



UFRJ

Carolina Souza Santiago

**CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E
GEMOLÓGICA DAS OCORRÊNCIAS DE OPALA
VERDE, LOCALMENTE COM EFEITO OLHO-DE-
GATO, NA REGIÃO DE SOCOTÓ, BAHIA.**

Trabalho de Conclusão do Curso de Geologia

UFRJ

Rio de Janeiro

Dezembro, 2015



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS DEPARTAMENTO DE
GEOLOGIA

**CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E
GEMOLÓGICA DAS OCORRÊNCIAS DE OPALA
VERDE, LOCALMENTE COM EFEITO OLHO-DE-
GATO, NA REGIÃO DE SOCOTÓ, BAHIA.**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação em Geologia do Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, apresentado como requisito necessário para obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

Orientador: Dr. Jurgen Schnellrath

Co-orientador: Dr. Julio Cezar Mendes

Rio de Janeiro, dezembro 2015

SANTIAGO, Carolina Souza

CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E GEMOLÓGICA DAS
OCORRÊNCIAS DE OPALA, LOCALMENTE COM EFEITO OLHO-DE-
GATO, NA REGIÃO DE SOCOTÓ, BAHIA./Carolina Souza Santiago –
Rio de Janeiro: UFRJ / CCMN / IGEO / GEOLOGIA

79 f. ; il; 39,7 cm.

Orientadores: Jurgen Schnellrath
Julio Cezar Mendes

(Instituto de Geociências – Departamento de Geologia – UFRJ, Trabalho de
obtenção de grau em Bacharel em Geologia (IGL-U08)

Referências Bibliográficas : p. 77

1. Gemologia 2. Opala 3. Olho-de-gato 4. Socotó

CAROLINA SOUZA SANTIAGO

**CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E
GEMOLÓGICA DAS OCORRÊNCIAS DE OPALA
VERDE, LOCALMENTE COM EFEITO OLHO-DE-
GATO, NA REGIÃO DE SOCOTÓ, BAHIA.**

Aprovada por:

Prof. Dr. Julio Cezar Mendes – Professor Associado – Instituto de
Geociências - UFRJ

Prof. Dr. Jurgen Schnellrath – Pesquisador Titular – Centro de
Tecnologia Mineral – UFRJ

Profa. Silvia Regina de Medeiros – Professora Associada – Instituto
de Geociências - UFRJ

M. Sc. Roberto Salvador Dias Miceli

AGRADECIMENTOS

Deixo aqui os meus sinceros agradecimentos às pessoas que de alguma forma marcaram a minha vida e o meu caminho na geologia.

Agradeço a Deus, pela oportunidade de disfrutar uma incrível jornada nesse planeta incrível que é a Terra.

À minha mãe Valéria, por todos os ensinamentos e horas de dedicação a mim para que pudesse me tornar a pessoa que eu sou.

Ao meu irmão “Bruno da Silva Sauro”. Sem você a minha vida não seria completa!

Aos meus familiares e amigos, por estarem presentes na minha vida nos momentos bons e nos ruins, sempre me ensinando a tirar o melhor de cada situação e a nunca desistir dos meus sonhos.

Ao meu companheiro Diogo, pela paciência, pelos conselhos e pelo exemplo.

Ao meu amigo e orientador Jurgen Schnellrath, por me apresentar ao incrível mundo da gemologia e por me inspirar a ser uma pessoa melhor a cada dia.

Aos funcionários do CETEM Josimar e “nininho”, pelas conversas e risadas durante a preparação das amostras.

Aos amigos de faculdade Caroline Mignot, Rebeca Benitez, João Terra, Luiza Rocha, Alexandre Freitas e Rhenan Braun.

“Vou mostrando como sou
E vou sendo como posso,
Jogando meu corpo no mundo,
Andando por todos os cantos
E pela lei natural dos encontros
Eu deixo e recebo um tanto
E passo aos olhos nus
Ou vestidos de lunetas,
Passado, presente,
Participo sendo o mistério do planeta”

Mistério do Planeta – Novos Baianos

Resumo

A opala é um material gemológico apreciado em todo mundo por conter características únicas, dentre as quais podemos destacar a sua grande diversidade de cores e efeitos óticos. Opalas apresentando o efeito ótico “olho-de-gato” são raras, tendo sido relatadas até os dias de hoje duas ocorrências no mundo, uma no Brasil e outra na Tanzânia. A ocorrência brasileira foi descoberta por volta de 1983 associada à jazida de esmeralda de Socotó, distrito de Campo Formoso, Bahia, e o único trabalho prévio realizado com estes espécimes foram realizados por Cassedanne (1990). O presente trabalho teve como principais objetivos a caracterização gemológica, a distinção das fases minerais que ocorrem associadas às opalas, bem como o papel de cada uma delas na produção do efeito ótico e cor das mesmas. As amostras foram analisadas através de ensaios diversos, como os gemológicos clássicos (índice de refração e densidade), DRX, MEV/EDS, EDXRF, WDXRF e espectroscopia Raman e UV-VIS-NIR. Os resultados de índice de refração e densidade relativamente elevados indicam que a opala mesmo quando visualmente tida como pura encontra-se associada à crisotila. Os ensaios de DRX e espectroscopia Raman também demonstraram a associação de opala e crisotila supracitada, além de fornecerem informações relativas ao grau de cristalinidade apresentado (opala-CT). As causas de cor destas opalas representam o somatório das absorções provocadas pelos íons Fe^{3+} , Ni^{2+} e Cr^{3+} presentes em inclusões, com espalhamento promovido pelo efeito Rayleigh. Os dados de MEV/EDS mostram uma microtextura complexa do material, onde finas fibras espaçadas e paralelas entre si, compostas por minerais do grupo da serpentina, quando intercrescidas por opala, causam o efeito ótico “olho-de-gato”. Este método também revelou a presença de inclusões de cromita, dendritos de manganês, minerais do grupo da clorita, e fases portadoras de níquel. Os ensaios termogravimétricos e termodifereciais (TGA/DSC) apontam para um teor de água de aproximadamente 10%.

Palavras chave; Opala Verde, Olho-de-gato, Socotó.

Abstract

Opal is a gemological material appreciated worldwide for its unique characteristics, such as wide range of colors and optical effects. Opals with cat's-eye effect are rare and only two occurrences are known, one in Brazil and another in Tanzania. The Brazilian occurrence was discovered in 1983, associated with the emerald deposit of Socotó, district of Campo Formoso, Bahia, and the only previous work carried out with these specimens were made by Cassedanne (1990). This work had as main objectives the gemological characterization, the distinction of the mineral phases that occur associated with opals and the role of each in the production of optical effect and color. The samples were analyzed by the classical gemological tests (density and refractive index), and by other tests such as XRD, MEV/EDS, EDXRF, WDXRF, Raman and UV-VIS-NIR spectroscopy. The density and refractive index values were higher than the expected, indicating that even when visually considered as pure, opal is associated with chrysotile. The DRX and Raman spectroscopy results confirm the relation between opal and chrysotile and provides information about the degree of crystallinity (opal -CT). The color of these opals are related to the interaction between the absorptions caused by Fe^{3+} , Ni^{2+} and Cr^{3+} ions, present in inclusions, and the Rayleigh scattering. MEV/EDS data show a complex microtexture of the material, where thin fibers of chrysotile spaced and parallel to each other, when intergrown by opal, cause the optical effect cat's-eye. This method also revealed the presence chromite manganese dendrites, chlorite group minerals, and nickel phases carriers as inclusions. The TGA/DSC analysis point to 10,7% of water in opals.

Keywords: Green Opal, Cat's eye, Socotó.

Índice de figuras

Figura 1 – Mapa representativo das principais regiões produtoras/potências de gemas do estado da Bahia.	14
Figura 2 – Mapa de localização geográfica do garimpo de esmeralda de Socotó.	17
Figura 3 – O Crátom do São Francisco e o escudo Atlântico.	19
Figura 4 – Distribuição das idades Arqueanas e Paleoproterozóicas no Estado da Bahia.	19
Figura 5 – Seção geológica esquemática do garimpo de Socotó.	20
Figura 6 – Mapa geológico da área de Socotó.	21
Figura 7 – Cinco espécimes de opalas com efeito olho-de-gato da Tanzânia (4,04 – 6,71 ct).	28
Figura 8 – Fotografia das opalas de Socotó in situ.	29
Figura 9 – Amostra bruta OCF9.	30
Figura 10 – Amostra bruta OCF1.	30
Figura 11 – Amostra bruta OCF6.	31
Figura 12 – Amostra bruta OCF2.	31
Figura 13 – Amostra bruta OCF7.	32
Figura 14 – Amostra lapidada em cabochão OCF16.	32
Figura 15 – Amostras lapidadas em cabochão OCF14 e 13.	33
Figura 16 – Fotografias em condição de luz transmitida das lâminas confeccionadas.	36
Figura 17 – Fotografias em condição de luz refletida das lâminas confeccionadas.	37
Figura 18 – Ilustração explicativa sobre a “Lei de Snell”.	40
Figura 19 – Curva representando as absorções encontradas no ponto um da amostra OCF10 L.	53
Figura 20 – Curva representando as absorções encontradas no ponto dois da amostra OCF8 L.	53
Figura 21 – Curva representando as absorções encontradas no ponto 3 da amostra OCF9 L.	54
Figura 22 – Espectros de absorção visando explicitar a contribuição do espalhamento Rayleigh.	56
Figura 23 – Espectros Raman de pontos selecionados.	58
Figura 24 – Espectro Raman e de fotoluminescência de uma cromita.	60
Figura 25 – Espectros de fotoluminescência obtidos.	60
Figura 26 – Difratoogramas da “ganga”.	63
Figura 27 – Difratoogramas de amostras de opala com efeito olho-de-gato.	64
Figura 28 – Difratoogramas de amostras de opala sem o efeito olho-de-gato.	65
Figura 29 – Imagem de MEV representando a crisotila (B), um mineral de níquel, titânio e manganês (A) e calcedônia (C).	67
Figura 30 – Imagem de MEV: representando a matriz de crisotila (B) e um mineral de níquel (A).	68
Figura 31 – Imagem de MEV: representando a matriz de opala (B) e dendritos de manganês (A).	69
Figura 32 – Imagem de MEV explicitando as relações entre a opala, o clinoclóro e a cromita.	71
Figura 33 – Imagem de MEV representando as relações entre a opala e a crisotila.	72
Figura 34 – Imagem de MEV estruturas internas apresentadas pelas opalas.	73

Índice de quadros

Quadro 1 – Propostas de classificação e nomenclatura para opalas.	26
Quadro 2 – Resumo dos dados gemológicos das ocorrências de opalas com efeito olho-de-gato.....	28
Quadro 3 – Descrição visual inicial das amostras selecionadas para estudo	34
Quadro 4 – Relação de amostras pós preparo.....	39
Quadro 5 – Informações sobre as análises de espectroscopia Raman realizadas	44
Quadro 6 – Resultados obtidos nos ensaios de índice de refração	48
Quadro 7 – Resultados obtidos nos ensaios de densidade e absorção de água.	49
Quadro 8 – Pontos estudados através da espectroscopia de absorção UV-VIS-NIR	51
Quadro 9 – Resumo dos materiais estudados por DRX e WDXRF.....	61
Quadro 10 – Análise qualitativa dos elementos químicos presentes nos pontos indicados.....	68
Quadro 11 - Análise qualitativa dos elementos químicos presentes nos pontos indicados.	69
Quadro 12 - Análise qualitativa dos elementos químicos presentes nos pontos indicados.	70
Quadro 13 - Análise qualitativa dos elementos químicos presentes nos pontos indicados.	71
Quadro 14 - Análise qualitativa dos elementos químicos presentes nos pontos indicados.	72

Índice de gráficos

Gráfico 1 – Distribuição dos elementos cromóforos nos pontos estudados	57
Gráfico 2 – Tipologia das opalas de acordo com a posição do principal pico de DRX.	66
Gráfico 3 – Resultado dos ensaios de TGA/DSX.	74

Índice de tabelas

Tabela 1 – Resultados das análises pontuais de microfluorescência de raios-X	52
--	----

Sumário

Resumo.....	vii
Abstract.....	viii
Índice de figuras.....	ix
Índice de quadros.....	x
Índice de gráficos.....	x
Índice de tabelas.....	x
1 Introdução	13
1.1 Objetivos	15
1.2 Metodologia	15
1.3 Localização Geográfica e Vias de acesso.....	16
2 Contexto Geológico	18
2.1 Introdução	18
2.2 Principais unidades Litoestratigráficas da região	20
2.2.1 Complexo Máfico-Ultramáfico de Campo Formoso	20
2.2.2 Grupo Jacobina	21
2.2.3 Batólito Campo Formoso.....	22
2.3 Processos Hidrotermais	22
3 Aspectos gerais das Opalas.....	24
3.1 A Gema Opala.....	24
3.2 O Mineral Opala.....	24
3.3 O efeito olho-de-gato em opalas.....	27
4 Materiais e Métodos.....	29
4.1 Materiais.....	29
4.2 Métodos.....	40
4.2.1 Índice de Refração	40
4.2.2 Densidade.....	41
4.2.3 Espectrofotometria.....	41
4.2.4 Espectroscopia Raman.....	42
4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	45
4.2.6 Difração de Raio X	45
4.2.7 Ensaio de Fluorescência de raio x.....	46
4.2.8 Ensaio Termogravimétrico e Análise Térmica Diferencial.....	47
5 Resultados e Discussões	48
5.1 Caracterização Gemológica Básica	48

5.1.1	Índice de Refração e Densidade	48
5.2	Caracterização Gemológica avançada	50
5.2.1	Espectrofotometria de Absorção UV-VIS-NIR e Microfluorescência de Raios-X.....	50
5.2.2	Espectroscopia Raman e Fotoluminescência	58
5.3	Caracterização Mineralógica	61
5.3.1	Difração de Raios-X e Fluorescência de Raios-X por dispersão de comprimento de ondas....	61
5.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura com detector de Fluorescência de Raios-X por dispersão de energia acoplado	67
5.3.3	Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica.....	74
6	Conclusão.....	76
7	Bibliografia	77

1 Introdução

O Brasil é um dos líderes mundiais na produção de gemas de cor, com destaque para os estados da Bahia, Minas Gerais, Goiás e Rio Grande do Sul. Os controles estatísticos registram, historicamente, a presença de mais de 30 variedades gemológicas em território baiano, com destaque para esmeralda, água-marinha, ametista, diamante, citrino, crisoberilo e cristal-de-rocha (Figura 1).

