

# UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza Instituto de Geociências Departamento de Geologia

Trabalho De Conclusão De Curso (IGL-U08)

# CARACTERIZAÇÃO DE ÁGUA MARINHA: UMA NOVA OCORRÈNCIA NO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

# RHENAN GONÇALVES BRAUN D' AZEVÊDO

Orientador: Prof. Dr. Júlio Cezar Mendes (Instituto de Geociências UFRJ) Co-orientador: Dr. Jurgen Schnellrath (Laboratório de Pesquisas Gemológicas – CETEM)

# JULHO, 2021

**RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL** 

# UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza Instituto de Geociências Departamento de Geologia

# FICHA DE APROVAÇÃO

# Trabalho De Conclusão De Curso (IGL-U08)

# CARACTERIZAÇÃO DE ÁGUA MARINHA: UMA NOVA OCORRÊNCIA NO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

# RHENAN GONÇALVES BRAUN D' AZEVÊDO

**APROVADO POR:** 

Dr. Júlio Cezar Mendes

Dr. Jurgen Schnellrath

Dr. Silvia Regina de Medeiros

M Sc. Luiza Almeida Villar de Queiroz

# FICHA CATALOGRÁFICA

D'AZEVÊDO, Rhenan Gonçalve	s Braun			
CARACTERIZAÇÃO DE ÁGU ESTADO DO RIO DE JANEIRO	A MARINHA	UMA N	IOVA OCORRÊ	NCIA NO
XI, 47p., 29,7 cm (Instituto de G Monografia de Graduação, 2021)	eociências –	Departam	ento de Geologi	a – UFRJ,
Monografia: Universidade Federa	l do Rio de Ja	neiro, Dep	artamento de Ge	ologia.
1 – Berilo				
2 – Agua Marinha				
3 – Pegmatito 4 – Terreno Oriental				
5 – Gemologia				
I – IGEO/UFRJ	П	_	Título	(série)

#### Resumo

D'Azevedo, R. G. B. 2021. *Caracterização de Água Marinha: Uma Nova Ocorrência no Estado do Rio de Janeiro*. Trabalho de Conclusão de Curso, Departamento de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 47p.

Apesar de raras as ocorrências no estado do Rio de Janeiro, foi descoberta no município de Magé - RJ uma ocorrência de berilo, de variedade gemológica água marinha, associada a veios pegmatíticos.

O primeiro exemplar analisado no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) estava em forma bruta, apresentava uma cor azul intensa e possuía uma quantidade moderada de fissuras. A fim de caracterizar essa nova ocorrência, 22 gemas lapidadas foram cedidas pelo proprietário da mineração ao Laboratório de Pesquisas Gemológicas (LAPEGE) pertencente ao CETEM.

Etapas de campo foram realizadas no local, tendo como principal propósito o acompanhamento dos avanços da lavra e consequentes aparições de águas marinhas.

Concomitantes às etapas de campo, a caracterização das gemas em laboratório envolveu medidas de peso e densidade, índices de refração, análises por espectroscopia Raman, espectrofotometria UV-VIS-NIR e micro-fluorescência de raios-X. Os resultados comprovaram que as gemas são berilos azuis, variedade gemológica água marinha.

A causa de cor desse material pode ser dividida em dois principais contribuintes:  $Fe^{2+}$  em sítio octaédrico e em canais estruturais e  $Fe^{3+}$ , associado ou não a transferência de carga com  $Fe^{2+}$ .

#### AGRADECIMENTOS

Agradeço a esta universidade por ser um espaço que privilegia o conhecimento, a ciência e a inovação.

Deixo também um grande agradecimento aos meus professores, pelos ensinamentos que me permitiram melhorar o meu conhecimento e minha formação como profissional. Em especial Jurgen Schnellrath e Júlio Cezar Mendes, sem eles esta monografia não teria sido possível.

Aos meus pais, eu devo a vida e todas as oportunidades que nela tive, e espero um dia poder lhes retribuir. Nunca pouparam esforços para me dar a melhor educação e as melhores oportunidades profissionais, sou eternamente grato.

Aos meus familiares, por todo o apoio e ajuda.

Aos meus colegas de curso, com quem convivi intensamente durante esses anos, em especial Estevão Cruzick, Carolina Santiago, Bruna Rabello, Victor Menezes e Thaís Cidade.

E um agradecimento final a todos os colegas de profissão, que não deixaram que eu desistisse, me mostraram a importância e me incentivaram a continuar. Ressalto Cristina Leite e novamente Jurgen Schnellrath.

# **ÍNDICE DE FIGURAS**

Figura 1 - Figura 1 - Localização da Faixa Ribeira no contexto da Província Mantiqueira. <u>Cobertura fanerozóica:</u> 1 - Bacia do Paraná. <u>Província Tocantins:</u> 2 - Faixa Brasília. <u>Província Mantiqueira:</u> 3 - Faixa Apiaí; 4 - Grupo Bambuí; 5 - Cinturão Mineiro; 6 - faixas Ribeira e Araçuaí. <u>Embasamento pré-1,7 Ga;</u> 7 - Maciço de Joinville. <u>Coberturas do Cráton</u> <u>do São Francisco.</u> Sv - Salvador; Rj - Rio de Janeiro; FI - Florianópolis; Ct - Curitiba; Sp -São Paulo. (Tupinambá et al., 2007).

4

Figura 2 - Mapa tectônico do setor central da Faixa Ribeira (Heilbron et al., 2004). 1- Riftes e coberturas cenozoicos; 2 - Rochas alcalinas do Cretáceo e Paleógeno; 3 - Nappes inferiores; 4 - Nappes superiores; 5 - Embasamento do CSF e Domínio Autóctone; 6 - Supergrupo São Francisco; 7 - Metassedimentos do Domínio Autóctone; 8 - Domínio Andrelândia; 9 - Domínio Juiz de Fora; 10 - Klippe Paraíba do Sul; 11 - Terreno Oriental; 12 - Granitoides do Arco Magmático Rio Negro; 13 - Terreno Cabo Frio; 14 - Terrenos São Roque e Açungui; 15 - Terreno Embu.

Figura 3 – Geologia de parte do Domínio Costeiro englobando a região da Serra dos órgãos (Tupinambá, 1999). 7

Figura 4 – Mapa geológico do estado do Rio de Janeiro com ênfase para a área de ocorrência do granito Suruí (CPRM, 2001).

Figura 5 – Textura megaporfirítica do granito Suruí.

Figura 6 - Representação esquemática da estrutura do berilo em projeção basal (Wood & Nassau, 1968).

Figura 7 - Vista do eixo *b* da estrutura do Berilo.

13

9

Figura 8 - Variação de tonalidade de água marinha de 8,03, 12,81, 4,75 e 5,67 cts, tons maisesverdeados à esquerda e azuis mais intensos à direita (Coleção pessoal).14

Figura 9 - Exemplos de água marinha com inclusões, 3.92 cts, à esquerda, e sem inclusões, 5.67 cts, à direita (Coleção pessoal). 15

Figura 10 - Comportamento da luz em gemas profundas (à esquerda), com lapidação ideal (no centro), e com uma lapidação rasa (à direita).

Figura 11 - Exemplos de lapidação desproporcional, 4.34 cts, à esquerda, e lapidação ótima, 1.92 cts, à direita (Coleção pessoal). 17

Figura 12 - Modelo de eixos cristalográficos da água marinha (Fonte: www.smorf.nl). 17

Figura 13 - Água marinha pesando 2320 cts, analisada no LAPEGE.

18

Figura 14 - Maior cristal de água marinha gemológica encontrado com 52,1 cm de<br/>comprimento por 52,3 cm de diâmetro (Fonte:<br/>https://condutaproducoes.wixsite.com/aguamarinha).19

Figura 15 - Rainha Elizabeth II utilizando conjunto de água marinha, presente dado pelo governo brasileiro (Foto: Dominic Lipinski). 20

Figura 16 - Exemplos de água marinha esverdeada, 8,03 cts, topázio azul, 2,69 cts, e água marinha azul, 1,92 cts, evidenciando grande semelhança entre a água marinha e o topázio (Coleção pessoal). 21

Figura 17 – Visita técnica. (A) observação dos cristais de berilo in situ; (B) cristais de berilo in situ. 23

Figura 18 – Aspecto de campo. (A) pegmatito de coloração branca em contato com granito Suruí; (B) mega cristal de berilo azul em matriz quartzosa; (C) mega cristais de berilo azul em porção saprolítica do pegmatito (feldspato alterado para caulim); (D) cristais de berilo azul em matriz quartzo - feldspatica. 24

Figura 19 – Lote com as 22 gemas cedidas pela mina para o presente estudo.	25
Figura 20 – (A) pesagem; (B) paquímetro.	25
Figura 21 – Espectro Raman do berilo (ID: X050030), segundo RRuff (2020).	27
Figura 22 – Espectrômetro Raman portátil.	28
Figura 23 - Espectrômetro portátil GemRam - Raman Gemstone Identification System, B&W Tek.	da 28
Figura 24 – Espectrômetro UV – VIS – NIR.	30
Figura 25 - Espectrômetro portátil da marca BWTEK, modelo Glacier X.	30
Figura 26 - Microfluorescência de raios – X.	32

Figura 27 – Exemplos de cristais de berilo azul extraídos. (A) produção inicial de berilos, cristais pequenos, muito fissurados e de coloração mais clara; (B) cristais da segunda fase de produção, tamanho até 30 cm de comprimento e com coloração azul mais escura; (C) fragmentos lapidáveis retirados durante a segunda fase de produção; (D) fragmento de 8,22 g de boa pureza e cor.

Figura 28 - Espectros Raman (laser vermelho) das 22 amostras de água-marinha lapidadas. 37

Figura 29 - Espectros Raman (laser verde) das 22 amostras de água-marinha lapidadas, com destaque para a banda 3606 cm<sup>-1</sup> característicade presença de OH<sup>-</sup> segundo Łodzinski et al. (2005).

Figura 30 - Espectros VIS-NIR das 22 gemas de água-marinha lapidadas. 39

Figura 31 - Gráfico de correlação entre a coloração da amostra (eixo x), e o teor de  $Fe_2O_3$  (eixo y).

40

# ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Principais produtos produzidos e vendidos no estado do Rio de Janeiro (O setorem grandes números – IBGM, 2015).2

Tabela 2 – Principais características das subclasses dos corpos pegmatíticos segundo Černý & Ercit (2005). 11

Tabela 3 – Peso (ct) das 22 pedras lapidadas.

