclusões em cristais de quartzo. A) Conjunto de cristais de arsenoflorencita-(La). B) Inclusão anelar constituída de óxido de manganês e bário.

A quantificação química dos elementos foi feita através da análise com a microsonda eletrônica. A média dos resultados está na tabela 1 e confirma a presença de Al, P, As e La como elementos maiores. Em diagrama ternário do supergrupo das alunitas foram plotados os resultados analisados. A predominância de íons fosfato ( $\text{PO}_4$ )<sup>3-</sup> ou arseniato ( $\text{AsO}_4$ )<sup>3-</sup>, quando elementos terras raras ocupam o sítio de principal cátion, permite a classificação de tais fases nos grupos florencita ou arsenoflorencita (Back, 2018 e Jambor, 1999). O mineral analisado se caracterizou como uma solução sólida entre a florencita-(La) e arsenoflorencita-(La).

Tabela 1. Média dos resultados analíticos da microsonda eletrônica.

Óxido (%)	Média	Min.	Max.
SiO <sub>2</sub> (%)	0,18	0,06	0,33
SO <sub>3</sub> (%)	0,31	0,08	0,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	15,80	12,47	18,61
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	15,61	12,22	19,61
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	28,51	27,58	30,59
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	24,44	23,08	25,73
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,22	0,13	0,30
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	1,35	1,05	1,65
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	2,48	1,98	2,81
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,02	n.d	0,15
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	n.d.	<l.d.	n.d.
CaO (%)	0,26	0,18	0,37
SrO (%)	0,24	<l.d	0,37
H <sub>2</sub> O <sub>calc</sub> (%)	9,89	9,80	10,04
<b>Total</b>	<b>99,22</b>	<b>98,59</b>	<b>100,02</b>
<b>ΣETR</b>	<b>28,51</b>	<b>27,16</b>	<b>30,51</b>

\*n.d = Não determinado

<l.d. = abaixo do limite de detecção

## 5. Conclusão

A presença de inclusões arsenoflorencita-(La) foi confirmada por microscopia eletrônica de varredura e microanálise por espectrometria de energia dispersiva (MEV-EDS), enquanto os dados de composição por microanálise por sonda eletrônica (EPMA) revelaram a solução sólida associada à substituição entre  $(\text{PO}_4)_3^-$  e  $(\text{AsO}_4)_3^-$ . Espectrometria Raman foi fundamental para indicação da fase hidratada do material.

A técnica MEV-EDS se mostrou eficiente para detectar a presença de óxido de manganês e bário em inclusões aciculares não totalmente preenchidas no quartzo. Estudos adicionais para a caracterização da fase ainda se fazem necessários. Entretanto, a apresentação de um quadro de inclusões muito semelhantes e de mesmo hábito, indica mesma origem para ambos os cristais analisados. É relevante ressaltar que as inclusões cilíndricas e anelares são pouco usuais em minerais e embora vazias nos cristais de euclásio, confirmam esta correlação genética. Sugerem-se duas possibilidades para o óxido de manganês não ter sido identificado no euclásio. Uma delas é de que o manganês presente tenha sido incorporado à estrutura cristalina como elemento cromóforo, causando o tom inusitado de rosa-alaranjado. Outra possibilidade é de posterior dissolução destes óxidos por meio de percolação de outros fluidos. A estrutura cristalina do quartzo tende a se comportar de forma mais coesa, enquanto os planos de clivagem presentes no euclásio possam proporcionar fragilidades e se comportar como microdutos para eventual lixiviação.

Pode-se concluir ainda que a geração destes cristais ocorreu em ambiente geológicos hidrotermal de característica oxidante, abundante em manganês e com presença de elementos terras raras leves, principalmente lantânio. A presença do mineral do grupo das alunitas quase sem sulfetos evidenciam pH de neutro a ácido. Com o avanço tecnológico, as metodologias analíticas estão cada vez mais assertivas para indicar a origem das pedras preciosas, no entanto, é necessário o desenvolvimento de pesquisas e banco de dados que embasem este conhecimento. Desta forma o presente trabalho visa contribuir junto ao laboratório de pesquisas gemológicas-LAPEGE, neste desenvolvimento.

## 6. Agradecimentos

Agradeço ao MCTI e CNPq pelo fomento à capacitação técnica, científica e de inovação das unidades de pesquisas. Também agradeço ao CETEM pela infraestrutura disponibilizada para esta pesquisa, em especial a do Laboratório de Pesquisas Gemológicas – LAPEGE e Laboratório Multiusuário de Caracterização Tecnológica - LMCT.

## 7. Referências Bibliográficas

BACK, M. 2018. **Fleischer's Glossary of Mineral Species**, Tucson AZ: Mineralogical Record Inc. (12 ed.). p. 434.

FROST, R.L., XI, Y., SCHOLZ, R., TAZAVA, T. (2013) Spectroscopic characterization of the phosphate mineral florencite-La –  $\text{LaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_6$ , a potential tool in the REE mineral prospection. *Journal of Molecular Structure*, 1037: 148-153.

GILLES-GUÉRY, L., QUEIROZ, L. A. V. Q., SCHNELLRATH, J., WILLIAMS, B., WILLIAMS, C., BARBOSA, T.C., LAURS, B. M., GALOISE, L. & CALAS, G. 2022. Pink Orange Euclase from Bahia, Brazil. **The Journal of Gemmology** 38(1), 44-62.

GROAT, L.A., GIULIANI, G., STONE-SUNDBERG, J., SUN, Z., RENFRO, N. D., PALKE, A.C. 2019. **Gems & Gemology**, Vol. 55, No. 4, pp. 512-535.

HAÜY, R. J., 1792. **De l'Euclase — Observations sur la Physique, sur l'Histoire Naturelle et sur les Arts** 41: 155—156. Disponível em: <[https://rruff.info/rruff\\_1.0/uploads/OSLP41\\_155.pdf](https://rruff.info/rruff_1.0/uploads/OSLP41_155.pdf)> Acesso em: novembro de 2023.

JAMBOR, J.L. (1999) Nomenclature of the alunite supergroup. *Can.Mineral.*, 37: 1323-1341.

JANECZEK, J., EWING, R.C. (1996) Florencite-(La) with fisiogenic REEs from a natural fission reactor at Bangombe, Gabon. **Am. Mineral.**, 81: 1263-1269.

LAFUENTE, B., DOWNS, R. T., YANG, H., STONE, N. The power of databases: **the RRUFF project**. In: Highlights in Mineralogical Crystallography, T Armbruster and R M Danisi, eds. Berlin, Germany, W. De Gruyter, pp 1-30. 2015 disponível em ( <https://rruff.info/>).

QUEIROZ, L.A.V.; SCHNELLRATH, J. 2022. Aplicação de técnicas analíticas não destrutivas na caracterização de pedras preciosas: estudo de caso do euclásio rosa-alaranjado da Bahia. **CETEM/MCT. Jornada PCI**. Disponível em <<http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/2675/1/Luiza%20Almeida%20Villar%20de%20Queiroz.pdf>> . Acesso em 11/11/2023

SHORTELL, Paul; IRWIN, Emma. Governing the gemstone sector: Lessons from global experience. **Natural Resource Governance Institute**. UK Department of International Development and Australian Department of Foreign Affairs and Trade, 2017.