A descoberta de opalas no Brasil é recente. Apesar das opalas de Pedro II serem conhecidas desde 1945 (Caucia, Ghisoli & Adamos, 2009), somente no meio da década de setenta o primeiro artigo científico sobre opalas brasileiras foi publicado, relativo a ocorrência de opalas verdes da região de Boa Nova, Bahia. Até 2015 mais cinco ocorrências de opalas foram descobertas no Brasil, incluindo as opalas verdes com efeito olho-de-gato de Socotó (BA).

Apesar de ser comercializada desde o início dos anos 80, pouco se tem descrito sobre as opalas brasileiras com efeito olho-de-gato. As principais menções deste material encontram-se em revistas gemológicas, como a *Gems & Gemology*, e numa descrição mais detalhada no artigo publicado por Cassedanne (1990).

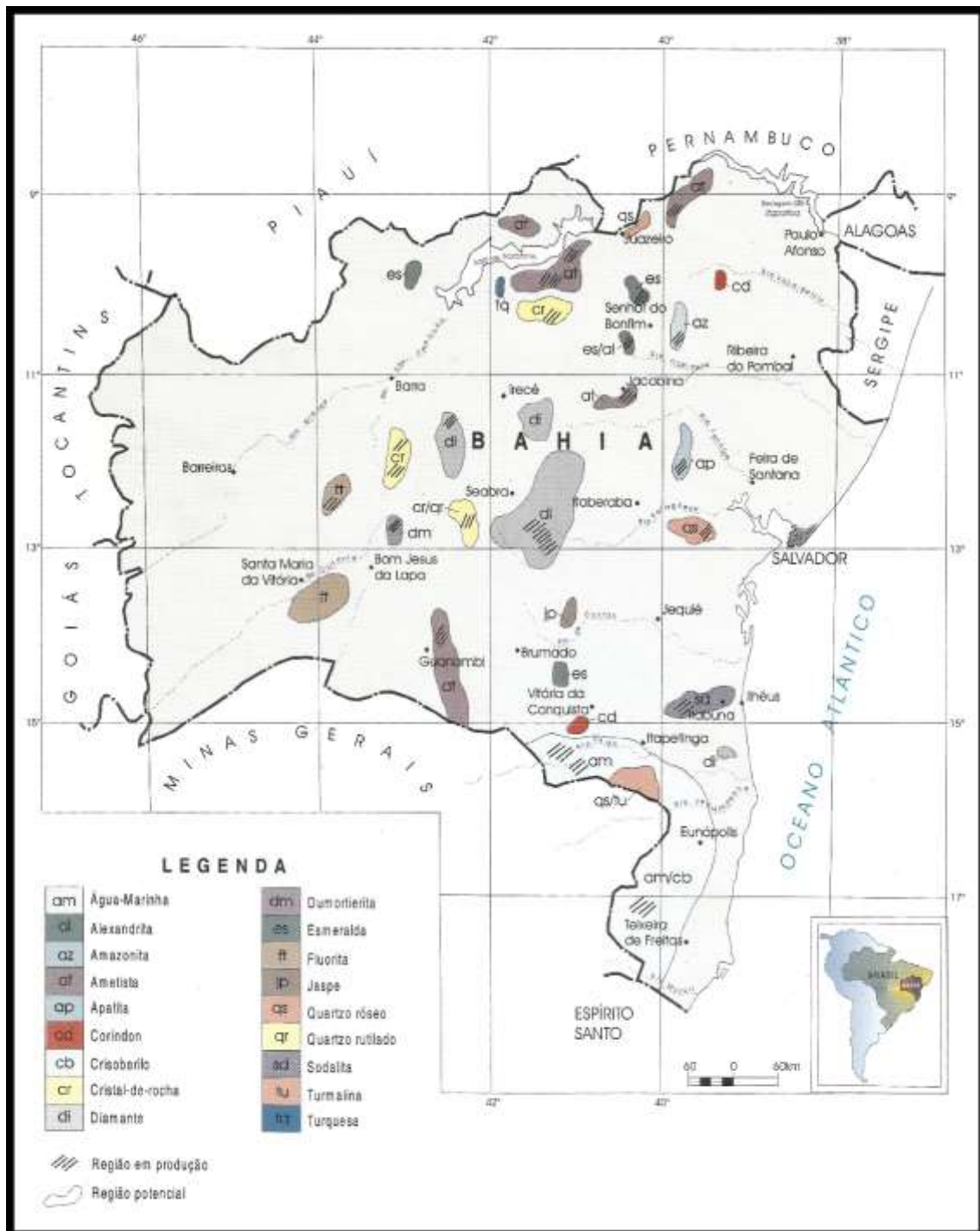


Figura 1 – Mapa representativo das principais regiões produtoras/potenciais de gemas do estado da Bahia. Adaptado de Couto (2000).

1.1 Objetivos

O principal objetivo do presente trabalho é a caracterização gemológica básica, avançada e mineralógica das opalas verdes, localmente com efeito olho-de-gato, no povoado de Socotó, Bahia.

A caracterização gemológica básica consiste nos valores de índice de refração e densidade, utilizados para a identificação do material gemológico.

A caracterização gemológica avançada consiste na elucidação dos fatores responsáveis pela causa de cor do material e na coleta da assinatura espectroscópica Raman dessas opalas.

A caracterização mineralógica visou a identificação das fases minerais portadoras dos íons cromóforos e do mineral fibroso que, associado à opala, gera o efeito olho-de-gato.

Outro objetivo deste trabalho é ajudar na promoção e reconhecimento deste material gemológico como produto brasileiro.

1.2 Metodologia

O trabalho foi realizado em quatro etapas, duas delas realizadas em escritório e as demais em laboratórios.

A primeira etapa consistiu em pesquisa bibliográfica sobre ocorrências e formas de caracterização de opalas verdes e minerais com efeito olho-de-gato, no Brasil e no mundo.

A segunda etapa foi realizada em laboratório, e consistiu em elaboração de amostras representativas, a partir das amostras brutas iniciais, que possuíssem as características necessárias para a realização dos ensaios químicos e físicos.

A terceira etapa consistiu nas análises em si. As análises termogravimétricas e termodiferenciais simultâneas (TGA/DSC), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura com fluorescência de raios-X por dispersão de energia acoplado (MEV/EDS) e fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF) foram realizadas no mesmo laboratório em que as amostras foram preparadas, no Setor de Caracterização Tecnológica do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), subordinado ao Ministério de Ciência, Tecnologia e Inovação. Já os ensaios de densidade, índice de refração, microfluorescência de raios-X por dispersão de energia (micro-EDXRF), espectroscopia

Raman e espectrofotometria de absorção na faixa do ultravioleta próximo, luz visível e infravermelho próximo (UV-VIS-NIR), foram realizados no Laboratório de Pesquisas Gemológicas (LAPEGE), também localizado no CETEM.

Por fim, a interpretação dos resultados obtidos pelas análises foi feita juntamente com a elaboração deste trabalho, em escritório.

1.3 Localização Geográfica e Vias de acesso

A mineralização estudada ocorre nos arredores do povoado de Socotó, localizado no município de Campo Formoso, no norte do Estado da Bahia, Brasil. As principais vias de acesso partem da capital Salvador (Figura 2), que fica a aproximadamente 400 km do povoado. Através da BR-324 percorre-se cerca de 112 km até a cidade de Feira de Santana, onde adota-se por 20 km a BR-116, seguidos de retorno para a BR-324, desta vez seguindo um trajeto de 102 km até a cidade de Capim Grosso. A partir de Capim Grosso a BR-407 é adotada no sentido norte por 106 km até a cidade de Senhor do Bonfim e, de lá, a BA-131 por 92 km até a cidade de Campo Formoso. A ligação entre Campo Formoso e Socotó se dá através de estrada não pavimentada, num percurso de 10 km para norte.

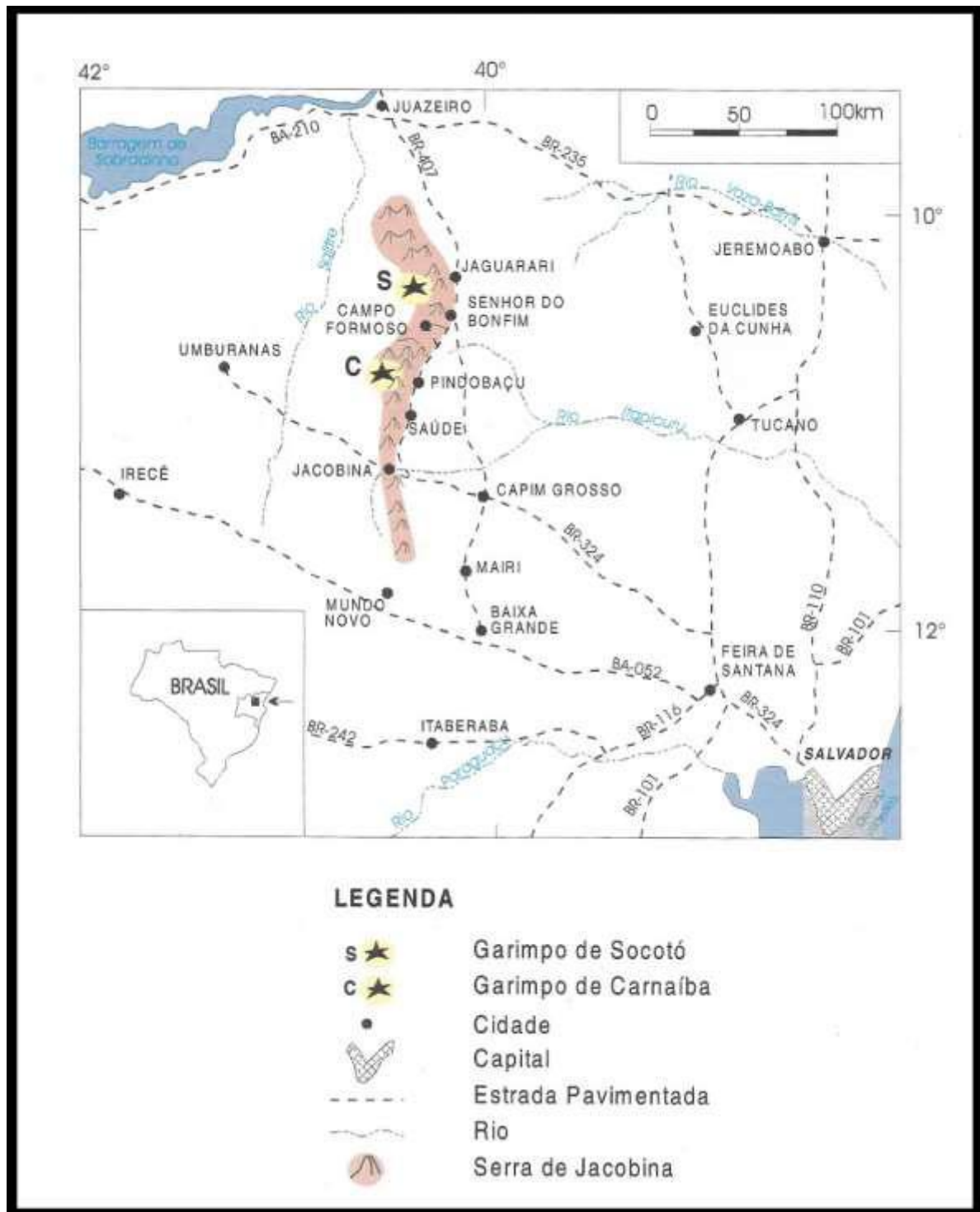


Figura 2 – Mapa de localização geográfica do garimpo de esmeralda de Socotó. Adaptado de Couto (2000).

2 Contexto Geológico

2.1 Introdução

As rochas que afloram próximas à mina de Socotó pertencem ao segmento crustal Bloco Gavião, que representa uma entidade geotectônica estabilizada durante o Paleoproterozóico, após o evento orogenético Transamazônico (Figura 3). Este bloco é o mais antigo dos quatro segmentos que compõem a parte setentrional do Cráton de São Francisco (CSF) no Estado da Bahia (Barbosa & Sabaté, 2004).

O Bloco Gavião (Figura 4) é formado majoritariamente por associações de gnaisses, anfibolitos e tonalito-granodiorito ortognaisses de fácies anfibolito (2,8-2,9 Ga), *greenstone belts* (2,9-3,2 Ga) e um núcleo de trondhjemitó-tonalito-granodiorito (TTG com 3,2-3,4 Ga), sendo os dois últimos representantes das rochas mais antigas da América do Sul (Barbosa & Sabaté, 2004).

A mineralização estudada ocorre na parte norte do Bloco Gavião, e está diretamente relacionada à intrusão, seguida por processos de alteração hidrotermal, das rochas do Batólito de Campo Formoso nos metassedimentos Paleoproterozóicos do Grupo Jacobina e no Complexo Máfico-Ultramáfico Arqueano de Campo Formoso (Barbosa *et al.*, 2012).