Tabela 4 – Valores de índice de refração (n<sup>u</sup> e n<sup> $\epsilon$ </sup>) e densidade das 22 pedras lapidadas estudadas no presente trabalho. 35

Tabela 5 – Composição química obtida por micro-EDXRF para as 22 pedras lapidadas. (\*) - valor teórico estabelecido pelo webmineral para o berilo, (-) – elemento não encontrado na composição da gema. 41

26

# Sumário

FICHA DE APROVAÇÃO	ii
FICHA CATALOGRÁFICA	iii
RESUMO	iv
AGRADECIMENTOS	v
ÍNDICE DE FIGURAS	vi
ÍNDICE DE TABELAS	ix
SUMÁRIO	х
	1
	3
	З 4
3.1 - Faixa Ribeira	- 4
3.2 - Terreno Oriental	6
3 3 – Granito Suruí	7
	, 9
4 1 – Classificação de permatitos	10
5. BERILO, VARIEDADE GEMOLÓGICA ÁGUA MARINHA	10
5.1 – Importantes Aspectos Para Valorização	14
5.1.1 – Cor e causa	14
5.1.2 – Pureza	15
5.1.3 – Lapidação	16
5.1.4 – Peso	18
5.2 – Países Produtores	19
5.3 – Mercado	20
6. MATERIAIS E MÉTODOS	22
6.1 – Etapa pré-campo	22
6.2 – Etapa de campo	22
6.3 – Etapa de escritório	24
6.3.1 – Índice de refração	26
6.3.2 – Densidade	26
6.3.3 – Espectroscopia Raman	27
6.3.4 – Espectroscopia VIS-NIR	29
	х

6.3.5 - Microfluorescência de raios - X por dispersão de energia (micro-	EDXRF)
	31
7 – RESULTADOS E DISCUÇÕES	32
7.1 – Aspectos gerais e de campo	32
7.2 – Caracterização gemológica	33
7.2.1 – Índice de refração e densidade	33
7.2.2 - Espectroscopia Raman	35
7.2.3– Espectofotômetro VIS-NIR	37
7.2.4– Micro-fluorescência de raios-X (micro-EDXRF)	39
8 – CONCLUSÕES	42
9 – REFERÊNCIAS	44

### 1. INTRODUÇÃO

A ocorrência de berilo gemológico é tipicamente associada a rochas graníticas de granulação muito grossa e enriquecida em elementos incompatíveis (B, Be, Li, Nb, Ta, Sn, elementos terras raras entre outros) denominadas pegmatitos. Essas rochas são essencialmente constituídas por cristais centimétricos a métricos de quartzo, feldspato e mica (Bezerra & Nesi, 2005; London, 2008).

O Brasil é o líder mundial na produção de berilo gemológico, sendo as variedades água marinha e esmeralda as que possuem maior destaque no comércio. A maior parte das águas marinhas descritas no Brasil estão associadas a depósitos pegmatíticos (Bezerra & Nesi, 2005), sendo os mais relevantes situados nos estados de Minas Gerais, Bahia, Espírito Santo (Província Pegmatítica Oriental) e Rio Grande do Norte (Província Pegmatítica Borborema).

A produção gemológica brasileira atende não somente o mercado nacional, mas possui expressivo volume destinado ao mercado exterior. Os números relacionados à exportação legal do ano de 2015 (último dado acessível) foram de aproximadamente 174 milhões de dólares em gemas brutas e lapidadas de todas as variedades (IBGM, 2015). Estes números, porém, não refletem a totalidade das exportações e são provavelmente subestimados, haja vista que grande parte das gemas brasileiras são ilegalmente comercializadas.

Apesar da intensa comercialização de gemas brutas e lapidadas no estado do Rio de Janeiro, como disposto na tabela 1 (IBGM, 2015), o estado não possui representatividade nenhuma na produção dessas gemas.

No ano de 2017 foram encontrados no município de Magé, durante o curso de trabalho em uma mineração de areia, cristais azuis, posteriormente identificados como berilos pelo Laboratório de Pesquisas Gemológicas (LAPEGE) do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). O primeiro cristal bruto encaminhado ao CETEM para análises apresentava um alto teor de ferro (1,5% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), e uma cor azul intensa. Diante disso, o pesquisador Dr. Jurgen Schnellrath orientou que buscassem pela origem desses cristais de berilo em uma porção topograficamente superior do terreno. O pegmatito in situ foi encontrado e estudado em diversas visitas técnicas. Com o avanço da cava foram encontrados mais exemplares de berilo azul com tamanhos de até 30 centímetros de comprimento e qualidades diversas de cor, porém em todos os casos os cristais se apresentavam fortemente fissurados.

1

O presente trabalho traz análises variadas de cristais de berilo retirados dessa ocorrência e aponta para a possibilidade, mesmo que remota, de produção de Água Marinha no estado do Rio de Janeiro.

Rio de Janeiro	(em US\$ mil)							
Principais Itens	2014	2015	Variação					
Pedras em Bruto	6.512	4.558	-30%					
Pedras Lapidadas	4.262	4.307	1%					
Obras e Artefatos de Pedras	2.697	1.613	-40%					
Prata em Barra, Fios, etc	0	0	0%					
Ouro em Barras, Fios e Chapas	80	24	-70%					
Produtos de Metais Preciosos p/ indústria	1	0	-100%					
Joalheria / Ourivesaria Metais Preciosos	56.701	39.885	-30%					
Folheados de Metais Preciosos	302	364	21%					
Outros Residuos e Desperdicios de Metais	145	56	-61%					
Bijuterias de Metais Comuns	655	592	-10%					
Paládio em formas brutas em pó	0	0	0%					
Outros Produtos	2.503	7.439	197%					
SUBTOTAL	73.858	58.838	-20%					

Tabela 1 - Principais produtos comercializados no estado do Rio de Janeiro (IBGM, 2015)

### 2. OBJETIVOS

Em função da raridade de veios pegmatíticos mineralizados em berilo azul no Rio de Janeiro e pelo fato deste estado não apresentar até o momento nenhuma mineração com potencial gemológico, qualquer nova ocorrência desperta o interesse acadêmico.

O presente trabalho tem como objetivo apresentar a caracterização gemológica de uma nova ocorrência brasileira de Água Marinha (variação gemológica do berilo), descoberta recentemente no estado do Rio de Janeiro. Com a finalidade de documentar, classificar a qualidade dessa nova ocorrência e servir como banco de dados para futuras análises e comparações.

### 3. CONTEXTO GEOLÓGICO

A ocorrência das águas marinhas está relacionada a um corpo pegmatítico situado na borda do granito Suruí localizado a nordeste da Baía de Guanabara, no estado do Rio de Janeiro. Esse corpo encontra-se associado à evolução geológica do terreno Oriental, inserido no contexto evolutivo da Faixa Ribeira (Machado & Endo, 1993; Figueiredo & Campos Neto, 1993; Valeriano *et al.*, 2012).

### 3.1 – Faixa Ribeira

A Faixa Ribeira faz parte de um sistema orogênico que se estende por 1400 km ao longo da costa sudeste do Brasil, tendo se desenvolvido em vários episódios de convergência da Orogenia Brasiliana-Pan Africana durante o Neoproterozóico– Cambriano, com últimos estágios no Ordoviciano Inferior. Está inserida na Província Mantiqueira, sendo limitada ao norte pela Faixa Araçuaí, a noroeste pela porção meridional do Cráton São Francisco, a Sudoeste pela Faixa Brasília e a sul pelo Cráton de Luiz Alves (figura 1) (Heilbron *et al.*, 2004).



Figura 1 - Localização da Faixa Ribeira no contexto da Província Mantiqueira. <u>Cobertura fanerozóica:</u> 1 - Bacia do Paraná. <u>Província Tocantins:</u> 2 - Faixa Brasília. <u>Província Mantiqueira:</u> 3 - Faixa Apiaí; 4 - Grupo Bambuí; 5 - Cinturão Mineiro; 6 - faixas Ribeira e Araçuaí. <u>Embasamento pré-1,7 Ga:</u> 7 - Maciço de Joinville. <u>Coberturas do Cráton do São Francisco.</u> Sv - Salvador; Rj - Rio de Janeiro; FI - Florianópolis; Ct - Curitiba; Sp - São Paulo. (Tupinambá et al., 2007).

A compartimentação da Faixa Ribeira compreende quatro terrenos tectonoestratigráficos, sendo eles: a noroeste o terreno Ocidental, representado pela margem do cráton São Francisco retrabalhada; o terreno Oriental, compreendendo um complexo de arcos; o *klippe* Paraíba do Sul; e, finalmente, o terreno Cabo Frio (figura 2) (Heilbron & Machado, 2003). Acredita-se que os três primeiros terrenos foram amalgamados entre 605 e 570 Ma. Já o terreno Cabo Frio foi amalgamado entre 530 e 510 Ma, ao final do ciclo orogênico do *Gondwana*. Os limites entre os terrenos são marcados por zonas de cisalhamento dúcteis, em geral de alto ângulo e paralelas à estruturação regional. Os terrenos Ocidental e Oriental são interpretados como correspondentes à paleo placa inferior e superior, respectivamente, e o terreno (paleo placa) Cabo Frio teria colidido devido ao fechamento do *back-arc* por trás do terreno Oriental (Machado, 1997; Valeriano *et al.*, 2012).



Figura 2 - Mapa tectônico do setor central da Faixa Ribeira (Heilbron *et al.*, 2004). 1- Riftes e coberturas cenozoicos; 2 - Rochas alcalinas do Cretáceo e Paleógeno; 3 - Nappes inferiores; 4 - Nappes superiores; 5 - Embasamento do CSF e Domínio Autóctone; 6 - Supergrupo São Francisco; 7 - Metassedimentos do Domínio Autóctone; 8 - Domínio Andrelândia; 9 - Domínio Juiz de Fora; 10 - Klippe Paraíba do Sul; 11 - Terreno Oriental; 12 - Granitoides do Arco Magmático Rio Negro; 13 - Terreno Cabo Frio; 14 - Terrenos São Roque e Açungui; 15 - Terreno Embu.

#### 3.2 - Terreno Oriental

A região Serrana do estado do Rio de Janeiro está inserida no Terreno Oriental da Faixa Ribeira, sendo constituída por gnaisses intercalados com mármores, quartzitos e calcissilicáticas, anfibolitos em fácies granulito e granitóides foliados ou não. Este terreno é subdividido em três domínios, sendo eles: Domínio Cambuci, Domínio Costeiro e *Klippe* Italva (Tupinambá *et al.*, 2007).

As rochas do domínio Cambuci são interpretadas como bacia de ante-arco, sendo compostas por granada-biotita gnaisses com lentes de mármore e calcissilicáticas. A *Klippe* Italva compreende uma sucessão metassedimentar de baixo grau interpretada como margem passiva ou bacia de retroarco. Acredita-se que sua deposição tenha se dado há 840 Ma (Tupinambá *et al.*, 2007).

O domínio Costeiro compreende duas associações metassedimentares intrudidas pelo arco Rio Negro e várias gerações de granitoides pós-colisionais (Figura 3). Suas rochas metassedimentares compreendem gnaisses bandados com lentes de quartzitos e calcissilicáticas (Pires & Heilbron, 1989; Heilbron & Machado, 2003). Segundo Valladares *et al.* (1999), parte dos sedimentos foram derivados de fontes paleoproterozóicas com idades de 2,0 Ga.

O arco Rio Negro é constituído por ortognaisses migmatíticos de composição tonalítica a granítica (Tupinambá *et al.*, 2012). Tupinambá *et al.* (2000) e Heilbron & Machado (2003) interpretam o início de sua evolução em 790 Ma. Em relação aos granitóides tardi a pós colisionais, os principais tipos de rochas descritas são granodioritos foliados ricos em granada e biotita, granitos porfiríticos com cristais de feldspato centimétricos e leucogranitos. O maior desses corpos porfiríticos é denominado gnaisse facoidal e a maior intrusão de granodioritos foliados ricos em granada e biotita corresponde ao batólito Serra dos Órgãos (figura 3).



Figura 3 – Geologia de parte do Domínio Costeiro englobando a região da Serra dos órgãos (Tupinambá, 1999).

### 3.3 – Granito Suruí

O granito Suruí aflora a oeste da cidade de Magé (figura 4) e na porção noroeste da folha Baía de Guanabara, no sopé da Serra dos Órgãos. Ocorre sob forma de um pluton elíptico de aproximadamente 15 km por 10 km (Heilbron *et al.*, 2016). Este corpo faz parte da suíte Suruí, que engloba granitos formados no estágio tardi-colisional do terreno Oriental. Sua exposição ocorre sob a forma de matacões arredondados, material este extraído por diversas pedreiras ativas (Valeriano *et al.*, 2012).



Figura 4– Mapa geológico do estado do Rio de Janeiro com ênfase para a área de ocorrência do granito Suruí (CPRM, 2001).

Petrograficamente apresenta textura megaporfirítica, com cristais de microclínio euédricos a subédricos de até 4 cm, além de quartzo, plagioclásio, biotita, apatita, zircão e opacos (figura 5) (Valeriano *et al.*, 2012; Heilbron *et al.*, 2016). Pode apresentar, localmente, estrutura difusa, com disposição desordenada dos megacristais, mas geralmente ocorre com leve ou forte foliação definida pelo achatamento dos megacristais de feldspato (Zorita & Penha, 1980). A foliação penetrativa é dada principalmente por fluxo magmático, visto que não se observa

deformação nos megacristais de K-feldspato. O granito Suruí encontra-se cortado por diversos diques e veios pegmatíticos, associados ao granito Andorinha, que possui cor rósea, textura fina e equigranular (Valeriano *et al.*, 2012).



Figura 5 – Textura megaporfirítica do granito Suruí.

Valeriano *et al.* (2012) obtiveram idades U-Pb para as rochas da suíte Suruí e seus pegmatitos intrusivos, sendo estas  $511,2 \pm 6,9$  Ma e  $497,7 \pm 9,2$  Ma, respectivamente. Sendo assim, os corpos pegmatíticos datados são geneticamente associados ao granito Andorinha (Suíte Nova Friburgo), segundo os autores.

#### **4 PEGMATITOS**

No geral, a mineralogia principal dos corpos pegmatíticos é constituída por quartzo, feldspatos e micas podendo ser homogêneos ou zonados, sendo que nem todos os pegmatitos apresentam composição granítica "stricto sensu". Segundo Landes (1933a, 1933b) e London (2008) esses corpos podem ser subdivididos em simples, quando apresentam mineralogia restrita, e em complexos, quando exibem minerais acessórios representados por lepidolita, espodumênio, berilo, turmalina, topázio, columbita, tantalita, cassiterita, apatita, zircão, monazita, xenotímio, entre outros.

Podem apresentar-se como diques e soleiras, com ocorrências relacionadas ao forte fracionamento magmático e/ou atividade hidrotermal tardi-magmática, enriquecidos em elementos traços em relação ao granito parental. Se distinguem dos demais corpos ígneos por sua granulação muito grossa, podendo conter ou não textura gráfica, ou de crescimento direcional (London, 2005, 2008).

Atualmente dois modelos são amplamente aceitos para formação de pegmatitos: (1) proposto por Cameron *et al.* (1949), o qual relaciona a evolução química dos pegmatitos ao processo de cristalização fracionada de forma concêntrica, onde os elementos raros e voláteis são residuais e se cristalizam por último em um processo que ocorre das bordas para o centro do corpo; (2) sugerido por Jahns & Burnham (1969) onde ocorreria uma interação entre o fundido silicático, fonte composicional do corpo pegmatítico, e o fluído aquoso, originando as texturas de zoneamento mineralógico a partir de uma remobilização de elementos.

#### 4.1 – Classificação de pegmatitos

O sistema de classificação mais utilizado atualmente é o revisado por Cerný & Ercit (2005) baseado no trabalho de Ginsburg (1984) onde é proposto um esquema com cinco classes de pegmatitos baseadas na mineralogia e texturas relacionadas à profundidade de colocação dos corpos: abissal, muscovita, muscovita elementos raros, elementos raros e miarolítica (tabela 2).

As classes foram subdivididas em subclasses, de acordo com as diferentes assinaturas geoquímicas de elementos menores, que por sua vez são segmentadas e dão origem a tipos e subtipos, levando-se em consideração as diferentes assembléias mineralógicas. Contudo, Cerný & Ercit (2005) propuseram ainda uma segunda classificação de famílias petrogenéticas, NYF (Nb, Y e F), LCT (Li, Cs e Ta) e mista. Esta classificação é aplicada a pegmatitos das classes elementos raros e miarolítica, relacionada à proveniência dos pegmatitos graníticos e suas possíveis fontes plutônicas.

A família LCT apresenta enriquecimento nos elementos lítio, césio e tântalo, sendo relacionada a fontes graníticas do tipo sedimentar (S), ígnea (I) ou mista, comumente enriquecida em álcalis, Be, B, P, Sn e com baixas razões Nb/Ta. De acordo com os autores, os principais processos que dão origem a pegmatitos dessa família estão relacionados à fusão de rochas metassedimentares ou metavulcânicas não depletadas da crosta superior e à anatexia parcial de rochas metaígneas do embasamento.

Classes	Subclasses	Elementos menores típicos	Ambiente metamórfico	Relação com granito
	AB-ETR pesados	ETR, Y, Nb, Zr, U, Ti	Anfibolito superior até	Nenhuma. Segregações
Abissal	AB-ETR leves	ETR leves, U, Th, Ti	granulito, ~4 a 9 kbar,	de
	AB-U	U, Th, Zr, ETR leves	~700 a 800°C	leucossoma
	AB-BBe	B, Be		anatético
Muscovita		Sem mineralização em elementos raros	Alta P, fácies anfibolito, 5 a 8 kbar, ~650 a 580ºC	Nenhum (corpos anatéticos). Margem ou exterior
Muscovita	MSER-ETR	Be, Y, ETR, Ti, U, Th, Nb-Ta	Moderada a alta P, fácies anfibolito (cianita-	Inferior à
raros	MSER-Li	Li, Be, Nb	sillimanita), 3 a 7 kbar, ~650 a 520ºC	exterior
Elementos	ER-ETR	Be, Y, ETR, U, Th, Nb>Ta, F	Variável, eventos regionais raros e tardios afetando as rochas hospedeiras	Inferior ou margem
raros	ER-Li	Li, Rb, Cs, Be, Ga, Sn, Hf, Nb-Ta, B, P, F	Baixa P, fácies anfibolito (andaluzita-sillimanita) até xisto verde alto, 2 a 4 kbar, ~650 a 450°C	Exterior
Miarolítica	MI-ETR	Y, ETR, Ti, U, Th, Zr, Nb, F	Muito baixa P, posterior a eventos metamórficos que afetam as rochas hospedeiras	Inferior ou margem
	MI-Li	Li, Be, B, F, Ta>Nb	Fácies anfibolito baixa P até xisto verde, 3 a 1,5 kbar, 500 a 400ºC	Margem ou exterior

Tabela 2 - Principais características das subclasses dos corpos pegmatíticos segundo Černý & Ercit (2005).

A família NYF apresenta enriquecimento nos elementos nióbio, ítrio e flúor, bem como em elementos terras raras pesados, Ti, U, Th, Y, Sc, Zr, além de alta razão de Nb/Ta. A origem de sua fonte ainda é muito discutida, e, com isso, cinco Ohipóteses são sugeridas: diferenciação de magmas basálticos do manto; fusão de rochas da crosta intermediária ou inferior depletadas em LCT; fusão de rochas ígneas juvenis não depletadas em ambiente orogênico; fusão de crosta intermediária ou inferior depletada combinada à fusão de rochas ígneas juvenis em ambiente orogênico; e fusão de crosta silicática enriquecida em NYF por influência de fluidos mantélicos.

Por fim, a família mista apresenta características combinadas das famílias LCT e NYF, podendo comportar minerais como fosfatos de ETR, allanita, euxenita, lepidolita e elbaita (Smeds 1990, Novák*et al.,* 1999, Ercit 2005, Cerný&Ercit 2005).

# 5. BERILO, VARIEDADE GEMOLÓGICA ÁGUA MARINHA

Berilo é um mineral pertencente ao grupo de mesmo nome, da classe dos silicatos, e subclasse dos ciclossilicatos. Apresenta estrutura hexagonal, dureza 7,5 a 8,0 na escala de Mohs, densidade de aproximadamente 2,72 g/cm<sup>3</sup> e pode ser definido pela fórmula geral Be<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(SiO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>. O sítio dominado pelo Al<sup>3+</sup> encontra-se em coordenação octaédrica, enquanto os sítios dominados por Si<sup>4+</sup> e Be<sup>2+</sup> encontram-se em coordenação tetraédrica (figura 6). Exibe canais estruturais na direção do eixo *c* de crescimento do cristal (figura 7), que podem ser preenchidos por álcalis, CO<sub>2</sub> e/ou H<sub>2</sub>O (Ginsburg, 1955; Wood & Nassau, 1968; Aines & Rossman, 1984).