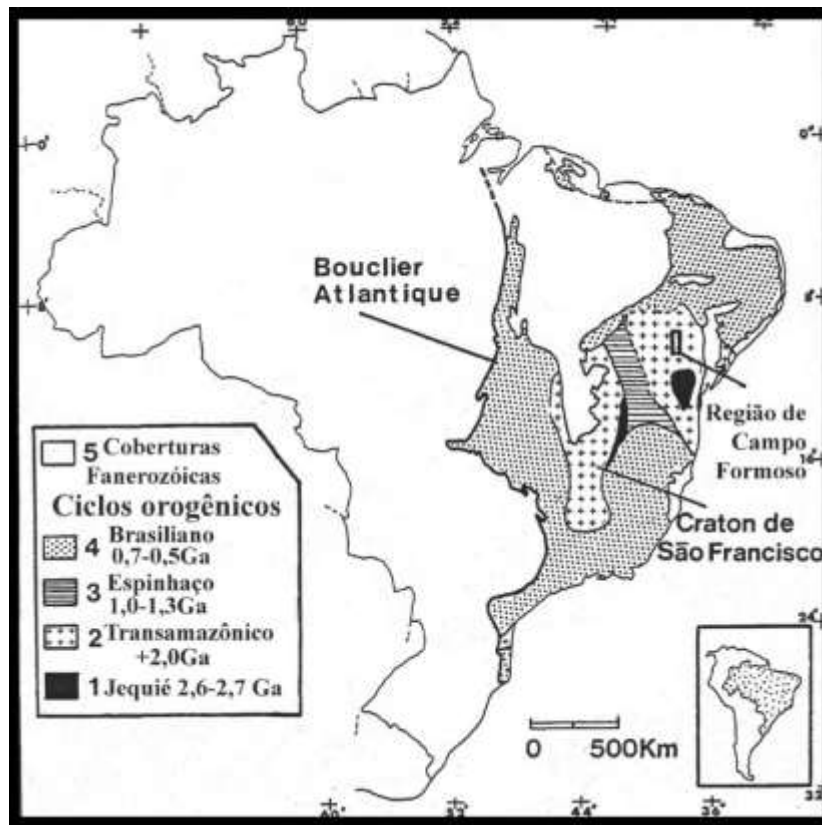


Figura 3 – O Crátom do São Francisco e o escudo Atlântico. Adaptado de: Rudowski (1989).

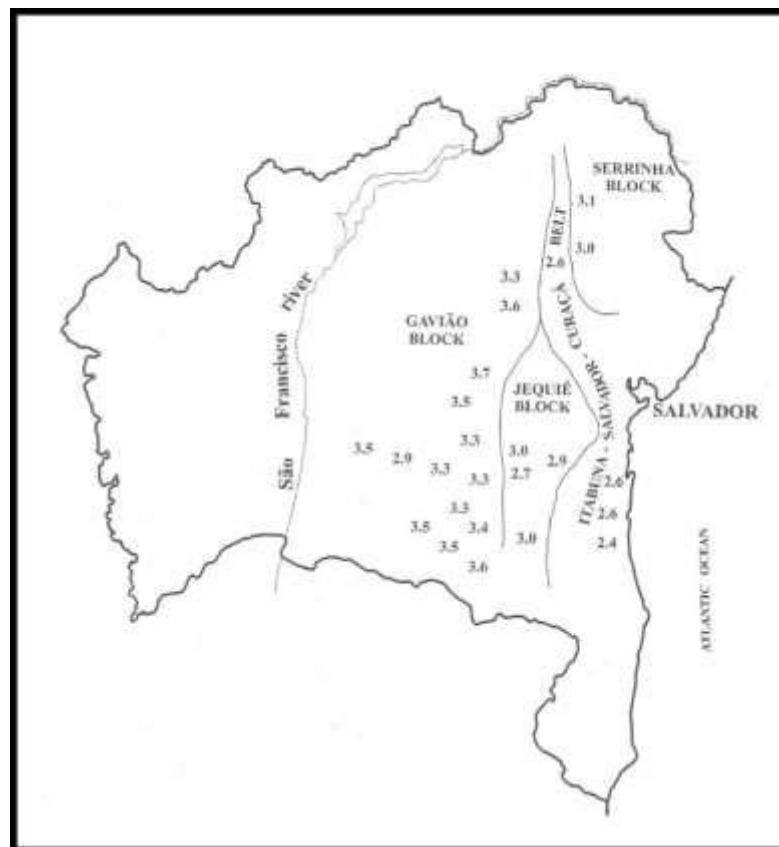


Figura 4 – Distribuição das idades Arqueanas e Paleoproterozóicas no Estado da Bahia. Retirado de: Barbosa & Sabaté (2004).

2.2 Principais unidades Litoestratigráficas da região

2.2.1 Complexo Máfico-Ultramáfico de Campo Formoso

O Complexo Máfico-Ultramáfico de Campo Formoso possui idade Paleoproterozóica, geometria lenticular alongada, com cerca de 40 km de extensão e 100 a 1.000 m de largura (Figuras 5 e 6), e aflora na borda norte-noroeste da Serra de Jacobina (Barbosa, Cruz & Souza, 2012).

Este complexo é formado por uma sequência de serpentinitos, talcoxistos e talco-tremolita-xistos, com níveis de cromititos intercalados, resultantes de intensa alteração hidrotermal e metamorfismo de fácies anfibolito sobre peridotitos e piroxenitos originais, que possivelmente formavam a porção basal de uma intrusão estratificada de grande porte (Barbosa, Cruz & Souza, 2012). Os níveis de cromititos presentes representam o principal recurso de cromo no Brasil (Zaccatini, Garuti & Martin, 2006), enquanto que os níveis de serpentinito apresentam importantes jazidas de esmeralda e molibdênio associadas.

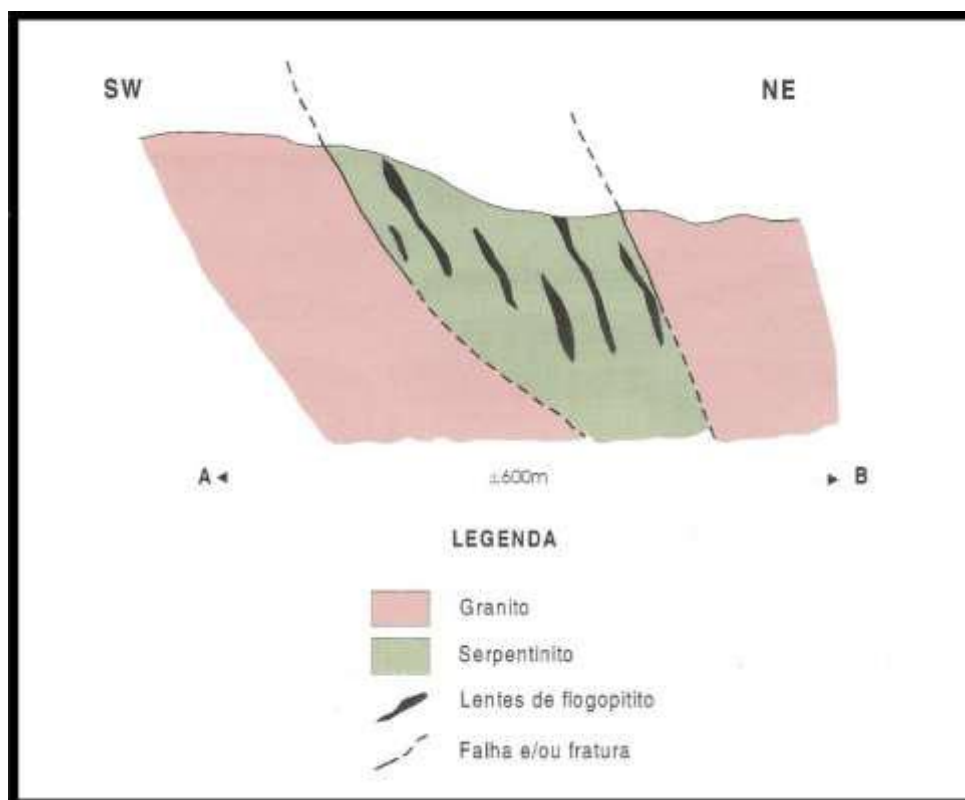


Figura 5 – Seção geológica esquemática do garimpo de Socotó. Adaptado de Couto (2000).

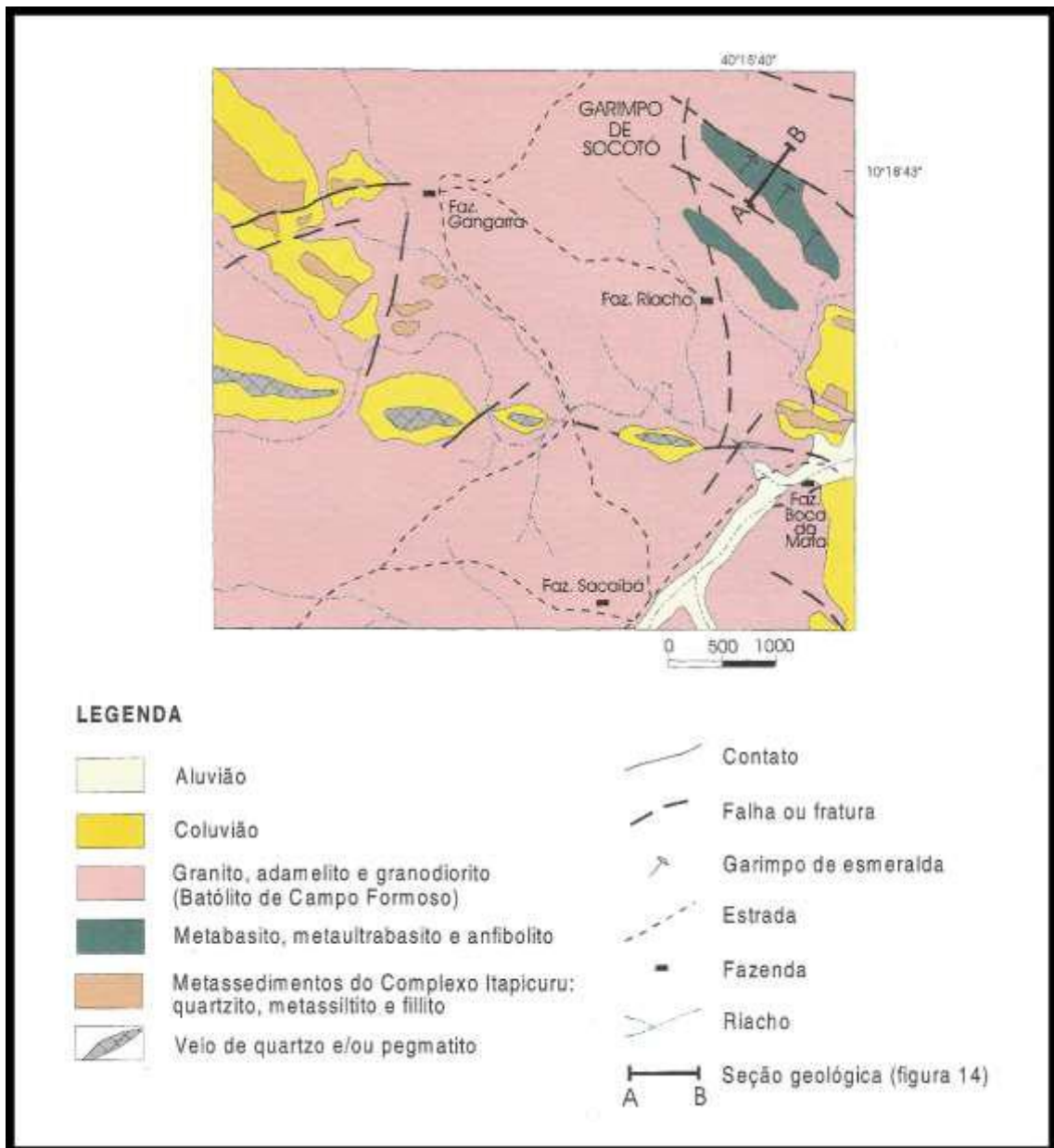


Figura 6 – Mapa geológico da área de Socotó. Adaptado de Couto (2000).

2.2.2 Grupo Jacobina

As rochas quartzíticas e metapelíticas que compõem o Grupo Jacobina foram formadas a partir do metamorfismo de fácies xisto-verde/anfibolito de sedimentos fluvio-deltáicos e marinhos da Bacia de Jacobina (Barbosa & Sabaté, 2004). Estes depósitos sedimentares ocorreram durante o Paleoproterozóico nas bordas do Bloco Gavião, impulsionados pela convergência entre os blocos Gavião e Jequié.

2.2.3 Batólito Campo Formoso

O batólito de Campo Formoso é um corpo granítico circular de 1,9 Ga, com caráter químico variando de cálcioalcalino de alto potássio a peraluminoso, constituído de intrusões polifásicas concêntricas, por aplitos e diques pegmatíticos (Rudowski, 1989). Ele foi formado como resultado final da orogenia Transamazônica (colapso do orógeno) e encontra-se intrudido no embasamento Arqueano do CSF, nas rochas Proterozóicas do Grupo Jacobina e no Complexo Máfico-Ultramáfico de Campo Formoso.

As rochas que formam o batólito consistem em muscovita-granito e biotita-muscovita granito, da borda para o centro, respectivamente. A mineralogia destes granitos é bem similar, composta majoritariamente por quartzo, oligoclásio, albita, microclina, biotita, alanita, zircão, apatita e opacos (Barbosa, Cruz & Souza, 2012). As principais diferenças entre estas unidades encontram-se na idade (Giuliani *et al.*, 1994 datou os dois pulsos magmáticos presentes por K-Ar e Ar/Ar, dando uma idade de 2032+₋₁₀ Ma para o primeiro e 1875+₋₄₅ Ma para o segundo), na granulação (a primeira é mais grossa) e no predomínio de biotita sobre muscovita na segunda. Na parte central do corpo é mais expressiva a presença de aplopegmatitos (líquidos graníticos muito evoluídos, associados a berilo) sob a forma de enxame de diques (Rudowski, 1989).

2.3 Processos Hidrotermais

Pelo menos quatro processos de alteração hidrotermal afetaram as rochas do batólito de Campo Formoso e do Complexo Máfico-Ultramáfico de Campo Formoso. Esses processos não só alteraram a mineralogia inicial dessas rochas, como também contribuíram para mineralizações através da remobilização de elementos químicos de interesse, como o berílio para formação de esmeraldas.

Os processos de alteração hidrotermal que agiram sobre os granitos de Campo Formoso foram identificados através de análises petrográficas, sendo sua cronologia relativa: greisenização, microclinização, turmalinização e silicificação (Rudowski, 1989).

Já nas rochas do Complexo Máfico-Ultramáfico de Campo Formoso, das quatro fases de alteração sofridas pelos minerais primários, três estão diretamente relacionadas à intrusão do Batólito de Campo Formoso. O processo de serpentização foi o primeiro a ocorrer, transformando os silicatos ferro-magnesianos primários em lizardita e crisotila, seguido pela cloritização, que causou a conversão do Fe²⁺ para Fe³⁺ nos minerais primários do grupo do

espinélio em um processo pseudomórfico, substituindo o cromo. Durante esta fase ocorreu também preenchimento intersticial e de bordas microporosas dos espinélios, por clinocloro cromífero. A terceira fase foi a carbonatização, que converteu a assembléia serpentizada em uma constituída por magnesita, talco, dolomita, opala e quartzo, e intensificou o processo de alteração dos espinélios.

A última fase de alteração observada foi o intemperismo, responsável por formar uma camada laterítica de aproximadamente 30 metros, composta por caulinita, goethita e minerais do grupo da esmectita.

Cada uma das quatro circulações de fluidos, responsáveis pelas alterações, envolveram composições, temperatura e pH distintas entre si (Zaccatini, Garuti & Martin, 2006).

3 Aspectos gerais das Opalas

3.1 A Gema Opala

A opala é considerada um material gemológico pela *World Jewellery Confederation* (CIBJO) por possuir características como beleza, dureza, raridade e valor comercial. As opalas na gemologia são classificadas como “preciosas” ou “comuns”, sendo nomeadas “preciosas” as que possuem o efeito ótico conhecido como jogo-de-cores ou opalização. Outra opala muito apreciada é a de cor vermelha/alaranjada conhecida como “opala de fogo”, podendo ou não ter jogo-de-cores (opalas de fogo do México), ser mais transparente ou mais leitosa, ou seja, opalescente. Já os espécimes chamados de “comuns” são representados pelas opalas sem efeitos óticos especiais, apenas opalescência, e de cores variadas.

As principais características gemológicas exibidas pelas opalas são: densidade entre 1,99 - 2,23, índice de refração variando de 1,42 - 1,47 e comportamento isotrópico sob polarizadores cruzados. O índice de refração e a densidade das opalas estão diretamente relacionados à quantidade de água presente na mesma, resultando em valores menores quanto maior for a quantidade de água.

Outras características intrínsecas destas gemas são: fratura conchoidal, brilho variando entre vítreo, resinoso, nacarado e graxo, dureza na escala de Mohs entre 4,5 a 5,5. Em relação à transparência, as opalas não apresentam um padrão, sendo encontradas na natureza espécimes completamente transparentes, parcialmente transparentes e translúcidos.

3.2 O Mineral Opala

A forma mais comum de ocorrência natural de polimorfos de sílica hidratada são as sílicas opalinas, que possuem composição geral dada pela fórmula $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde “n” geralmente varia de 0,5-2,0 (Smith, 1998). A maneira em que os grupamentos SiO se organizam nas opalas varia de: amorfa em nanoesferas concêntricas, podendo ou não apresentar empilhamento ordenado; na forma de matriz amorfa; em pequenos cristais de tridimita ou cristobalita; e sob a forma de pequenas esferas formadas por cristais de tridimita e cristobalita (lepisferas). Por apresentarem pouca ou nenhuma cristalinidade, as opalas não poderiam ser consideradas como minerais “*stricto sensu*”. Apesar disso, elas são reconhecidas pela

Associação Internacional de Mineralogia (IMA) como uma única espécie mineral, independente da organização dos seus grupamentos.

Paralelamente à classificação do IMA, mineralogistas e gemólogos subdividem as opalas levando em conta a sua organização interna (ou falta da mesma). Através da assinatura de DRX, Jones & Segnit (1971) distinguiram 3 padrões, e a partir deles propuseram uma classificação e nomenclatura para opalas: opala-A, opala-C e opala-CT. Essa classificação foi revista por Flörke *et al.* (1991), que analisou imagens de microsonda e as assinaturas de DRX, e subdividiu as opalas-A em opala-AG e opala-AN. A classificação das opalas de acordo com a sua assinatura de DRX, também conhecida como “tipologia das opalas”, é a mais utilizada para separar os seus subespécimes até os dias de hoje.

Com o passar dos anos e surgimento de novas tecnologias, mais duas classificações foram propostas para estes minerais. Baseadas em análises que permitem observar as opalas em escalas bem pequenas, como a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e as espectroscopias Raman, *fourier transform infrared* (FTIR) e por ressonância magnética nuclear (NMR), Smith (1998) e Wilson (2014) levantaram a possibilidade de que as opalas estariam precipitadamente classificadas como cristalinas. Ao constatarem que as regiões ordenadas ocorriam em uma matriz desordenada, e que a proporção de matriz era muito maior, propuseram que o termo mais apropriado para descrever esse material seria paracristalino, o que implica em ordem parcial em uma matriz desordenada, com ligação contínua entre estas fases (Quadro 1).

As causas de cor das opalas estão diretamente relacionadas a efeitos óticos e/ou inclusões minerais, mesmo quando são muito pequenas para serem detectadas (Fritsch *et al.*, 1999, 2002).

Quadro 1 – Propostas de classificação e nomenclatura para opalas.

Propostas de classificação e nomenclatura de opalas			
Jones & Segnit (1971) DRX	Flörke et al. (1991) DRX+TEM	Smith (1998) DRX (CuKa)+TEM	Wilson (2014) DRX, FTR, Raman, NVR e XANES
Opala cristalina	Opala cristalina	Opala paracristalina	Opala paracristalina
Opala-CT Padrão de DRX de cristobalita em vários graus de arranjos desordenados, que resulta nos picos de tridimita e no deslocamento das linhas da cristobalita.	Opala-CT Padrão de DRX composto por uma mistura de cristobalita e tridimita, que ocorrem de maneira fibrosa e lamelar.	Opala-CT Padrão de DRX representado por um pico bem definido na região de 22° (ângulo 2θ) e um segundo mais fraco em 36°(2θ). As imagens de TEM mostram que pequenas regiões bem ordenadas ocorrem em uma matriz de opala desordenada, sendo a matriz a maior constituinte.	Opala-TC Padrão de DRX apresentando máximo de difração entre 4.04-4.12 Å (espaçamento interplanar d) somada a evidência espectroscópica da dominância de tridimita sobre cristobalita.
Opala-C Padrão de DRX de cristobalita ordenada, com pequenas evidências de tridimita.	Opala-C Padrão de DRX de cristobalita, que ocorre de maneira lamelar e desordenada.	Opala-C Paradão de DRX similar ao da cristobalita, e apresenta em imagens TEM domínios ordenados. Porém, por esses domínios representarem menos de 50% do material, o mesmo deve ser referido como paracristalino.	Opala-CT Padrão de DRX apresentando máximo de difração entre 4.04-4.08 Å, com critério adicional de que este pico apresente um estreitamento na metade da sua altura.
Opala não cristalina	Opala não cristalina	Opala não cristalina	Opala não cristalina
Opala-A Padrão de DRX diretamente relacionado com o tamanho das nanoesferas que as compõe. A assinatura difusa indica um alto grau de desordem, próximo ao estado amorfo.	Opala-AG Padrão de DRX difuso, constituída por esferas de sílica, semelhantes à forma de um gel.	Opala-AG Padrão de DRX caracterizado por um largo pico entre 20°-30° (2θ). Imagens TEM mostram que estas opalas são compostas de nanoesferas em arranjo similar ao de gel.	Opala-AG Não foi objeto deste estudo
	Opala-AN Padrão de DRX difuso, constituída por massas botrioidais, semelhantes à forma do vidro.	Opala-AN Padrão de DRX similar ao da opala-AG, porem suas imagens de TEM mostram que as estruturas esféricas encontram-se em arranjo similar ao de vidro.	Opala-AN Não foi objeto deste estudo

3.3 O efeito olho-de-gato em opalas

O efeito ótico de acatassolamento, também conhecido como olho-de-gato, é caracterizado pela presença de uma linha branca de aparência leitosa em certas faixas do mineral (Evangelista, 2002). Este efeito é causado pela interação da luz visível com estruturas orientadas do material, como finas fibras cristalinas, cavidades, canais, tubos de crescimento ou inclusões em forma de agulhas, dispostos paralelamente. Quando as partículas presentes possuem dimensões maiores que o comprimento de onda da luz visível, esta é espalhada e recombinada, produzindo a cor branca (Fritsch & Rossman, 1988a). As gemas que apresentam esse efeito geralmente são lapidadas em cabochão, de modo a ressaltar a linha luminosa que aparece perpendicular à direção das inclusões.

Segundo o Manual Técnico de Gemas (DNPM/IBGM, 2005) cerca de vinte espécies minerais podem apresentar o efeito olho-de-gato. Os principais representantes destes minerais são os crisoberilos, onde este efeito foi primeiramente descrito (quando se diz “eu possuo um olho-de-gato” subentende-se que a pessoa possui um crisoberilo), as turmalinas, os berilos, os quartzos e os córindons. A presença do efeito olho-de-gato em minerais, do ponto de vista do mercado gemológico, é considerada um fator positivo e agregador de valor aos mesmos.

O primeiro relato de opala apresentando o efeito olho-de-gato data de 1983, uma gema sem origem geográfica informada de cor laranja/marrom, em uma nota da seção *Gem Trade Lab Notes* da revista *Gems & Gemology*. Este material foi analisado por DRX, que apontou a presença de opala e um mineral do grupo da serpentina.

No início dos anos 90 o primeiro e único artigo sobre opalas com efeito olho-de-gato brasileiras foi publicado por Cassedanne (1990), apresentando resultados de ensaios de DRX, densidade, índice de refração, comportamento ao espectroscópio portátil e ao polariscópio (Quadro 2). Em seu trabalho, Cassedanne separou o material bruto em ganga e veios fibrosos, sendo os principais componentes da ganga o clinocloro e magnetita, e dos veios a opala e a crisotila. O ferro ferroso foi interpretado por ele como o causador da cor verde nas opalas.

Durante as décadas de 1990, 2000 e 2010, diversas notas sobre as opalas com olho-de-gato foram publicadas na revista *Gems & Gemology* (Koivula & Kammerling, 1990; Calderon & Hurwit, 1992; Koivula, Kammerling & Fritsch, 1994; Moses & Crowningshield, 1997; Wentzell & Reinitz, 1998; Hyrs, 2002). Em 1995 uma nova ocorrência de opalas com o efeito olho-de-gato foi descoberta, localizada na Tanzânia. Seus dados gemológicos típicos foram publicados por Johnson & Koivula (1998) e Fritsch (2007). A principal diferença visual entre

os espécimes africanos e os brasileiros é a cor, sendo as opalas do Brasil mais ricas em tons esverdeados/amarelados e as da Tanzânia mais ricas em laranjas e marrons (Figura 7).

Quadro 2 – Resumo dos dados gemológicos das ocorrências de opalas com efeito olho-de-gato.

Resumo de dados gemológicos sobre opalas com olho-de-gato			
Dados coletados	Cassedanne, 1990	Calderon & Hurwit, 1992 (amostras brasileiras, origem desconhecida)	Fritsch, 2007 (amostras africanas)
Índice de Refração	n1= 1,46 e n2= 1,45	n1= 1,45 e n2= 1,47	n1= 1,44
Densidade	2,15	2,01 ± 0,10	2,03 - 2,11
Cor	As amostras apresentam diversos tons de verde: garrafa, oliva, escuro e acastanhados	Amarelo esverdeado	Amostras apresentam cores variando entre amarelo, laranja, laranja amarronzado e marrom alaranjado
Outros	Apresenta pleocroísmo, e uma grande banda de absorção entre 400 e 490nm quando observada através de espectroscópio de bolso	Em espectroscópio de bolso apresenta uma absorção generalizada abaixo de 530nm e duas bandas fracas em 620 e 670nm	Em espectroscópio apresenta uma absorção generalizada entre 400 e 500nm



Figura 7 – Cinco espécimes de opalas com efeito olho-de-gato da tanzânia (4,04 – 6,71 ct). Retirado de Johnson & Koivula (1998).

4 Materiais e Métodos

4.1 Materiais

Para a realização do presente estudo foram utilizadas amostras sob a forma de pó, pequenos blocos e lâminas delgadas, confeccionadas a partir de treze amostras brutas, coletadas em 2012 pelo pesquisador Jurgen Schnellrath do CETEM, nas proximidades da Fazenda da Gangorra (Figuras 8 a 13), em Socotó, Bahia. Além destas, três amostras lapidadas em cabochões completam o conjunto estudado (Figuras 14 e 15).



Figura 8 – Fotografia da opala de Socotó *in situ*. Na ponta do facão usado como escala vê-se a opala mais limpa e ao redor ela encontra-se superficialmente oxidada.



Figura 9 – Amostra bruta OCF9. Observa-se um nível na base mais esbranquiçado e veios com diversos tons de verde apresentando localmente efeito olho-de-gato.



Figura 10 – Amostra bruta OCF1. Os tons mais claros representam a ganga e o veio verde central é formado por opala visualmente pura.



Figura 11 – Amostra bruta OCF6. A parte superior da amostra com tons verde muito claro correspondem à ganga, os veios de opala apresentam diversos tons de verde e localmente observa-se regiões formadas somente por mineral fibroso



Figura 12 – Amostra bruta OCF2.