Figura 6 - Representação esquemática da estrutura do berilo em projeção basal (Wood & Nassau, 1968).



Figura 7 – Vista do eixo *b* da estrutura do Berilo.

O berilo é um mineral alocromático, ou seja, quando não apresenta impurezas em sua composição, ele ocorre de forma incolor. O principal mecanismo que controla as variabilidades gemológicas deste mineral está relacionado à presença de impurezas, que seletivamente absorvem determinados comprimentos de onda constituintes da faixa de luz visível, gerando cor. A água marinha é a variedade gemológica do berilo cuja cor varia de azul a azul esverdeado e tem como causa a presença de Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> (Branco, 2008).

#### 5.1 – Importantes Aspectos Para Valoração

#### 5.1.1 – Coloração

A gama de cores da água marinha abrange diferentes tonalidades de azul, normalmente esverdeadas, com níveis de saturação variados. O azul escuro com saturação intensa é a cor mais rara e geralmente mais valorizada no mercado internacional (figura 8).



Figura 8 - Variação de tonalidade de água marinha de 8,03, 12,81, 4,75 e 5,67 cts, tons mais esverdeados à esquerda e azuis mais intensos à direita (Coleção pessoal).

Normalmente os cristais de água marinha só atingem a intensidade de cor mais valorizada com tamanhos superiores a 5 quilates. Isso ocorre pois, quanto maior o tamanho da gema, maior é o caminho que a luz tem a percorrer dentro da mesma e, portanto, maior é a absorção seletiva de luz. Entretanto, águas marinhas provenientes de algumas minas africanas (Nigéria, Madagascar e Moçambique) são conhecidas por apresentarem uma saturação intensa de cor em gemas menores (GIA, *Colored Stones, Assigment* 22). No Brasil, algumas ocorrências específicas, como a Mina do Tatu no município de Santa Maria de Itabira, também são conhecidas pela intensidade de cor de suas pedras.

A coloração da água marinha ocorre devido à presença de íons bivalentes e trivalentes de ferro na sua estrutura cristalina e canais estruturais. Esses íons controlam tanto a tonalidade quanto a saturação da cor (Belakovskiy, 2005). Basicamente a tonalidade azul é relacionada ao íon de ferro com valência 2+ (Nassau, 1999), enquanto a verde é na realidade um resultado da interação entre essa coloração azul anteriormente descrita com a amarela, ocasionada por íons de ferro com valência 3+ na estrutura do Berilo.

A água marinha, em geral, é tratada termicamente (aquecida) para desestabilizar o Fe<sup>3+</sup> e reduzí-lo para Fe<sup>2+</sup>, evitando que o primeiro influencie na cor final da gema. O objetivo é eliminar a tonalidade amarela e enaltecer o tom azul mais valorizado pelo mercado. Segundo Isotani *et al.* (1987), o aquecimento da água marinha a uma temperatura de 600°C por 50 minutos é o suficiente para alcançar o máximo aproveitamento no tratamento. Esse tratamento nem sempre resulta em melhora para a gema, sendo necessário alguns cuidados ao escolher a gema que será tratada, vide capítulo abaixo sobre pureza.

### 5.1.2 – Pureza

Segundo a classificação internacional proposta pelo *Gemological Institute of America* (GIA), existem 3 diferentes tipos de gemas classificadas de acordo com a quantidade de inclusões normalmente encontradas. As gemas do Tipo I são gemas que raramente possuem inclusões a olho nu, as do Tipo II normalmente apresentam inclusões moderadas, e as do Tipo III frequentemente apresentam uma grande quantidade de inclusões vistas a olho nu.

A água marinha é classificada como gema do Tipo I, normalmente ocorrendo sem inclusões ou fraturas relevantes. Portanto, inclusões em uma água marinha podem afetar severamente o seu valor de mercado de forma negativa; gemas sem inclusões visíveis a olho nu atingem uma maior valorização (figura 9).



Figura 9 - Exemplos de água marinha com inclusões, 3.92 cts, à esquerda, e sem inclusões, 5.67 cts, à direita (Coleção pessoal).

Um dos cuidados salientados anteriormente para que a água marinha possa ser tratada termicamente para melhorar sua cor, é a quantidade e tipo de inclusões. Uma água marinha que possua muitas inclusões não deveria ser submetida a altas temperaturas, pois o risco de fraturamento é grande.

### 5.1.3 – Lapidação

As diferentes lapidações e seus formatos estão sujeitas a oscilações de valor de acordo com a oferta e demanda do mercado. Porém a simetria, proporções da lapidação, angulação correta de cada faceta e o polimento, são características inerentes que alteram o brilho e até mesmo a cor da gema, e impactam diretamente no seu valor final.

Uma lapidação sem as proporções ideais, com altura baixa, pode ocasionar na fuga da luz, e resultar em um aspecto sem brilho e sem cor, chamado de "janela" pelo mercado joalheiro. Já uma lapidação alta demais tem como resultado campos escuros na gema, prejudicando o visual, dificultando a montagem em uma joia e agregando peso desnecessário à gema (figura 10).





A maioria das gemas de água marinha encontradas atualmente no mercado possuem lapidações tradicionais, como a lapidação "esmeralda" (retangular) e oval abrilhantada. Essas lapidações tradicionalmente são mais valorizadas no mercado, conceito que vem mudando a cada dia com a constante valorização de lapidações modernas, visando um brilho mais acentuado e uma cor mais intensa (figura 11).



Figura 11 - Exemplos de lapidação desproporcional, 4.34 cts, à esquerda, e lapidação boa, 1.92 cts, à direita (Coleção pessoal). As duas possuem uma lapidação oval abrilhantada.

O berilo é um mineral pleocróico, apresentando em uma direção cristalográfica um forte azul e em outra nenhuma cor (figura 12). Portanto, a orientação de lapidação na água marinha afeta também outro aspecto de valoração, a cor. Coincidentemente e felizmente, essa direção cristalográfica com maior concentração de cor azul (ao longo do eixo *c*) é a mesma orientação de lapidação que normalmente retém a maior quantidade de peso à pedra.



Figura 12 - Modelo de eixos cristalográficos da água marinha (Fonte: www.smorf.nl).

### 5.1.4 – Peso

O peso em uma gema é tradicionalmente medido em quilates, geralmente representado pela sigla "ct", uma abreviação da palavra inglesa "carat". O quilate (ct) corresponde a quinta parte de um grama (1 ct = 1/5 g). Todavia, quando o mineral ainda se encontra no seu estado bruto (não lapidado) a medida correta a ser usada é o grama ou quilograma.

A água marinha pode ser encontrada em diversos tamanhos e pesos, desde poucos gramas até pesos superiores a 50 quilogramas. Gemas lapidadas com o peso superior a 50 quilates (figura 13) são raras, porém não tanto quanto a maioria das outras variedades gemológicas.



Figura 13 - Água marinha pesando 2320 cts, analisada no LAPEGE.

Em geral, o preço por quilate da água marinha aumenta gradativamente de acordo com o aumento do seu peso. Isso ocorre, pois, o tamanho e o peso são diretamente proporcionais à raridade da gema.

No setor joalheiro a demanda é majoritariamente de gemas com até 25 quilates (devido à dificuldade em usar gemas muito grandes e pesadas como adereço). Como resultado o preço por quilate da água marinha com mais do que 25 quilates possui uma tendência levemente decrescente, exceto espécimes com tamanhos excepcionais ou valores históricos, que são comercializados no mercado de colecionadores.

### 5.2 – Países Produtores

O primeiro registro brasileiro de água marinha com qualidade gemológica e tamanho expressivo data de 1811, encontrada por um garimpeiro em um leito de rio próximo a Teófilo Otoni (Minas Gerais – Brasil), o cristal pesava aproximadamente 7 quilogramas. Desde então foram descritas diversas outras ocorrências de cristais ainda maiores que este, o que colocou o Brasil em destaque como maior produtor mundial desta gema. O maior cristal já registrado foi encontrado em 1983 na cidade de Tenente Ananias - Rio Grande do Norte, apresentava 149,1 quilogramas com dimensões de 52,1 centímetros de comprimento e 52,3 centímetros de diâmetro (figura 14).



Figura 14 - Maior cristal de água marinha gemológica encontrado com 52,1 cm de comprimento por 52,3 cm de diâmetro. (Fonte: <u>https://condutaproducoes.wixsite.com</u> /aguamarinha).

Recentemente a China se tornou o maior produtor mundial de água marinha de pequeno tamanho e baixa qualidade. Devido ao estilo de produção adotado neste país, que inclui técnicas de exploração destrutivas priorizando a produtividade em detrimento da qualidade do material, as pedras produzidas geralmente possuem menos de 2 quilates em peso (GIA, *Colored Stones*, *Assigment* 22).

Outro grande país produtor é o Paquistão, seguido por outros de menor expressão como Índia, Austrália, Quênia, Madagascar, Moçambique, Nigéria, Estados Unidos, Mianmar, Namíbia, Zimbábue e Zâmbia (GIA, 2002).

### 5.3 - Mercado

A água marinha é a segunda variedade mais popular e desejada do mineral Berilo, perdendo nesses quesitos apenas para a esmeralda. Sua popularidade aumentou abruptamente após Assis Chateubriand, então embaixador brasileiro, presentear a rainha britânica Elizabeth II com um conjunto de joias com águas marinhas brasileiras deslumbrantes (Leite, 2019). A Rainha gostou tanto das joias que posteriormente encomendou uma coroa para complementar o conjunto e utilizálo em ocasiões especiais (figura 15).



Figura 15 - Rainha Elizabeth II utilizando conjunto de água marinha, presente dado pelo governo brasileiro (Foto: Dominic Lipinski).

A partir dos anos 80, a entrada massiva do topázio azul tratado no mercado, foi responsável por um grande impacto negativo no comércio da água marinha, principalmente nos Estados Unidos, devido à semelhança visual das duas gemas (figura 16). Em contrapartida, os mercados asiáticos e europeus mantiveram sua preferência pela água marinha e ainda aumentaram a demanda por gemas de alta qualidade. Nos dias atuais o mercado europeu é o principal destino da maior parte das gemas coloridas (GIA, *Colored Stones, Assigment* 22).