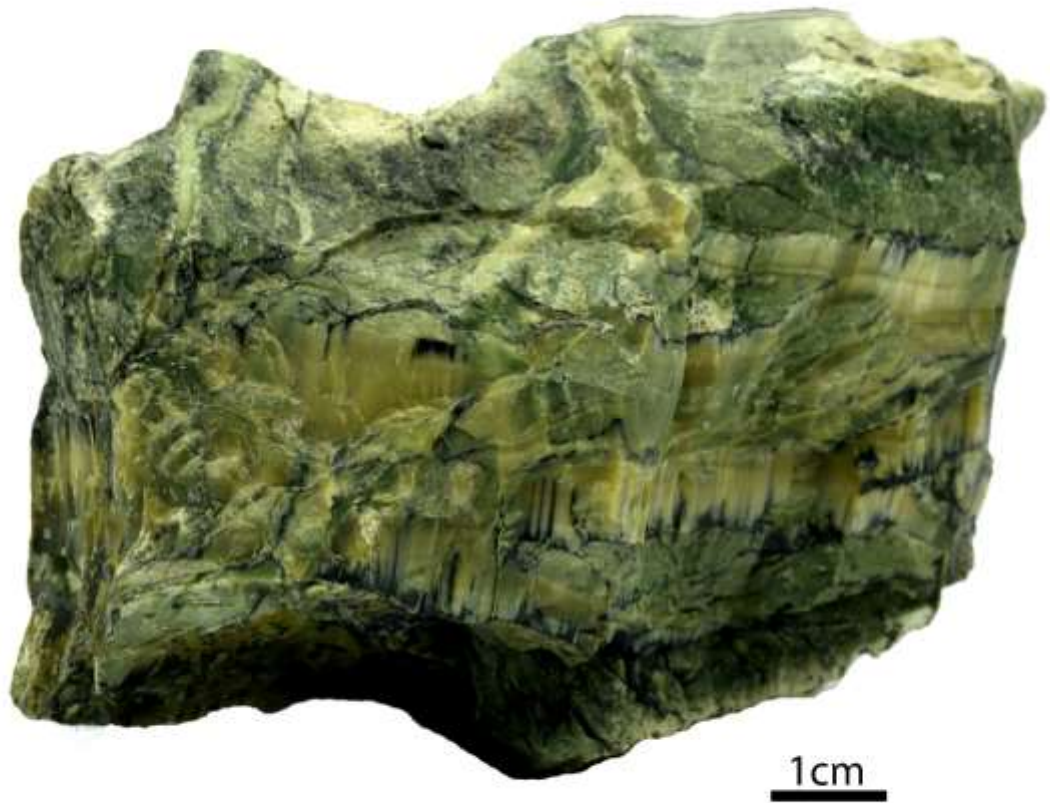


Figura 13 – Amostra bruta OCF7. Destaque para os veios amarelados contendo o efeito olho-de-gato.



Figura 14 – Amostra lapidada em cabochão OCF16



Figura 15 – Amostras lapidadas em cabochão OCF14 e OCF13, da esquerda para a direita.

As amostras brutas consistem, de uma maneira geral, de rocha de aparência heterogênea, formada por uma matriz verde médio a escuro, cortada por veios de diversos tons de verde podendo ou não apresentar o efeito olho-de-gato (Quadro 3). Associada a essa matriz, encontra-se um material verde muito claro, friável, chamado de “ganga” por Cassedanne (1990). Tanto a ganga quanto a matriz verde escura não apresentam valor gemológico, por possuírem baixa coesão e falta de transparência. As partes do material que são consideradas de interesse gemológico são os veios de opala verde (diversos tons) transparentes e translúcidos, e os veios de diversos tons (verdes e marrons) com efeito ótico olho-de-gato.

Quadro 3 – Descrição visual inicial das amostras selecionadas para estudo

Descrição das amostras iniciais selecionadas para estudo		
Nome	Peso	Descrição visual
OCF1	124,51 g	Amostra bruta, heterogênea, apresentando veio centimétrico, de cor verde médio a escuro e alta coesão, em uma matriz verde muito claro, friável, contendo pequenos pontos pretos. Cortando ambas as partes supracitadas ocorrem veios pretos milimétricos.
OCF2	48,42 g	Amostra bruta, heterogênea, sendo sua parte central composta por um material de aspecto opaco e cor amarelada, contendo por vezes veios milimétricos, com o efeito olho-de-gato, e suas extremidades formadas por material translúcido, castanho, contendo o efeito olho-de-gato. Apresenta, por vezes, veios pretos milimétricos.
OCF3	145,61 g	Amostra bruta, heterogênea, composta por material coeso, com tons de verde que variam do muito claro ao escuro de maneira disforme, contendo veio verde claro amarelado, milimétrico, de aspecto opaco e fibroso. Apresenta também, veios pretos milimétricos cortando toda a amostra, e pontos pretos distribuídos de maneira aleatória, exceto no veio fibroso.
OCF4	161,86 g	Amostra bruta, heterogênea, que consiste em material verde muito claro, friável, contendo pontos pretos dispersos, cortado por diversos veios milimétricos de maior coesão, de cor verde escuro, em sua maioria apresentando o efeito olho de gato. Localmente exibe veios pretos milimétricos.
OCF5	357,40 g	Amostra bruta, heterogênea, formada por material verde muito claro, friável, com pontos pretos dispersos, cortado por veios de dimensões de milimétricas a centimétricas, de material coeso apresentando diversas cores (verde maçã, verde escuro e verde médio). Ocorrem também veios milimétricos amarelados apresentando o efeito olho-de-gato, pretos e localmente pequenas cavidades, onde somente se vê um mineral de hábito fibroso e cor amarelo claro.
OCF6	345,40 g	Amostra bruta, heterogênea, apresentando material friável verde muito claro, com pontos pretos distribuídos de maneira aleatória, bordejando um veio centimétrico de material coeso. O veio possui composição heterogênea, apresentando zoneamento de cor (verde maçã no centro, passando para verde médio, terminando com verde escuro). Exibe localmente pequenas cavidades preenchidas por mineral de hábito fibroso e cor amarelo claro. Cortando toda a amostra de maneira aleatória ocorrem veios milimétricos pretos e amarelados com efeito olho-de-gato.
OCF7	630,40 g	Amostra bruta, heterogênea, composta por matriz coesa, em tons de verde variando do muito claro ao escuro, apresentando pontos pretos distribuídos de forma aleatória. Essa matriz encontra-se cortada por diversos veios marrons amarelados, milimétricos e centimétricos, apresentando efeito olho-de-gato, veios verde maçã e pretos, ambos milimétricos.

OCF8	480,60g	Amostra bruta, heterogênea, formada por matriz coesa, de cor variando do verde muito claro ao verde escuro, contendo aleatoriamente pontos pretos. Essa matriz é seccionada por veios verde musgo com efeito olho-de-gato, variando de milimétricos a centimétricos, um grande veio de dimensões centimétricas e variados tons de verde (maçã, claro, médio e escuro), seguido por fase contendo material branco coeso, em formas circulares. Veios pretos milimétricos ocorrem de maneira aleatória por toda a amostra.
OCF9	614,50 g	Amostra bruta, heterogênea, composta por camadas sub-paralelas, apresentando nas extremidades material pouco coeso, verde muito claro, com pontos pretos aleatoriamente distribuídos. O centro consiste em matriz coesa, de cor verde muito claro e verde maçã, cortada por veios brancos, de mineral com hábito fibroso, por vezes apresentando efeito olho-de-gato, e por veios pretos, ambos milimétricos. Em uma das interfaces material coeso/pouco coeso ocorre uma camada milimétrica de mineral branco, opaco, contendo formas circulares compostas de um mineral preto.
OCF10	448,05 g	Amostra bruta, heterogênea, composta por matriz pouco coesa, de cor variando de verde muito claro amarelado a verde claro, apresentando pontos pretos distribuídos de maneira aleatória. Esta matriz encontra-se cortada por veios verde musgo e verde claro, milimétricos, com efeito olho-de-gato.
OCF11	174,28 g	Amostra bruta, heterogênea, contendo extremos pouco coesos, verde muito claro, com pontos pretos disseminados, e centro coeso, verde médio amarelado com efeito olho-de-gato. Cortando toda a amostra ocorrem veios pretos milimétricos.
OCF12	8,06 g	Amostra bruta, heterogênea, coesa, consistindo em matriz verde escura e veio amarelado apresentando efeito olho-de-gato, ambos cortados por veios pretos milimétricos.
OCF13	9,189 ct	Amostra lapidada em cabochão, heterogênea, possui matriz verde médio cortada por veios amarelados com efeito olho-de-gato e preto, ambos milimétricos.
OCF14	10,029 ct	Amostra lapidada em cabochão, heterogênea, com matriz verde escuro a médio, cortada por veios amarelados, milimétricos, com efeito olho-de-gato. Localmente exibe uma área branca. Cortando todas as partes descritas, ocorrem veios pretos milimétricos.
OCF15	0,937 g	Amostra bruta, heterogênea, coesa, contendo veios verde maçã e amarelado com efeito olho-de-gato, ambos milimétricos, numa matriz verde escura, com veios pretos também milimétricos.
OCF16	2,293 ct	Amostra lapidada em cabochão, homogênea, contendo o efeito olho-de-gato em toda a sua extensão, de cor verde musgo em luz pontual e castanho sob luz difusa.

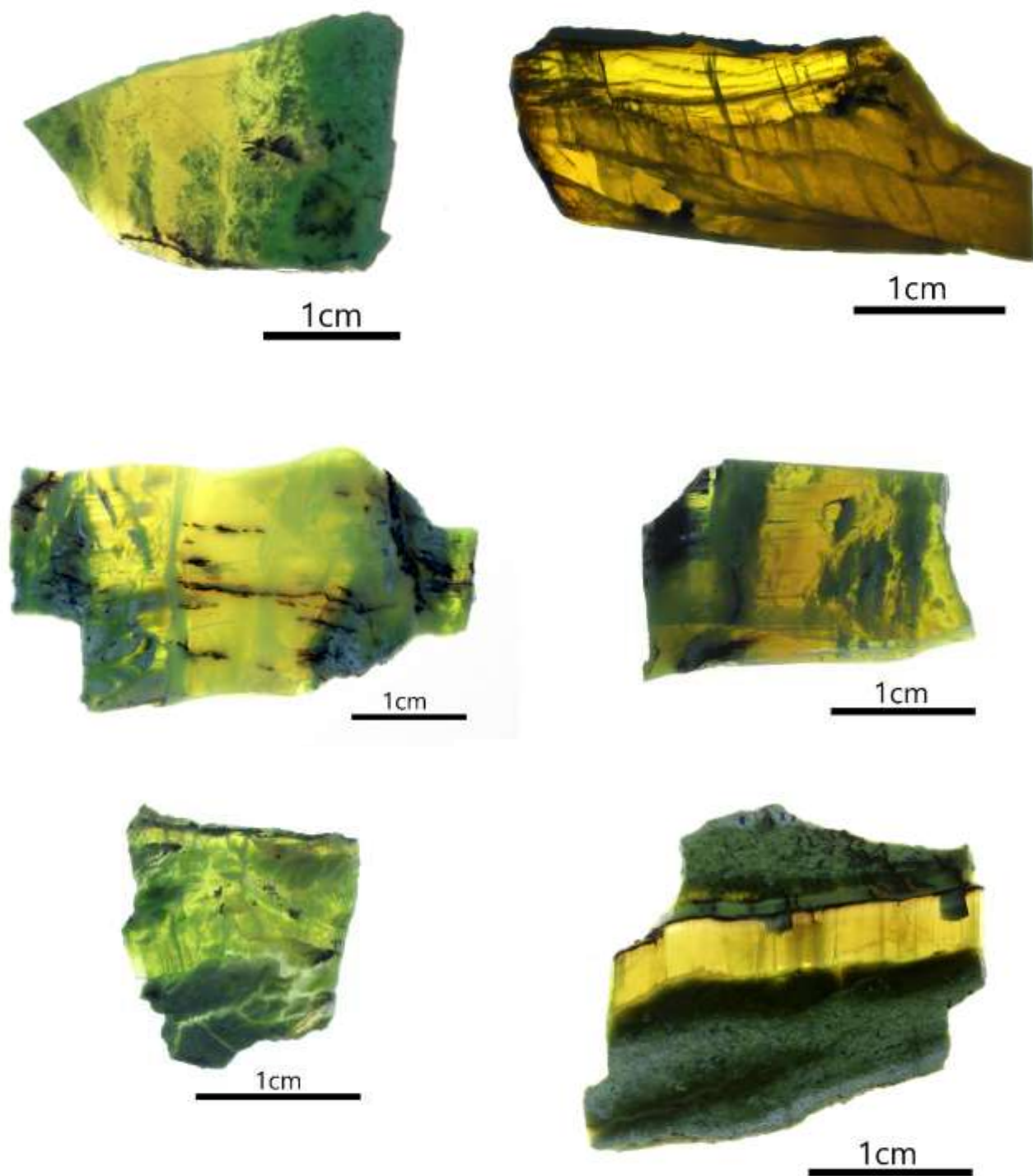


Figura 16 – Fotografias em condição de luz transmitida das lâminas confeccionadas. De cima para baixo, da esquerda para a direita: OCF1 L, OCF2 L, OCF5 L, OCF7 L, OCF10 L e OCF11 L.

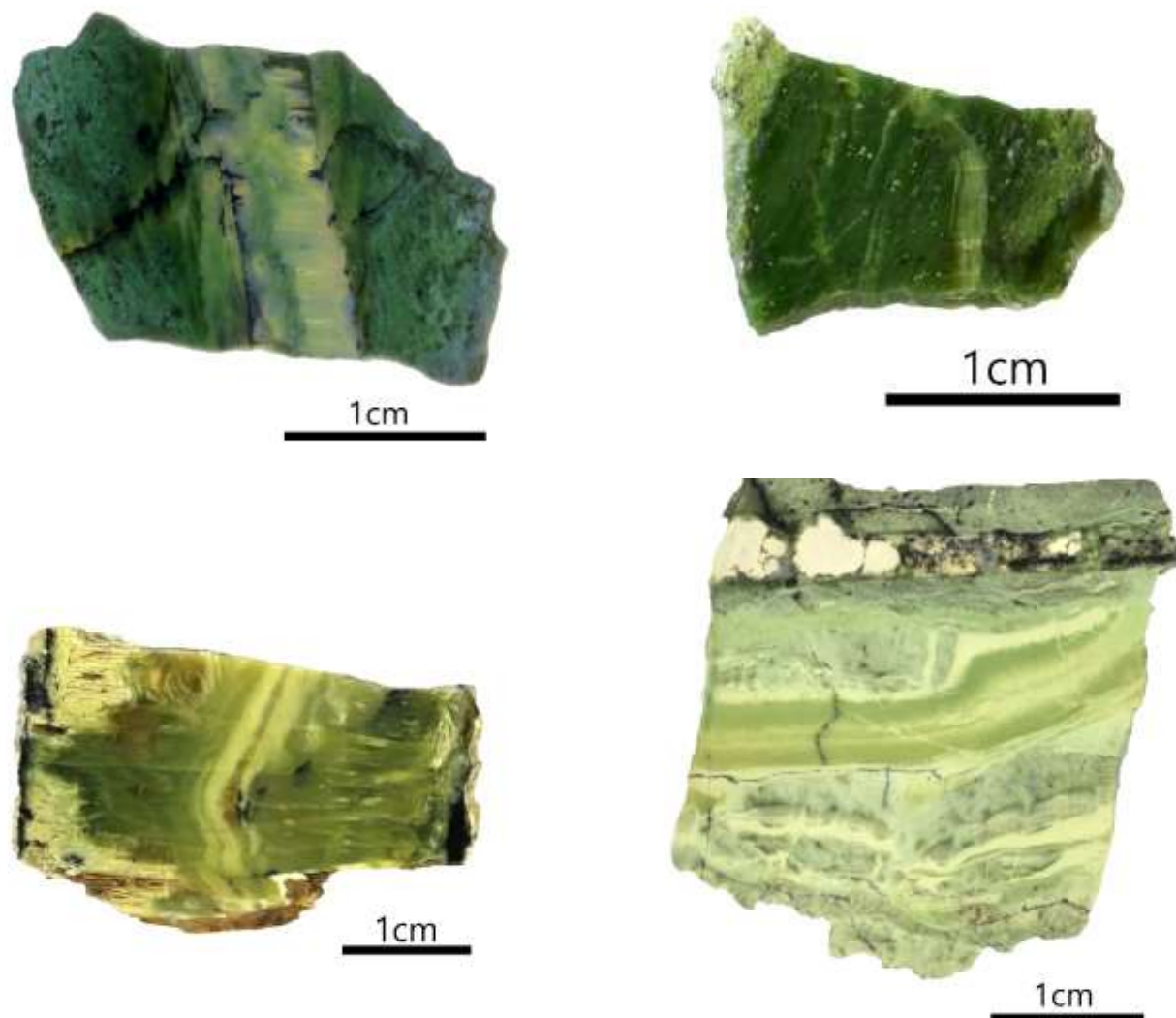


Figura 17 – Fotografias em condição de luz refletida das lâminas confeccionadas. De cima para baixo, da esquerda para a direita: OCF3 L, OCF4 L, OCF6 L e OCF9 L.

As lâminas utilizadas nos ensaios de Raman, MEV/EDS, espectrofotometria UV-VIS-NIR e micro-EDXRF (Figuras 16 e 17) foram feitas de porções selecionadas a olho nu por serem menos friáveis e por conterem opala hora pura, hora apresentando o efeito olho-de-gato. Inicialmente fatias de 4mm foram cortadas das amostras brutas iniciais, utilizando uma serra da *South Bay Technology*, modelo 660 *Low Speed Diamond Wheel Saw*, com disco diamantado e água como lubrificante. Após o corte, as fatias foram desbastadas manualmente no preparador de amostras *Struers*, modelo *TegraSystem*, o qual teve a mesa rotatória programada para velocidade de 400 rpm e água para lubrificar, usando as lixas de 125, 70, 40, 15 e 6 μ m, em sequência e nesta ordem. Para o polimento foram utilizados panos com suspensão diamantada

de 3 e 1 μm respectivamente. O resultado desse processo foram lâminas de aproximadamente 1 mm com uma das superfícies perfeitamente polida (Quadro 4).

Para que as amostras brutas atingissem granulometria menor que 100 μm (pó), necessária para a realização dos ensaios de DRX, WDXRF e TGA/DSC, partes de interesse das amostras foram serradas e maceradas manualmente em cadinho de ágata. O produto da maceração foi colocado no equipamento *Planetary Mono Mill PULVERISETTE 6*, configurado em 300 rpm durante três minutos, afim de atingir aspecto de pó. Por fim, para garantir que as amostras estivessem na granulometria apropriada para os ensaios, as mesmas foram passadas em sua totalidade pela peneira de 106 μm .

As amostras feitas para os ensaios de índice de refração e densidade consistiam em blocos milimétricos, serrados a partir de áreas selecionadas das amostras brutas. Posteriormente, as amostras selecionadas somente para as leituras dos índices tiveram uma de suas faces desbastadas e polidas, conforme o procedimento realizado anteriormente para polir as lâminas.

Quadro 4 – Relação de amostras pós preparo. As amostras seguidas das letras “A”, “B” e “C” foram usadas para os ensaios de DRX e WDXRF e as seguidas das letras “DT” foram usadas nos ensaios de TGA/DSC. As letras “N” e “P” indicam as amostras usadas nos ensaios de índice de refração e densidade respectivamente. As amostras acompanhadas da letra “L” foram usadas para a realização dos demais ensaios.

Relação de amostras			
Amostras iniciais	Amostras confeccionadas a partir das iniciais		
	Pó	Lâminas	Blocos
OCF1	OCF1 A, B e DT	OCF1 L	OCF1 N e P
OCF2	OCF2 A	OCF2 L	—
OCF3	OCF3 A e B	OCF3 L	—
OCF4	OCF4 A e B	OCF4 L	OCF4 N
OCF5	OCF5 A, B, C e DT	OCF5 L	OCF5 N1, N2 e P
OCF6	OCF6 A, B e C	OCF6 L	OCF6 N e P
OCF7	OCF7 A e B	OCF7 L	—
OCF8	OCF8 A e B	OCF8 L	OCF8 P1 e P2
OCF9	OCF9 A e B	OCF9 L	—
OCF10	OCF10 A e B	OCF10 L	—
OCF11	—	OCF11 L	OCF11 N1 e N2
OCF12	—	—	—
OCF13	—	—	—
OCF14	—	—	—
OCF15	—	—	—
OCF16	—	—	—

4.2 Métodos

4.2.1 Índice de Refração

O índice de refração consiste em um valor numérico (n), calculado através da “Lei de Snell” de refração (Figura 18), que representa uma mudança na direção de propagação e velocidade da luz na interface exata de dois meios óticos (refração). Por ser específico para cada interface de dois meios, mensurar o mesmo implica numa forma de se determinar a substância estudada.

Para a leitura dos índices foi utilizado um refratômetro gemológico de contato *Schneider* RF2, que tem como princípio de funcionamento a reflexão interna total da luz, situação na qual a luz quando passa de um meio com determinado índice (n_1) para outro de menor índice (n_2), é refratada rasante à interface dos dois meios. Em cada amostra foram realizadas quatro leituras em uma mesma superfície, nos ângulos de 0° , 45° , 90° e 135° respectivamente.

Os dados obtidos foram interpretados através de comparações aos tabelados por Lazzarelli (2002) e aos obtidos em bibliografias prévias.

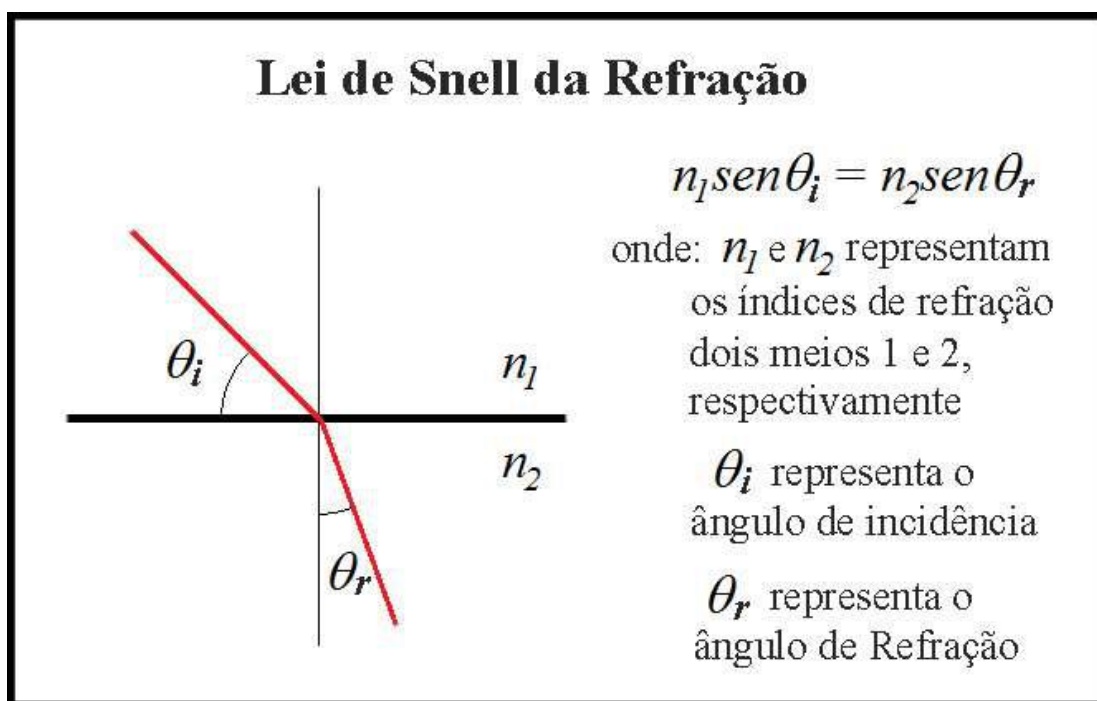


Figura 18 – Ilustração explicativa sobre a “Lei de Snell”. Adaptado de Chvátal (2007).

4.2.2 Densidade

Densidade é uma das propriedades físicas mais importantes para a identificação de um mineral. Representada por um número puro, ela é obtida através da relação entre o peso específico de um mineral e o peso específico da água a 4°C (Evangelista, 2002). 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 H₂O (Fórmula 1).

$$d = \frac{P_{ar}}{P_{ar} - P_{água}}$$

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

As amostras foram pesadas individualmente em uma balança hidrostática (Mettler Toledo JPI603C), 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, o peso de igual volume de H₂O foi calculado através da diferença entre o peso no ar e o peso na água.

Como uma forma de demonstrar a porosidade presente nas amostras, as mesmas passaram 30 dias imersas em água deionizada, onde novos pesos no ar foram efetuados. Por falta de normas técnicas sobre a absorção de água em minerais, as absorções foram calculadas através da fórmula proposta para o cálculo de absorção de água de argamassas e concretos endurecidos presente na norma NBR 9778 (2009). Como as opalas são minerais que facilmente perdem sua água, as etapas de aquecimento antes da primeira pesagem a seco não foram realizadas. (Fórmula 2).

$$A = \frac{M_{sat} - M_{seco}}{M_{seco}}$$

Fórmula 2 – Cálculo da absorção do material a partir dos seus pesos secos (M_{seco}) e saturado (M_{sat})

4.2.3 Espectrofotometria

A cor é uma das propriedades mais pronunciadas dos minerais, sendo definida pelo somatório dos comprimentos de onda do espectro eletromagnético transmitidos pelo material (Evangelista, 2002). Uma das formas mais eficazes de avaliar as causas de cor em minerais é através da espectrofotometria da luz visível. Esse tipo de espectroscopia é capaz de medir, através da incidência de uma fonte luminosa na amostra e posterior detecção da interação entre as mesmas, as absorções e as posições do espectro eletromagnético nas quais elas ocorrem.

Na maioria dos minerais as causas de suas cores estão relacionadas às absorções seletivas de luz que os mesmos apresentam. Os mecanismos que provocam essas absorções em níveis atômicos são representados pelas transições eletrônicas nos orbitais mais externos dos elementos químicos (geralmente os elementos 3d da tabela periódica, que se encontram de forma dispersa no mineral ou em suas inclusões), pelas transferências de carga entre elementos químicos e por centros de cor. Algumas absorções podem ainda estar relacionadas a estruturas de maior escala, como as formadas pela “Teoria das Bandas”.

Além de absorções, alguns minerais possuem cor resultante da interferência, difração e dispersão da luz em suas estruturas internas. Os principais fenômenos físicos causadores de cor são: interferência em filmes finos, difração da luz e os espalhamentos Rayleigh e Mie.

O equipamento utilizado nas análises de espectrofotometria foi o espectrômetro *Perkin Elmer Lambda 750S*, equipado com uma esfera de integração. A região do espectro eletromagnético selecionada para este estudo foi de 350-800nm, que cobre a parte proximal do ultravioleta (UV, 350 - 370 nm), o campo da luz visível (VIS, 370 – 750 nm) e o infravermelho proximal (NIR, 750 – 800 nm).

Foram estudados um total de quinze pontos distribuídos por dez amostras, escolhidos através de observação em microscópio em posição de luz transmitida por conterem regiões de interesse.

4.2.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman vem sendo cada vez mais utilizada no meio gemológico como uma ferramenta para a identificação das espécies minerais. Por estar diretamente relacionada aos átomos e ligações moleculares presentes, é única e específica para cada tipo de material. Uma das formas de se provocar e mensurar esse efeito é através da incidência de energia monocromática, com comprimento de onda entre o UV e o NIR, e posterior coleta dos comprimentos de onda devolvidos pela amostra.