Figura 16 - Exemplos de água marinha esverdeada, 8,03 cts, topázio azul, 2,69 cts, e água marinha azul, 1,92 cts, evidenciando grande semelhança entre a água marinha e o topázio azul (Coleção pessoal).

Embora ainda exista uma competição por espaço entre a água marinha e o topázio azul, os preços discrepantes se tornam uma forma de seleção de públicoalvo. Uma gema de água marinha com 3 quilates e de qualidade excelente teria seu preço avaliado entre 400 e 600 dólares por quilate, enquanto uma gema de topázio azul com esse mesmo peso e mesma qualidade não passaria de 20 dólares por quilate de valoração no mercado atual (GIA, *Colored Stones, Assigment* 22).

Por vezes o topázio azul é utilizado por comerciantes como imitação da água marinha, assim como o vidro azul, espinélio sintético, dentre outras imitações, isso ocorre devido ao alto valor da água marinha. Embora métodos básicos de identificação facilmente os distinguem, a venda de imitações como gemas soltas ou em joias é uma prática frequente no mercado.

### 6. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 6.1 – Etapa pré-campo

Durante o processo extrativo de areia lavada na região baixa do terreno, o proprietário da lavra e seus funcionários encontraram os primeiros cristais azuis, identificados posteriormente como Berilo da variedade gemológica água marinha. Orientados pelo Laboratório de Pesquisas Gemológicas (LAPEGE) os trabalhadores locais, após três meses de trabalho, encontraram um veio pegmatítico com aproximadamente três metros de extensão. Durante esse período foram desenvolvidas pesquisas bibliográficas sobre ocorrências de berilo e pegmatitos no estado do Rio de Janeiro, geologia regional e as principais técnicas utilizadas na caracterização gemológica de berilo.

Foi acordado com o proprietário da mineração que a localização exata da ocorrência não seria revelada.

#### 6.2 – Etapa de campo

Com o avanço das buscas pelos trabalhadores e o comunicado de que haviam encontrado a rocha fonte desses cristais em elevações próximas ao depósito secundário (areal), visitas técnicas foram organizadas à mina com o objetivo de descrever e observar a ocorrência e o corpo fonte dos cristais de berilo (figura 17). Os trabalhos de campo foram iniciados no mês de maio de 2017. A partir dessa data o contato com a mineração se intensificou, e diversas novas visitas técnicas foram realizadas.



Figura 17 – Visita técnica. (A) observação dos cristais de berilo in situ; (B) cristais de berilo in situ.

O veio pegmatítico exibiu, de maneira geral, uma coloração predominante branca e espessura variando entre poucos centímetros a 3 metros (figura 18A). Observamos que o pegmatito está intrudido no granito (Granito Suruí) e seu contato com a encaixante é gradual, com presença de uma fina zona de borda. Internamente apresenta uma zona intermediária de granulação grossa e núcleo de granulação fina, sendo comum a presença de textura gráfica e intercrescimento entre quartzo e schorlita (turmalina negra). Os cristais de berilo azul foram encontrados na zona intermediária, associados a megacristais de quartzo (figura 18B, D), feldspato (muitas vezes bastante alterado para caulim) (figura 18C, D) e placas de muscovita.

Infelizmente em todas as visitas técnicas, o material encontrado era muito friável e impossibilitou a lapidação de gemas grandes, com raras exceções. Porém foram encontradas, lapidadas e cedidas para o presente estudo, 22 amostras de aproximadamente 1 quilate cada. Vale ressaltar que nenhuma delas foi submetida a tratamento térmico para melhorar sua cor.



Figura 18 – Aspecto de campo. (A) pegmatito de coloração branca em contato com granito Suruí; (B) mega cristal de berilo azul em matriz quartzosa; (C) mega cristais de berilo azul em porção saprolítica do pegmatito (feldspato alterado para caulim); (D) cristais de berilo azul em matriz quartzo - feldspática.

### 6.3 – Materiais e métodos laboratoriais

As amostras foram visualmente graduadas em níveis de saturação de cor e nomeadas de 1 a 22 (figura 19), respectivamente da menos corada até as de cores mais intensas. Esse ordenamento foi feito visando uma futura correlação entre saturação de cor e dados de análises químicas. Todos os cristais foram pesados (tabela 3) em uma balança hidrostática modelo Mettler Toledo JPJ603C (figura 20A) e as dimensões medidas com um paquímetro digital (figura 20B).



Figura 19 – Lote com as 22 gemas cedidas pela mineração para o presente estudo.



Figura 20 – (A) pesagem; (B) paquímetro. (Imagens ilustrativas de outras gemas de coleção pessoal).

Amostra	Peso (ct)	Amostra	Peso (ct)
#01	0,998	#12	0,7170
#02	1,032	#13	1,9330
#03	0,508	#14	0,8180
#04	0,700	#15	0,5950
#05	0,720	#16	1,1470
#06	0,701	#17	1,0860
#07	0,961	#18	1,1460
#08	0,555	#19	1,0900
#09	0,446	#20	1,2510
#10	1,148	#21	1,2230
#11	0,562	#22	1,3010

Tabela 3 - Peso (ct) das 22 pedras lapidadas.

#### 6.3.1 – Îndice de refração

O índice de refração (*n*) consiste na mudança da direção de propagação e velocidade da luz na interface exata de dois meios ópticos (refração), ou seja, é a grandeza física que relaciona as velocidades da luz nos dois meios. É definido como sendo a razão entre a velocidade da luz no primeiro meio (v1) e a velocidade da luz no segundo meio (v2).

Os índices de refração foram medidos utilizando um refratômetro gemológico de contato, Schneider RF2. Para cada amostra foram realizadas diversas medidas em uma mesma superfície e as duas leituras extremas foram selecionadas a fim de representarem os valores de  $n_{\omega}$  e  $n_{\varepsilon}$ , respectivamente. Os dados obtidos foram interpretados através de comparações aos índices tabelados por Lazzarelli (2010) e aos obtidos em bibliografias prévias.

### 6.3.2 – Densidade

Matematicamente, a densidade (*d*) é a razão entre a massa de uma substância (m) e o seu volume (V) (Atkins e Jones, 2001). A densidade relativa de um mineral é um número que expressa a relação entre seu peso e o de um volume igual de água a 24°C. A determinação das densidades teve como base o método da "Balança de Jolly", no qual a densidade é matematicamente igual ao peso do material no ar dividido pelo peso de igual volume de H<sub>2</sub>O (fórmula 1).

$$d = \frac{Par}{Par - Págua}$$

Fórmula 1 - Cálculo da densidade a partir do peso do material no ar e na água.

As amostras foram pesadas na balança hidrostática onde o peso da amostra no ar (P ar) era obtido, seguido de submersão da amostra em água e realização de nova leitura (P água). Após as leituras foram calculadas as densidades através da fórmula 1.

#### 6.3.3 – Espectroscopia Raman

Trata-se de uma técnica que usa uma intensa fonte de luz monocromática (laser) que, ao atingir um objeto, é espalhada por ele, gerando luz de mesma energia ou de energia diferente da incidente. No primeiro caso, o espalhamento é chamado de elástico e não revela informações específicas sobre o material. No segundo caso, espalhamento inelástico, através da diferença entre a energia incidente e a espalhada é possível obter informações específicas do material, como: energia e frequência com que os átomos vibram; tipos de grupamentos moleculares presentes; geometria molecular; tipos de ligações químicas, dentre outras (Faria, 2011). A espectroscopia Raman permite análises não-destrutivas com elevada resolução espacial (Kloprogge, 2005). A figura 21 mostra exemplo de espectro Raman característico do mineral Berilo.



Figura 21 – Espectro Raman do berilo (ID: X050030), segundo RRuff (2020).

Os equipamentos utilizados no presente trabalho foram: GemRam - Raman Gemstone Identification System, da B&W Tek (figura 22), que possui como fonte de excitação um laser vermelho (785 nm) e permite a observação espacial entre 175 e 2700 cm<sup>1</sup>; e GL Gem Raman PL 532, da GemlabGroup, que possui um laser verde (532nm) e analisa a faixa entre 175 e 5470 cm<sup>-1</sup> (figura 23). Os dados obtidos por ambos os equipamentos foram salvos em arquivos de coordenadas X e Y, interpretados de acordo com a bibliografia e pela base online de espectros Raman RRUFF (www.rruff.info), e por fim, confeccionados no Excel.



Figura 22 - Espectrômetro portátil GemRam - Raman Gemstone Identification System, da B&W Tek.



Figura 23 – Espectrômetro Raman portátil GL Gem Raman PL 532, da GemlabGroup.

#### 6.3.4 – Espectroscopia VIS-NIR

Na mineralogia, a cor é uma das propriedades mais nítidas dos minerais, sendo definida pelo somatório dos comprimentos de onda do espectro eletromagnético transmitidos pelo material (Evangelista, 2002).

O espectrofotômetro é capaz de obter informações completas das cores, como os valores de intensidade da reflectância/transmitância dentro de determinada faixa do espectro. Sendo assim, a espectrofotometria funciona como uma análise quantitativa das radiações com relação à sua composição espectral, baseando-se na relação entre a intensidade de luz da fonte e a curva espectral resultante da passagem dessa luz pela amostra, captada pelo detector do aparelho. Por meio da espectrofotometria, componentes desconhecidos de uma solução podem ser identificados por seus espectros característicos ao ultravioleta, visível ou infravermelho (Leão, 2005; Bertolini, 2010).

O equipamento inicialmente utilizado foi um espectrômetro Perkin Elmer Lambda 750S (figura 24), equipado com uma esfera de integração. Porém esse espectrômetro apresenta uma mudança de detector na faixa de 859nm, o que resulta em um salto no gráfico, sendo que essa faixa de 859nm coincide com a banda de maior interesse descrita na literatura como sendo do Fe<sup>2+</sup> na estrutura cristalina do Berilo. Decidimos, portanto, utilizar uma associação entre dois espectrômetros: o modelo Glacier X, da marca BWTEC (figura 25) foi adotado como detector, e já que ele necessita de uma fonte externa de iluminação, o espectrômetro Perkin Elmer previamente descrito foi usado como fonte de luz.

A região do espectro eletromagnético selecionada para este estudo foi de 400 - 950nm, que cobre o campo da luz visível (VIS, 370 – 750 nm) e do infravermelho proximal (NIR, 750 – 950 nm).



Figura 24 – Espectrômetro UV – VIS – NIR Perkin Elmer Lambda 750S



Figura 25 - Espectrômetro portátil da marca BWTEK, modelo Glacier X.

6.3.5 - Microfluorescência de raios – X por dispersão de energia (micro-EDXRF)

A análise por fluorescência de raios-X se baseia na medição das intensidades dos raios-X característicos emitidos pelos elementos que constituem uma determinada amostra, quando excitada por partículas como elétrons, prótons ou íons produzidos em aceleradores de partículas ou ondas eletromagnéticas, além do processo mais utilizado que é através de tubos de raios-X (Melo Júnior, 2007).

A radiação eletromagnética incidente interage com a amostra, ocasionando espalhamento, emissão e absorção de radiação eletromagnética. O processo de absorção da radiação se dá através da excitação de elétrons das camadas mais internas dos átomos (K, L e M), que quando retornam ao seu estado inicial emitem radiação com energias específicas. Essas emissões são chamadas de fluorescência de raios-x e possuem valores relativos à diferença entre o estado excitado e o estado inicial, sendo únicas para cada elemento químico. A fluorescência pode ser medida através do comprimento de onda (WDS) ou de sua energia (EDS) e permite a identificação da espécie atômica envolvida na transição, bem como a determinação de sua abundância (Chvátal, 2007; Skoog*et al.*, 2009).

Os dados de micro-EDXRF foram obtidos utilizando um equipamento Orbis PC SDD da EDAX (figura 26), sob condições analíticas de 30 kV e 1000 uA, com colimador de 2 mm, por 300 segundos.

A fim de melhorar a acurácia dos resultados, foram analisados diversos padrões disponíveis, o padrão de albita se mostrou o mais adequado devido à similaridade de elementos presentes com o berilo. Portanto, um padrão de albita foi utilizado para fazer a curva de calibração. Os valores adquiridos foram calculados sob forma de óxidos.



Figura 26 - Microfluorescência de raios – X Orbis PC SDD da EDAX.

# 7 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 7.1 – Aspectos gerais

Os exemplares de Berilo azul encontrados se mostraram muito promissores no aspecto de coloração, possuindo por vezes com uma cor azul intensa mesmo sem receber tratamento térmico (figuras 27B, C, D), prática recorrente no mercado. Entretanto, quando analisados pela ótica de pureza e consequentemente possibilidade de lapidação e aproveitamento gemológico, eles se mostraram muito friáveis (figuras 27A, B) e apenas uma pequena porcentagem do material encontrado pôde ser lapidado (figura 27C).



Figura 27 – Exemplos de cristais de berilo azul extraídos. (A) produção mais comum, cristais de diferentes tamanhos, muito fissurados e de coloração mais clara; (B) produção também muito comum, cristais de tamanhos diversos com coloração azul escura; (C) fragmentos menores, alguns lapidáveis, retirados durante a produção; (D) fragmento de 8,22 g com uma pureza melhor e excelente cor, material raramente encontrado.

#### 7.2 – Caracterização gemológica

Os estudos aplicados às vinte e duas amostras gemológicas de águamarinha, todas com lapidação oval e tonalidade variando de azul claro a azul saturado, possibilitaram caracterizar sutis diferenças físicas, químicas e qualitativas entre elas.

### 7.2.1 – Índice de refração e densidade

Os índices de refração do berilo são influenciados pela substituição de: (a) Si<sup>4+</sup> por P<sup>5+</sup> e B<sup>3+</sup> nos sítios tetraédricos; (b) Al<sup>3+</sup> por Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, V<sup>3+</sup>, Sc<sup>3+</sup>, e Ti nos sítios octaédricos, que geralmente acarreta em aumento dos índices de refração; (c) Al<sup>3+</sup> por Mg<sup>3+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, Ni<sup>3+</sup> e Fe<sup>2+</sup> nos sítios octaédricos, balanceados por metais alcalinos nos canais estruturais. Esse tipo de substituição, bem como o descrito em (b) é muito comum em diversas espécies de berilo, causando um aumento mais expressivo nos índices de refração que em (b); (d)  $Be^{2+}$  por Li<sup>+</sup> em tetraedros, balanceados também por canais de metais alcalinos; os índices também são influenciados por (e) entrada de H<sub>2</sub>O molecular (Feklitchev, 1964; Černý& Hawthorne, 1967).

Segundo Pavlova (1963), o berilo formado em rochas graníticas contém menor conteúdo de álcalis e apresenta índice de refração menor do que este mesmo mineral formado em rochas básicas e enriquecidas em álcalis. Além disso, Viana *et al.* (2002) relaciona a maiores índices de refração a presença de Fe<sup>2+</sup>, sendo esse o elemento responsável pela coloração azul mais escura no mineral.

Os valores encontrados nos ensaios de índice de refração (tabela 4) para as amostras estudadas variam de:  $n_0$  1,571 a 1,575 e  $n_e$  1,578 a 1,581. Quando comparados com os tabelados por Lazzarelli (2010) (1,570 – 1,592), os valores medidos se mostram similares e coerentes para esta variedade do berilo (água marinha), assim como os valores de birrefringência adquiridos no presente estudo (0,005 – 0,007) e os estabelecidos por Lazzarelli (2010) (0,005 – 0,009). Em relação à densidade, os valores variam entre 2,69 e 2,70g/cm<sup>3</sup> e estão inclusos no intervalo de 2,66 a 2,80 g/cm<sup>3</sup> definido por Lazzarelli (2010).

Observa-se que os índices de refração e densidades são típicos do mineral Berilo, e são suficientes para a identificação mineral. Agregados à observação visual da coloração azul, já podemos concluir que se trata de águas marinhas. Em algumas variedades gemológicas, essas variações de índice de refração e densidade servem como indicativo de origem geográfica, entretanto, isso não se aplica às águas marinhas. Até o presente dia, nenhum laboratório gemológico conseguiu desenvolver um estudo claro e conclusivo para distinguir a origem geográfica dessa variedade de gema, nem mesmo com análises espectroscópicas avançadas, como as realizadas nesse trabalho.

Esses dados, de maneira isolada, não excluem a possibilidade de se tratarem de águas marinhas sintéticas. Essa distinção foi possível através de análises visuais por microscopia de imersão, porém não é o tema de estudo do presente trabalho.

Como podemos observar na tabela abaixo (tabela 4), onde temos as amostras em ordem crescente de saturação de cor, não há uma variação expressiva nos valores das densidades e índices de refração medidos, estando estes dentro da margem de erro dos instrumentos. Portanto, não foi possível estabelecer uma correlação entre coloração, índice de refração e densidade.

Amostra	Índice de Refração (n <sub>e</sub> )	Índice de Refração (n₀)	Birrefringência	Densidade
#01	1,573	1,579	0,006	2,70
#02	1,572	1,579	0,007	2,69
#03	1,574	1,580	0,006	2,69
#04	1,573	1,580	0,007	2,69
#05	1,572	1,579	0,007	2,69
#06	1,572	1,579	0,007	2,70
#07	1,574	1,579	0,005	2,69
#08	1,574	1,579	0,005	2,69
#09	1,573	1,578	0,005	2,69
#10	1,573	1,580	0,007	2,70
#11	1,572	1,579	0,007	2,69
#12	1,572	1,579	0,007	2,69
#13	1,572	1,579	0,007	2,69
#14	1,573	1,579	0,006	2,70
#15	1,574	1,580	0,006	2,70
#16	1,571	1,578	0,007	2,70
#17	1,573	1,579	0,006	2,70
#18	1,573	1,579	0,006	2,69
#19	1,575	1,581	0,006	2,70
#20	1,573	1,580	0,007	2,70
#21	1,572	1,579	0,007	2,70
#22	1,572	1,579	0,007	2,70

Tabela 4 - Valores de índice de refração ( $n_e e n_o$ ), birrefringência e densidade das 22 pedras lapidadas estudadas no presente trabalho.

### 7.2.2 - Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é atualmente amplamente utilizada na determinação de gemas, pois trata-se de uma técnica não destrutiva e que exige um curto período de tempo para obter um resultado. Além disso, necessita de uma baixa quantidade de material e nenhuma preparação da amostra. É uma técnica utilizada para investigação de rotina no estudo de inclusões e tratamentos de pedras preciosas, e para a caracterização de gemas montadas (Bersani & Lottici, 2010).

As análises por espectroscopia Raman no presente trabalho foram realizadas a fim de obter a assinatura espectral dos cristais de água marinha e comparar com dados bibliográficos. Além de adquirir e armazenar esses dados para possíveis futuros estudos e comparações.

Os gráficos das figuras 27 e 28 apresentam as linhas e bandas Raman adquiridas através da incidência dos lasers vermelho (785 nm) e verde (532 nm), respectivamente. Espectros Raman são polarizados, então dependendo da direção de análise diferentes intensidades de bandas são adquiridas. Os espectros para esse estudo foram adquiridos sem orientação específica.

A espectroscopia Raman empregando laser vermelho foi utilizada para identificar as bandas vibracionais referentes às principais ligações presentes na estrutura cristalina de um berilo (figura 28). Ao passo que o laser verde, além de corroborar os resultados obtidos pela aquisição com laser vermelho, foi capaz de revelar também a presença de hidroxila (OH)<sup>-</sup> na estrutura de todos os cristais analisados (figura 29).

De acordo com Łodzinski *et al.* (2005), a ocorrência de bandas ao redor de  $3606-3609 \text{ cm}^{-1}$  em espectros Raman de Berilos pode ser atribuída a vibração da água do tipo-1, enquanto a banda de  $3594-3597 \text{ cm}^{-1}$  como vibrações da água do tipo-2 ligadas ao elemento sódio (Na-O-H). Segundo Wood e Nassau (1968), a água tipo-1 possui o eixo do dipolo H-H paralelo ao eixo *c*, e a do tipo-2 possui esse eixo perpendicular ao eixo *c*. A água do tipo-1 sofre essa rotação, se tornando do tipo-2, quando existe a presença de álcalis no canal estrutural, produzindo uma atração eletrostática. A resolução do equipamento não é suficiente para distinguir e separar as duas bandas Raman e, portanto, não há como afirmar qual ou quais tipos de água estão presentes nas amostras.