O princípio do funcionamento do efeito Raman é explicado pela mecânica quântica da seguinte maneira: Os estados vibracionais de uma molécula ou cristal, assim como os níveis energéticos em que se localizam os elétrons, só podem ocorrer em energias discretas (chamados de quantas vibracionais, ou phonons). Sempre que uma amostra é excitada por uma fonte luminosa, suas moléculas podem ser transferidas a um estado excitado de maior energia, através da absorção do fóton da luz e a excitação de um phonon vibracional. Entretanto, para que essa

absorção aconteça, a energia do fóton incidente deve ser equivalente à diferença de energia entre dois estados vibracionais permitidos. Como as energias apresentadas pelo UV, VIS e NIR são muito maiores do que a diferença de energia entre os estados vibracionais moleculares, a absorção da mesma através de vibrações é impossível. Ao invés disso, a energia incidente leva as moléculas a um estado de excitação virtual de alta energia, do qual ele se recupera imediatamente através do espalhamento dos fótons incidentes. Se o sistema voltar para o mesmo estado vibracional de antes da interação, os fótons espalhados terão a mesma energia dos incidentes (espalhamento elástico ou Rayleigh). Se a molécula atingir um nível vibracional de mais alta ou mais baixa energia em relação ao estado inicial (antes da interação), o fóton espalhado terá energia maior ou menor que o incidente (espalhamento inelástico ou Raman), sendo a diferença de energia entre os fótons incidente e espalhado correspondente à diferença de energia entre dois níveis vibracionais da molécula (Nasdala *et al.*, 2004).

A assinatura Raman das amostras (Quadro 5) foi coletada através de dois equipamentos de espectroscopia Raman: GemRam - Raman *Gemstone Identification System*, da B&W Tek, que possui como fonte de excitação um laser vermelho (785 nm) e tem alcance de 175 a 2700 cm^{-1} ; GL *Gem Raman PL 532*, da Gemlab *Group*, que possui um laser verde (532nm) e analisa a faixa entre 175 e 5.470 cm^{-1} , o que permite o estudo de efeitos de fotoluminescência, além do efeito Raman. Os dados de ambos os equipamentos foram salvos em arquivos de coordenadas X e Y, que posteriormente foram interpretados de acordo com a bibliografia e pela base online de espectros raman RRUFF (www.ruff.info), e por fim, confeccionados no *software OriginPro 8*.

Algumas amostras, quando analisadas pelo Raman de laser verde, apresentaram bandas representantes de efeitos de fotoluminescência. Esse efeito pode ocorrer através da excitação do material com luz visível, que provoca o salto do elétron na órbita do átomo para um nível de maior energia, que após permanecer por certo tempo neste estado, volta ao nível energético inicial progressivamente, através da liberação de fótons.

Quadro 5 – Informações sobre as análises de espectroscopia Raman realizadas

Informações sobre as análises de espectroscopia Raman			
Amostra	Nº de análises efetuadas		Descrição visual dos pontos analisados
	Vermelho	Verde	
OCF1 L	6	5	veio verde médio, material verde muito claro e verde escuro
OCF2 L	2	5	porção amarelada com e sem olho-de gato, e veio castanho com efeito olho-de-gato
OCF3 L	4	4	veio verde claro amarelado com mineral fibroso e matriz verde escuro
OCF4 L	4	4	veios verde maçã, verde claro e veio amarelado com efeito olho-de-gato
OCF5 L	4	4	veio verde maçã, veio verde claro e veio amarelado com efeito olho-de-gato
OCF6 L	7	5	veio verde maçã, verde médio, verde escuro, amarelado com efeito olho de gato, matriz friável verde muito claro e mineral fibroso amarelo claro
OCF7 L	8	6	veio marrom amarelado com efeito olho-de gato, veio verde médio e veio preto
OCF8 L	6	7	veio verde maçã, veio verde musgo com efeito olho-de-gato, matriz verde escuro e mineral branco
OCF9 L	9	8	matriz coesa verde muito claro e verde maçã, veio verde banco com e sem efeito olho-de-gato, e mineral branco opaco
OCF10 L	4	3	veio verde claro com e sem efeito olho-de-gato
OCF11 L	4	3	veio marrom amarelado com efeito olho-de-gato e matriz verde muito claro
OCF12	4	5	matriz verde escuro e veio amarelado com efeito olho-de-gato
OCF13	4	4	matriz verde médio e veio amarelado com efeito olho-de-gato
OCF14	5	5	matriz verde médio e escuro, veio amarelado com efeito olho-de-gato e mineral branco
OCF15	6	4	matriz verde escuro, veio verde maçã e veio amarelado com efeito olho-de-gato
OCF16	3	3	material verde musgo apresentando efeito olho-de-gato
TOTAL	80	75	

4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons no mineral, sob condições de vácuo, que promove a emissão de elétrons secundários (SE), retroespalhados (BSE), auger e absorvidos, assim como raios-X característicos e catodoluminescência. A imagem obtida em tons de cinza, representa o mapeamento e a contagem de SE e BSE emitidos pelo material, sendo os elementos de maior massa atômica representados pelos tons mais claros e os de menor massa pelos tons mais escuros. Através deste método, por possuir alta ampliação (até 120.000 vezes) e alta resolução, é possível observar estruturas de escala nanométrica.

Para os ensaios de MEV foram utilizadas algumas das lâminas preparadas, sendo que parte delas foram atacadas por aproximadamente 1 minuto por ácido HF a 10% de concentração, e depois lavadas com água corrente para a retirada do mesmo. Após esse ataque, todas as amostras foram observadas através de luz refletida em um microscópio gemológico, onde foram demarcadas áreas de interesse para as análises.

A metalização foi o próximo passo realizado, sendo este um processo necessário para que as amostras estudadas se tornassem boas condutoras de elétrons, haja vista que as mesmas naturalmente não possuem essa característica. Esta etapa consiste na precipitação a vácuo de uma película micrométrica de material condutor (ouro ou carbono) sobre a superfície do mineral, possibilitando a condução da corrente elétrica. Foram feitas metalizações com ouro e carbono, no metalizador Bal-Tec SCD 005.

Após a metalização as amostras foram analisadas no equipamento FEI Quanta 400, com sistema de microanálise química por dispersão de energia (EDS) BrukerXFlash 4030 acoplado, o que permitiu a identificação dos elementos químicos presentes em pontos selecionados nas imagens. O MEV foi operado em alto vácuo, com tensão de aceleração de elétrons de 20kV e medição “*spot size*”.

4.2.6 Difração de Raio X

Na interação dos raios-X com os átomos, os elétrons nas órbitas atômicas vibram com a mesma frequência dos raios-X, e se tornam uma fonte de emissão secundária de raios-x, que se propagam em todas as direções (Chvátal, 2007). Se os átomos que geraram estas emissões estiverem arranjados de maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina, haverá direções preferenciais nas quais se dão interferências construtivas ou destrutivas dos raios-X.

As condições para que ocorra a difração de raios-x são expressas pela Equação de Bragg: $n\lambda = 2d\sin\theta$, onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, “n” a um número inteiro (ordem de difração), “d” à distância interplanar da estrutura cristalina e θ ao ângulo de incidência dos raios-X (Chvátal, 2007).

Para o estudo difratométrico dos cristais é comum o uso de radiação monocromática, de modo que λ seja constante. Como a maioria dos materiais são policristalinos e apresentam diversas orientações cristalográficas, para que todos os arranjos presentes sejam observados é necessário que diversas análises sejam realizadas, cada uma com um ângulo de incidência diferente.

As análises de DRX foram realizadas no equipamento Bruker-D4 Endeavor, nas seguintes condições analíticas: radiação $\text{CoK}\alpha$, com $\lambda = 0.179021$ nm e gerador operado a 35 kV/40 mA; velocidade do goniômetro de $0,02^\circ 2\theta$ por passo, com tempo de contagem de 1 segundo por passo, coletados de 5 a $80^\circ 2\theta$.

Os dados foram obtidos no formato X, Y, montados sob a forma de gráficos no software *OriginPro 8* e interpretados qualitativamente através de comparação com padrões do banco de dados do equipamento e do banco de dados online do site www.webmineral.com.

4.2.7 Ensaios de Fluorescência de raio x

O princípio físico da fluorescência X consiste na indução de transições eletrônicas entre as camadas mais internas dos átomos (K, L e M) através da incidência de radiações eletromagnéticas de energia adequada (raios-X e raios gama). Essas transições eletrônicas podem resultar na emissão de radiações X de energias características (Chvátal, 2007), que ao serem medidas através da dispersão do comprimento de onda (WDS) ou dispersão de energia (EDS), permitem a identificação da espécie atômica envolvida na transição e a mensuração da sua abundância (mediante a calibração prévia ou pelo método *Standartless*).

Foram realizados dois diferentes ensaios de espectroscopia por fluorescência de raios-X, sendo um deles WDS (1) e o outro uma micro-fluorescência EDS (2).

Para o ensaio (1) as amostras pulverizadas usadas anteriormente do ensaio de DRX foram preparadas em prensa automática VANEON (molde de 20 mm, P = 20 ton e t = 30 s), utilizando como aglomerante ácido bórico (H_3BO_3) na proporção de 1 : 0,3 - 0,3 g do ácido e 1 g da amostra seca à 100°C . Em seguida passaram pelo processo de perda por calcinação (PPC).

A determinação de PPC das amostras foi feita em equipamento Leco TGA-701, contando com duas rampas de aquecimento, sendo a primeira 10 °C/min de 25 - 107 °C e a segunda 40 °C/min de 107 - 1000 °C. O ensaio é finalizado após 3 pesagens sequenciais idênticas.

Após a PPC, as amostras foram levadas ao espectrômetro por fluorescência de raios-X (WDS), modelo AXIOS (Panalytical). Os teores obtidos encontram-se expressos em %, calculados como óxidos normalizados a 100%, determinados por análise semiquantitativa (*standardless*).

Para o ensaio (2), as amostras usadas e regiões analisadas foram as mesmas estudadas pelo ensaio de espectrofotometria UV-VIS-NIR. Os dados de micro-EDXRF foram obtidos por análises semiquantitativas (*standardless*), no equipamento Orbis PC SDD da EDAX, sob condições analíticas de 30 kV e 1000 uA, com colimador de 2mm, por 300 segundos. Os valores adquiridos foram calculados sob forma de óxidos e normalizados a 92%, sendo os outros 8% descontados por conta dos elementos leves indetectáveis pela técnica (essencialmente H₂O).

4.2.8 Ensaio Termogravimétrico e Análise Térmica Diferencial

Através dos métodos de análise térmica, podem-se acompanhar as reações termodinâmicas que ocorrem durante o aquecimento da amostra, como fusão e cristalização. Esses métodos podem ser divididos em dois grupos: métodos termogravimétricos (TGA), os quais têm por objetivo acompanhar as mudanças de massa da amostra durante o aquecimento, e métodos de análise térmica diferencial (DSC), que tem como objeto de estudo as variações de temperatura geradas por reações endotérmicas e/ou exotérmicas (Chvátal, 2007).

Os ensaios de TGA/DSC foram rodadas simultaneamente no equipamento Mettler Toledo TGA/DSC 1, operando nas seguintes condições: taxa de aquecimento de 10°C/min, em uma faixa de temperatura de 25 a 1000 °C, em atmosfera de nitrogênio com vazão do gás programada para 50 ml/min.

5 Resultados e Discussões

5.1 Caracterização Gemológica Básica

5.1.1 Índice de Refração e Densidade

As características mais utilizadas na identificação de uma gema são sua densidade e seu índice de refração. Os valores encontrados nos ensaios de índice de refração (Quadro 6) encontram-se discrepantes dos esperados para opalas, por estarem elevados em relação aos tabelados (1,42 – 1,47 por Lazzarelli, 2002), e pelo fato de terem sido efetuados duas leituras em um mineral isotrópico. Os valores de densidade por sua vez encontram-se dentro dos tabelados (1,99 – 2,23 por Lazzarelli, 2002) (Quadro 7), embora, como veremos mais adiante, muito acima do esperado para o seu grau de cristalinidade (opala-CT).

Para as opalas puras existe uma correlação positiva entre seu índice de refração e a sua densidade, onde quanto maior o índice maior a densidade (Taliaferro, 1935, *apud* Rocha, 2014). Por conta desta relação, valores de índices de refração elevados deveriam vir acompanhados de valores de densidades também mais elevadas, fato não observado nos resultados obtidos. Conclui-se então que, mesmo que o material a olho nu aparente ser formado apenas por opala, ele possui pequenas inclusões de outro mineral.

Nas amostras de opalas contendo o efeito olho-de-gato, os valores de densidade e índice de refração não seguem um padrão, levando a concluir que a densidade, o índice de refração e a dupla refração das amostras estudadas estão diretamente relacionados à proporção de opala/mineral fibroso contidos nas mesmas.

Quadro 6 – Resultados obtidos nos ensaios de índice de refração

Resultados dos ensaios de índice de refração									
Amostra	Descrição visual da área de leitura	Leituras realizadas							
		0°		45°		90°		135°	
OCF1 N	Opala pura verde médio	1,474		1,475		1,475		1,475	
OCF4 N	Opala com efeito olho-de-gato	1,490	1,497	1,490	1,498	1,489	1,497	1,488	1,493
OCF5 N1	Opala pura verde claro	1,490	1,495	1,490	1,495	1,488	1,490	1,490	1,493
OCF5 N2	Opala pura verde claro	1,492	1,498	1,491	1,498	1,492	1,498	1,492	1,498
OCF6 N	Opala pura verde claro	1,480	1,491	1,480	1,486	1,480	1,483	1,480	1,483
OCF11 N1	Opala com efeito olho-de-gato	1,472	1,478	1,474	1,476	1,475	1,475	1,474	1,479
OCF11 N2	Opala com efeito olho-de-gato	1,472	1,478	1,470	1,473	1,469	1,470	1,470	1,472

Quadro 7 – Resultados obtidos nos ensaios de densidade e absorção de água. Os valores acompanhados por “*” encontram-se em quilates.