Esse estudo pode vir a ser importante caso tenham interesse de comprovar que a cor das gemas é natural, sem tratamento térmico.



Figura 28 - Espectros Raman (laser vermelho) das 22 amostras de água-marinha lapidadas.



Figura 29 - Espectros Raman (laser verde) das 22 amostras de água-marinha lapidadas, com destaque para a banda na região aproximada de 3600 cm<sup>-1</sup> característica de presença de OH<sup>-</sup> segundo Łodzinski*et al.* (2005).

#### 7.2.3- Espectofotômetro VIS-NIR

A fim de verificar a causa de cor das 22 gemas, foram realizadas análises por espectrofotometria abrangendo a região da luz visível e parte do infravermelho próximo (400 a 950 nm). Como pode-se observar no gráfico (figura 30), as curvas

apresentam um traçado bastante semelhante, com um máximo de absorção situado entre 825 e 830 nm.

A discussão sobre a causa de cor da água marinha é complexa, porém existe um consenso acerca do Fe como elemento protagonista. Segundo Wood & Nassau (1968) e Goldman et al. (1978), bandas de absorção centradas em torno de 800 nm podem estar relacionadas à presenca de Fe<sup>2+</sup> localizado em posições octaédricas ou nos canais da estrutura do berilo. Diversos estudos propõem que a presença de Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>, bem como suas posições na estrutura tem relação direta com a cor do mineral. As análises de Viana et al. (2002) corroboram com Nassau (1999) e sugerem que a presença de Fe<sup>2+</sup> nos canais estruturais causaria uma coloração azulada e íons de Fe<sup>3+</sup> presentes nos sítios octaédricos induzem a uma coloração amarelada através de transferência de carga (charge transfer) entre Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> (banda larga com pico em aproximadamente 620nm), enguanto Fe<sup>2+</sup> guando em coordenação octaédrica não induz nenhum efeito de cor. Deste modo, supõe-se que a cor do berilo seja ditada pelas proporções relativas de Fe<sup>3+</sup> e Fe<sup>2+</sup> nos sítios octaédricos e nos canais estruturais, respectivamente (Goldman et al., 1978; Blaket al., 1982). Sendo assim, os resultados obtidos por espectroscopia VIS-NIR indicam a presença de Fe<sup>2+</sup> como o elemento determinante de cor para as gemas estudadas. Os gráficos indicam também uma absorção quase nula na região de 427 nm, atribuída ao Fe<sup>3+</sup>. Como essa absorção resultaria na componente de cor amarela, essa não absorção explica o fato de essas gemas já possuírem uma cor azul, sem necessidade de tratamento térmico. A única amostra que apresenta essa absorção, porém de forma leve, é a Amostra 19. Entretanto, não foi possível identificar uma diferença química que explicasse de forma satisfatória o motivo dessa ser a única amostra com a banda de absorção em 427nm.



Figura 30 - Espectros VIS-NIR das 22 gemas de água-marinha lapidadas.

### 7.2.4 – Micro-fluorescência de raios-X (micro-EDXRF)

As análises geradas por micro-EDXRF estão apresentadas na tabela 5. Embora o resultado quantificado pelo micro-EDXRF seja representado em  $Fe_2O_3$ , não é possível a distinção entre  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ . Berílio, por se tratar de um elemento leve, não é detectado por esta técnica, sendo utilizados então valores teóricos retirados do *site Webmineral*. Todos os elementos tiveram seus valores normalizados pelo próprio *software* do equipamento com base em 13,96 % de BeO.

Foi detectado o elemento ferro em todas as amostras, com teores variando entre 0,5 % a 1,0 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Como as amostras foram ordenadas de maneira crescente baseada no aumento da saturação de cor, é possível encontrar uma leve correlação positiva entre a cor e o conteúdo de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, conforme pode ser observado na figura 31.



Figura 31 - Gráfico de correlação entre a coloração da amostra (eixo x), e o teor de  $Fe_2O_3$  (eixo y).

Amost ra	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9	#10	#11	#12	#13	#14	#15	#16	#17	#18	#19	#20	#21	#22
% peso	em óxid	0																				
Na <sub>2</sub> O	0,44	0,44	0,45	0,43	0,48	0,55	-	0,34	0,35	0,44	0,38	0,31	0,42	0,34	0,41	0,59	0,45	0,49	0,47	0,44	0,53	0,40
$AI_2O_3$	17,35	17,46	17,34	17,29	17,31	17,11	17,31	17,15	17,15	17,09	17,22	17,19	17,24	17,08	17,02	17,22	17,10	17,11	17,02	17,08	17,04	17,10
SiO <sub>2</sub>	67,58	67,54	67,46	67,52	67,52	67,23	67,67	67,43	67,43	67,39	67,51	67,40	67,44	67,18	67,31	67,30	67,35	67,33	67,29	67,35	67,35	67,42
Cs <sub>2</sub> O	0,03	-	0,11	0,10	-	0,20	0,21	0,20	0,21	0,17	0,04	0,26	0,13	0,31	0,27	0,13	0,20	0,17	0,26	0,28	0,13	0,20
MnO	0,02	0,04	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	-	0,02	0,04	0,01	0,01	-	0,01	-	0,03	0,04
$Fe_2O_3$	0,61	0,49	0,63	0,67	0,68	0,85	0,80	0,85	0,86	0,90	0,79	0,84	0,78	0,91	0,97	0,72	0,88	0,91	0,96	0,87	0,92	0,86
Rb <sub>2</sub> O	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
$Cr_2O_3$	-	0,03	-	-	-	0,01	-	-	-	-	0,01	-	-	-	-	0,01	-	-	-	-	-	-
ZnO	-	0,02	0,02	-	0,03	0,05	-	0,02	0,02	0,02	0,05	0,03	0,02	0,03	0,02	0,05	0,04	0,01	0,01	0,01	0,03	0,02
$La_2O_3$	-	-	0,02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$Ni_2O_3$	-	-	-	0,01	-	0,01	-	-	-	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$Ga_2O_3$	-	-	-	-	-	-	0,03	0,01	-	-	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$Nb_2O_5$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,11	-	-	-	-	-	-	-	-
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,07	-	-	-	-	-	-	-	-
BeO*	13,96	13,96	13,96	13,96	13,96	13,96	13,96	13,96	13,96	13,96	13,96	13,96	13,96	13,96	13,96	13,96	13,96	13,96	13,96	13,96	13,96	13,96
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Tabela 5 - Composição química obtida por micro-EDXRF para as 22 pedras lapidadas.

(\*) - valor teórico estabelecido pelo webmineral para o berilo
(-) - elemento não encontrado na composição da gema.

### 8 – CONCLUSÕES

Todos os resultados obtidos confirmaram que as amostras trabalhadas berilo. Os correspondem ao mineral resultados das análises de espectrofotometria e micro-fluorescência de raios-X, além da literatura, indicaram que o elemento determinante para a cor desse mineral trata-se do elemento Ferro, que está presente nos canais e/ou na estrutura do Berilo e é responsável pela coloração azul observada, e designa a variedade gemológica água marinha. Consequentemente, o aumento no teor de Ferro, em geral, se relaciona diretamente com o aumento de saturação de cor, salvo influência do tamanho da gema.

Os berilos encontrados na região possuem uma cor valorizada pelo mercado, e o fato dessa cor ser natural (sem tratamento térmico) os valorizam ainda mais. É um fator que pode ser explorado como *marketing*.

A lavra em questão encontra-se em sua fase inicial na produção de águas marinhas. A quantidade, pureza e tamanho dos cristais lapidáveis de água marinha produzidos até o momento não são satisfatórios e suficientes para uma mineração financeiramente viável, o que não elimina a possibilidade da área futuramente produzir esse mineral em grande quantidade, com qualidade gemológica e/ou industrial, à medida em que a mina for sendo aberta e aprofundada.

Para a melhora na qualidade de pureza do material, teriam que ser encontrados grandes bolsões contendo cristais que pudessem ter resistido ao intenso processo de metamorfismo sofrido na região, e assim estivessem menos fissurados e quebradiços. A probabilidade de encontrar esses bolsões de grande porte aumenta de acordo com a quantidade de voláteis disponíveis (diferenciação do fluido) e com a espessura do veio pegmatítico (maior espaço para formação desses bolsões).

Até o momento, o corpo pegmatítico em questão foi observado encaixado no granito (Granito Suruí) e próximo ao granito parental (Granito Andorinha), o que indica pouca diferenciação do fluido. Este fato contribui negativamente para a formação de bolsões, e associado à intensa atividade metamórfica observada na região, acarretou no fissuramento dos cristais de água-marinha.

42

No estado do Rio de Janeiro existem outras ocorrências de águamarinha similares às expostas no corrente trabalho, entretanto em nenhuma delas os minerais ocorrem com alta qualidade gemológica pelos mesmos motivos aqui expostos.

Atualmente, com as paralisações no progresso da lavra, não é possível analisar novas faixas de exposição do corpo pegmatítico, entretanto podemos concluir que se trata de uma rocha de composição química complexa encaixada em um granito com textura gráfica.

Como os estudos não abrangeram uma caracterização química, não foi possível classificar o tipo de pegmatito presente. Esse é um interessante tema para futuros estudos na região.

A jazida apresenta potencial para produzir cristais de coloração azul intensa, vide o primeiro cristal estudado. Até o momento, porém, não ocorreu uma produção de gemas de grande porte e excelente qualidade.

# 9 – REFERÊNCIAS

- ABRAGEM, 2020. Disponível em: http://www.redspotgemas.com.br/classificacao-dapureza/
- Aines, R.D., Rossman, G.R. 1984. The high-temperature behavior of water and carbon dioxide in cordierite and beryl. American Mineralogist, v.69, p. 319–327.
- Belakovskiy, D. 2005. Beryl and Its Color Varieties. Lapis International, LLC, p. 22.
- Bertolini, C. 2010. Sistema para medição de cores utilizando espectrofotômetro. Trabalho de conclusão de curso, Centro de Ciências Exatas e Naturais/URB, Blumenau, p. 95.
- Bersani, D. &Lottici, P. P. 2010. Applications of Raman spectroscopy to gemology. Anal Bioanal Chem, v. 397, p. 2631–2646.
- Bezerra, M. S.; Nesl, J. R. 2005. Berilo. In: A. B. da Luz & F. A. F. Lins (eds.) Rochas
- Blak, A. R., Isotani, S., Watanabe, S. 1982. Optical absorption and electron spin resonance in blue and green natural beryl. Physics and Chemistry of Minerals, v. 8, p. 161–166.
- Branco, P. M. 2008. Dicionário de Mineralogia e Gemologia 2ª Ed. Oficina de Textos.
- Cameron, E.N., Jahns, R.H., McNair, A.H., Page, L.R. 1949. Internal Structure of Granitic Pegmatites. Economic Geology Monograph, v.2, p.115.
- Chvátal, M. 2007. Mineralogia para Principiantes Cristalografia. Rio de Janeiro: Sociedade Braileira de Geologia.
- Černý, P. & Hawthorne, F. C. 1967. Refractive índices versus alkali in beryl: general limitation sand applications to some pegmatitic types. Canadian Mineralogist, v. 14, p. 491-497.
- Černý, P. &Ercit, T.S. 2005.The classification of granitic pegmatites revisited. Canadian Mineralogist, v.43, p.2005-2026.
- Ercit, T.S. 2005. REE-enriched granitic pegmatites. In Rare-Element Geochemistry and Mineral Deposits (R.L. Linnen& I.M. Samson, eds.). Geological Association Canada, v.17, p. 175-199.
- Evangelista, H. J. 2002. Mineralogia- conceitos básicos. Ouro Preto: UFOP.
- Faria, D. L. A. 2011. Entenda o que é espectroscopia Raman. Química Viva, v. 4.
- Feklitchev, V. G. 1964: Beryl, Morphology, Composition, and Structure of Crystals. Nauka, Moscow (in Russ.).

- Figueiredo, M. C. H.; Campos Neto, M. C. 1993. Geochemistry of the Rio Doce magmatic arc, South eastern Brazil. Academia Brasileira de Geociências, anais, 65, p. 63-81.
- Gemological Institute of America. 2007. Colored Stones Topaz and Beryl. Assignment 22. 20-40.
- Gemological Institute of America. 2020. Aquamarine Quality Factors. Disponível em: https://www.gia.edu/aquamarine-quality-factor
- Ginsburg, A.I. 1955. On the question of the composition of beryl, (in Russian). Trudy Mineralogi cheskogo Muzeya, Akademiya Nauk, v. 7, p. 56–69.
- Ginsburg, A.I. & Rodionov, G.G. 1960. On the depthofformation of granitic pegmatites. Geologya Rudnykh Mestorozhdenii, v.1, p. 45-54 (em russo).
- Goldman, D. S., Rossman, G. R., Parkin, K. M. 1978 Channel constituents in beryl. Physics and Chemistry of Minerals, v. 3, p. 225–235.
- Heilbron, M., Pedrosa-Soares, A. C., Campos Neto, M., Silva, L. C., Trouw, R. A. J. & Janasi, V. C. 2004. A Província Mantiqueira. In: V. Mantesso-Neto, A. Bartorelli, C.D.R. Carneiro & B.B. Brito Neves (eds.) O Desvendar de um Continente: A Moderna Geologia da América do Sul e o Legado da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida. Editora Beca, p. 203 234.
- Heilbron, M. & Machado, N. 2003. Timing ofterrane accretion in the Neoproterozoic-Eopaleozoic Ribeira orogen (SE Brazil). Precambrian Reserch, v. 125, p. 87-112
- Heilbron, M., Eirado, L. G., Almeida, J. 2016. *Geologia e Recursos Minerais do Estado do Rio de Janeiro Texto explicativo dos mapas geológicos e de recursos minerais do estado do Rio de Janeiro*. CPRM. p. 184.
- Instituto Brasileiro De Gemas & Metais Preciosos. 2015. O Setor em Grandes Números. MDIC/SECEX/DECEX, São Paulo.
- Isotani, S., Albuquerque, A. R. P. L., Dotto, C. T. 1987. Tratamentos térmicos e irradiação em cristais naturais. Revista da Escola de Minas, v. 40, p. 11-4.
- Jahns, R.H. & Burnham, C.W. 1969. Experimental studies of pegmatite genesis: I. A model for the derivation and crystallization of granitic pegmatites. Economic Geology, v.64, p.843-864.
- Kloprogge, J. T., Frost, R. L. 2000. The effect of synthesis temperature on the FT-Raman and FT-IR spectra of saponites. Vibrational Spectroscopy, v. 23, p. 119-127.
- Landes, K.K. 1933a. Origin and classification of pegmatites. American Mineralogist, v.18, p.33-6.

Landes, K.K. 1933b. Origin and classification of pegmatites (concluded). American

Lazzarelli, H. N. 2010. Blue Chart Gem Identification.

- Leão, A. C. 2005. Gerenciamento de cores para imagens digitais. Dissertação (Mestrado em Artes Visuais) Curso de Mestrado em Artes Visuais, Escola de Belas Artes, Belo Horizonte, p. 135.
- Leite, A. 2019. Gems Consult. Disponível em: http://www.gemsconsult.com.br/2019/04/24/agua-marinha/
- Łodzinski, M., Sitarz, M., Stec, K., Kozanecki, M., Fojud, Z., Jurga, S. 2005. ICP, IR, Raman, NMR investigations of beryls from pegmatites of the Sudety Mts. Journal of Molecular Structure, p. 1005–1015.
- London, D. 2005. Granitic pegmatites: an assessment of current concepts and directions for the future. Lithos, v.80, p.281-303.
- London, D. 2008. Pegmatites. Mineralogical. Associationof Canada, Quebec, 347 p.
- Machado, R.; Endo, I. 1993. O Cinturão de Cisalhamento Atlântico: um exemplo de tectônica transpressional neoproterozoica. SBG, Simpósio Nacional de Estudos Tectônicos, Belo Horizonte, anais, 4, p. 188-191.
- Machado, R. 1997. Litogeoquímica e Tectônica dos granitoides neoproterozoicos do Cinturão Paraíba do Sul no estado do Rio de Janeiro. Tese de doutorado, Instituo de Geociências/USP, São Paulo, p. 211.

Mapa Geológico do estado Rio de Janeiro. 2001. CPRM.

- Melo Júnior, A. S. 2007. Análise quantitativa do material particulado na região de campinas através das técnicas de microfluorescência de raios-X e reflexão total usando radiação síncrotron. Tese Doutorado, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo/Unicamp, Campinas, São Paulo, p. 284.
- Nassau, K. 1999 Gemstone enhancement: history, science, and state of the art. St. Edmundsbury Press Ltd, Manchester, UK.
- Novák, M., Čern´y, P., Selway, J.B. 1999. The zinnwaldite masutomilite elbaite pegmatite at Kracovice from the Třebíčdurba chitemassif a complex pegmatite related to the NYF family. Canadian Mineralogist, v.37, p.815-816.
- Pavlova, I. G. 1963: Dependence of there fractive indices of beryl on composition and mode of genesis. Dokl. Akad. Nauk SSSR, v. 150, p. 109-112.
- Pires, F. R. M. & Heilbron, M. 1989. Estruturação Estratigrafia dos gnaisses do Rio de Janeiro, RJ. SBG, Simpósio de Geologia do Sudeste, Rio de Janeiro, anais, p. 149-151.

- Skoog, D. A., Holler, F. J. Niman, T. A. 2009. Princípios de Análise Instrumental, 5<sup>a</sup> ed. Porto Alegre, Bookman, p. 31-36; p. 317-342.
- Smeds, S.A. 1990. Regional trends in mineral assemblages of Swedish Proterozoic granitic pegmatites and their geological significance. Geological Förence Stockholm Förh, v.112, p.227-242.
- Scholz, R.; Romano, A. W.; Belotti, F. M.; Chaves, M. L. S. C. 2010. Prospecção geoquímica de berilo variedade esmeralda na região da Fazenda Bonfim (Lajes, RN). Geociências, São Paulo, v. 29, n. 4, p. 613 – 621.
- Tupinambá, M. 1999. Evolução tectônica e magmática da Faixa Ribeira na região serrana do estado do Rio de Janeiro. Tese de doutorado, Instituto de Geociências/USP, São Paulo, p. 217.
- Tupinambá, M.; Heilbron, M.; Duarte, B. P.; Nogueira, J. R.; Valladares, C.; Almeida, J.; Silva, L. G. E.; Medeiros, S. R.; Almeida, C. G.; Miranda, A.; Ragatky, C. D.; Mendes, J.; Ludka, I. 2007. Geologia da Faixa Ribeira Setentrional: estado da arte e conexões com a Faixa Araçuaí. GEONOMOS, v.1, n.15, p. 67-79.
- Tupinambá, M.; Teixeira, W.; Heilbron, M. 2000. Neoproterozoic western Gondwana assembly and subduction related plutonism: the role of the Rio Negro Complex in the Ribeira Belt. Revista Brasileira de Geociências, v. 30, n. 1, p. 7-11.
- Tupinambá, M.; Teixeira, W.; Heilbron, M. 2012. Evolução tectônica e magmática da faixa ribeira entre o neoproterozoico e o paleozoico inferior na região serrana do estado do Rio de Janeiro. Anuário do Instituto de Geociências UFRJ, v. 35, n. 2, p. 140-151.
- Valeriano, C. M.; Porto Junior, R.; Almeida, J.; Silva, L. G. E.; Duarte, B.; Schmitt, R.;
  Valladares, C.; Nogueira, J. R.; Ragatky, C. D.; Geraldes, M.; Valente, S.;
  Mansur, K. L. 2012. Geologia e recursos minerais da folha Baía de Guanabara.
  Programa de Geologia do Brasil, CPRM, Belo Horizonte, p. 156.
- Valladares, C.; Machado, N.; Heilbron, M.; Tupinambá, M.; Duarte, B.; Gauthier, G.; Noronha, M; 1999. Ages of detrital zircon from central Ribeira belt (Brazil) using laser-ablation-ICPMS. Boletim Geológico Mineiro Argentino, v. 34, p. 145-147.
- Viana, R. R., da Costa, G. M., de Grave, E., Evangelista, H. J., Stern, W. B. 2002 Characterisation of beryl (aqua marine variety) by Moss bauer spectroscopy. Physics and Chemistry of Minerals, v. 29, p. 78–86.
- Wood, D.L., Nassau, K. 1968. The characterization of beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy. American Mineralogist, v. 53, p. 777–800.
- Zorita, M. E.; Penha, H. M. 1980. Geoquímica das rochas graníticas da região de Suruí, Magé, RJ. SBG, Congresso brasileiro de geologia, Camboriú, anais, p. 2391-2399.