Resultados dos ensaios de densidade						
Amostras	Descrição visual	Peso no ar (g)*	Peso na água (g)*	Densidade	Peso no ar saturado (g)	Absorção em %
OCF1 P	Opala pura verde médio	0,6102	0,3348	2,2157	0,6114	0,1967
OCF5 P	Opala pura verde médio	0,8188	0,4498	2,2190	0,8208	0,2443
OCF6 P	Opala pura verde médio	0,5549	0,3007	2,1829	0,5555	0,1153
OCF8 P1	Opala com efeito olho-de-gato	0,2169	0,1171	2,1733	0,2174	0,2490
OCF8 P2	Opala pura verde maçã	0,2657	0,1469	2,2365	0,2661	0,1505
OCF13	olhar quadro 3	*9,289	*4,574	1,970	—	—
OCF14	olhar quadro 3	*10,076	*5,245	2,086	—	—
OCF16	olhar quadro 3	*2,293	*1,195	2,088	—	—

5.2 Caracterização Gemológica avançada

Conforme a gemologia adentra no século 21, visando seguir o ritmo dos avanços na tecnologia científica moderna, o foco em alguns tipos de investigações gemológicas e identificações estão cada vez mais se afastando dos ensaios básicos considerados tradicionais. As caracterizações mais avançadas compreendem o material em uma escala muito menor, como as assinaturas espectroscópicas obtidas pelos métodos de FTIR e Raman. Os ensaios espectroscópicos têm como maior vantagem o fato de não serem destrutivos, permitindo que gemas de alto valor tenham suas assinaturas coletadas sem nenhum tipo de dano a mesma.

5.2.1 Espectrofotometria de Absorção UV-VIS-NIR e Microfluorescência de Raios-X

Os ensaios de espectrofotometria UV-VIS-NIR foram realizados visando o reconhecimento das causas de cor das opalas de Socotó (Quadro 8). As análises de micro-EDXRF (Tabela1) foram feitas nos mesmos pontos que a espectrofotometria, com intuito de obter informação auxiliar para a interpretação dos gráficos de absorção UV-VIS-NIR (o primeiro indica os elementos químicos presentes e o segundo comprimentos de ondas absorvidos por estes elementos).

Quadro 8 – Pontos estudados através da espectroscopia de absorção UV-VIS-NIR

Informações sobre as análises de espectrofotometria UV-VIS-NIR				
Amostras	Pontos estudados	Descrição visual dos pontos estudados	Cor sob condição de luz refletida	Cor sob condição de luz transmitida
OCF1 N	p1*	Opala pura	Verde médio	Marrom claro
OCF1 L	p1	Opala pura	Verde médio	Marrom claro
	p2	Opala com inclusões verdes	Verde médio	Verde Claro
OCF2 L	p1	Opala com efeito olho-de-gato	Marrom médio	Marrom claro
OCF3 L	p1	Opala com efeito olho-de-gato	Verde claro	Marrom claro
OCF5 L	p1	Opala pura	Verde maçã	Marrom médio
	p2	Opala com efeito olho-de-gato	Verde claro	Marrom claro
OCF7 L	p1	Opala com efeito olho-de-gato	Marrom amarelado	Marrom claro
OCF8 L	p1	Opala pura	Verde médio	Marrom claro
	p2	Opala com inclusões verdes	Verde escuro	Verde médio
OCF9 L	p1	Opala pura	Verde maçã	Verde maçã claro
	p2	Opala pura	Verde muito claro	Verde claro amarelado
	p3	Opala com efeito olho-de-gato	Verde muito claro	Verde claro amarelado
OCF10 L	p1	Opala com efeito olho-de-gato	Verde claro	Verde médio
OCF11 L	p1	Opala com efeito olho-de-gato	Marrom amarelado	Marrom claro

Tabela 1 – Resultados das análises pontuais de microfluorescência de raios-X

Resultados das análises de microfluorescência de raios-X									
Amostras	Óxidos em %							Elementos leves em %	Total em %
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	Ni ₂ O ₃		
OCF1 N p1	16,10	—	74,58	0,15	—	1,02	0,15	8,00	100,00
OCF1 L p1	15,89	—	74,80	0,15	—	1,02	0,14	8,00	100,00
OCF1 L p2	9,14	—	81,16	0,39	0,01	1,14	0,15	8,00	99,99
OCF2 L p1	2,45	—	88,10	0,09	0,02	1,23	0,11	8,00	100,00
OCF3 L p1	4,41	—	87,16	0,07	—	0,32	0,04	8,00	100,00
OCF5 L p1	28,08	—	62,65	0,04	—	1,06	0,17	8,00	100,00
OCF5 L p2	9,68	—	80,88	0,17	—	1,17	0,10	8,00	100,00
OCF7 L p1	4,76	—	85,84	0,08	—	1,22	0,10	8,00	100,00
OCF8 L p1	17,06	—	73,64	0,12	—	1,05	0,13	8,00	100,00
OCF8 L p2	13,84	1,36	74,97	0,58	—	1,11	0,13	8,00	99,99
OCF9 L p1	46,24	—	44,66	0,05	—	0,89	0,16	8,00	100,00
OCF9 L p2	49,19	—	41,23	0,23	—	1,13	0,22	8,00	100,00
OCF9 L p3	49,32	—	41,01	0,26	—	1,19	0,22	8,00	100,00
OCF10 L p1	3,29	—	87,12	0,13	—	1,39	0,07	8,00	100,00
OCF11 L p1	12,19	—	78,65	0,06	0,06	0,95	0,10	8,00	100,01
OCF15	22,66	1,05	66,84	0,33	—	0,98	0,14	8,00	100,00

Os resultados apresentados de espectrofotometria UV-VIS-NIR foram selecionados por serem representativos em relação aos dados totais obtidos. O ponto um da amostra OCF10 L (Figura 19) apresentou o maior teor de ferro dentre os pontos estudados. Duas pequenas elevações centradas em 599 e 683 nm, indicam a presença do íon Cr³⁺ em coordenação octaédrica. Um pequeno ombro em 440 nm está relacionado à presença do íon Fe³⁺ em coordenação octaédrica. Já a intensa e generalizada absorção abaixo de 400 nm está relacionada ao efeito de transferência de carga entre o metal e o seu ligante (LMCT) (Fritsch & Rossman, 1988a). A cor resultante é representada pela pequena janela de transmissão entre 560 – 500 nm.

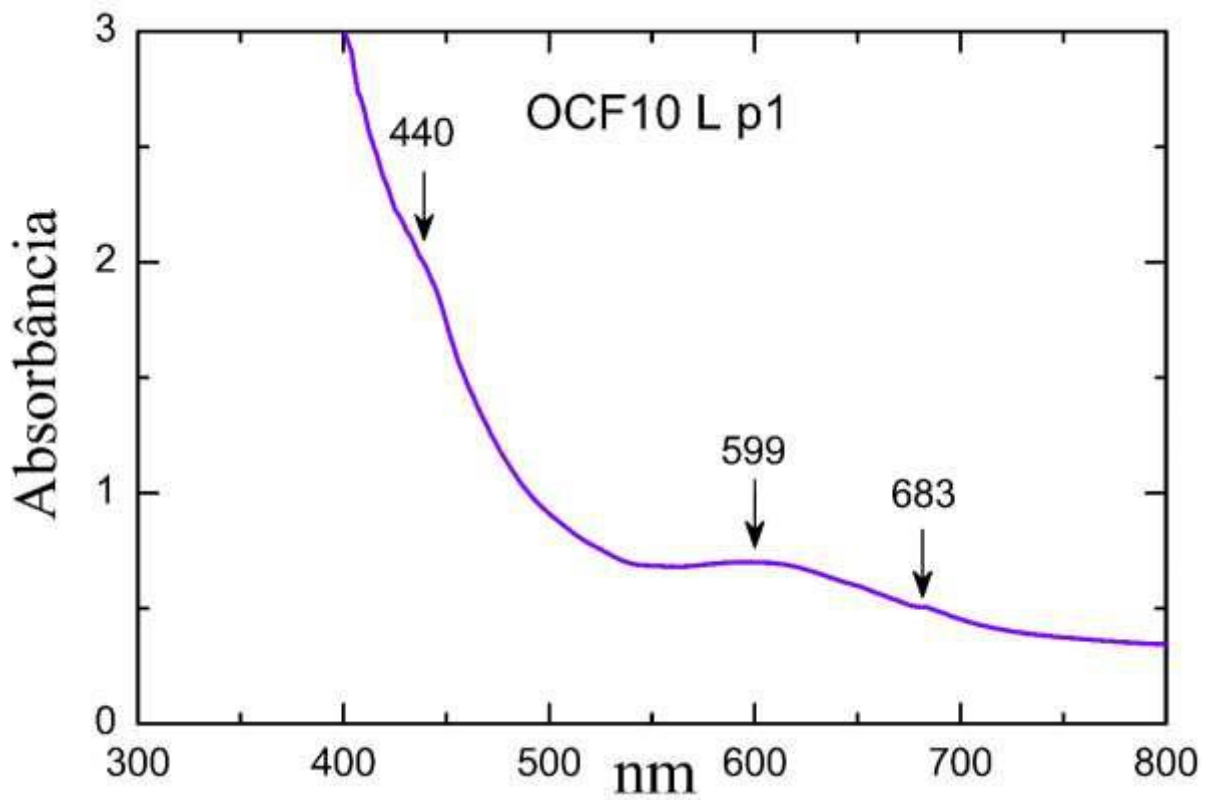


Figura 19 – Curva representando as absorções encontradas no ponto um da amostra OCF10 L

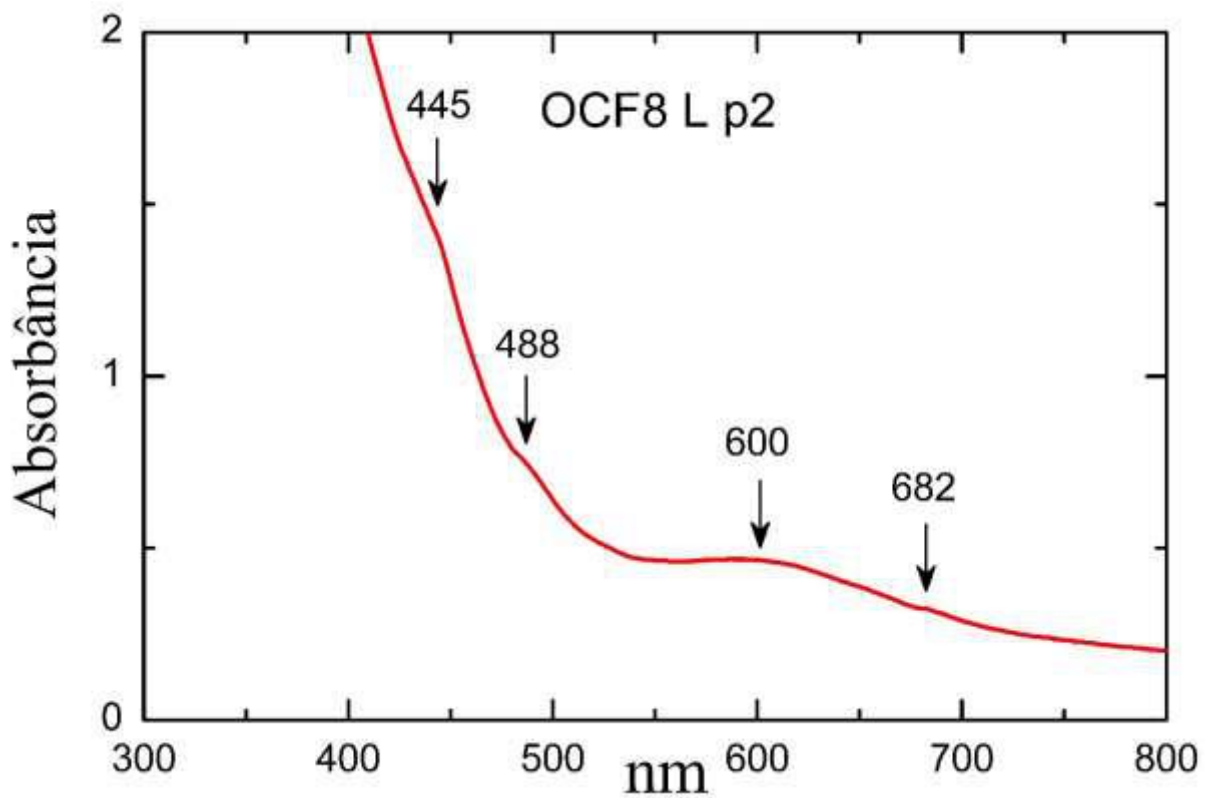


Figura 20 – Curva representando as absorções encontradas no ponto dois da amostra OCF8 L

A figura 20 apresenta as absorções obtidas no ponto onde foram encontrados os maiores teores de cromo. As elevações centradas em 600 e 682 nm indicam à presença do íon Cr^{3+} em coordenação octaédrica. Os dois ombros identificados em 488 e 445 nm estão relacionados à presença do íon Fe^{3+} em coordenação octaédrica. O efeito de transferência de carga ente o metal e o seu ligante é observado através da absorção intensa e generalizada abaixo de 410 nm. A janela de transmissão entre 550 – 510 nm é a responsável pela cor observada no material.

As absorções do ponto que apresentou o maior teor de níquel estão representadas na figura 21. Os ombros observados em 412 e 381 nm estão relacionados à presença dos íons Cr^{3+} (Shigley, 2009) e Fe^{3+} (Rocha, 2014), respectivamente. As absorções relacionadas ao efeito LMCT entre o ferro e o oxigênio são observadas abaixo de 350 nm. Apesar de ser o ponto estudado com o maior teor de níquel, as absorções em 733 e 648 nm, típicas da presença do íon Ni^{2+} (Rocha, 2014 e Shigley, 2009), não foram identificadas, possivelmente devido à interferência de absorções relativas ao cromo. Uma pequena elevação centrada em 520 nm foi observada, mas não foi encontrada, até o momento, uma explicação plausível para a mesma.

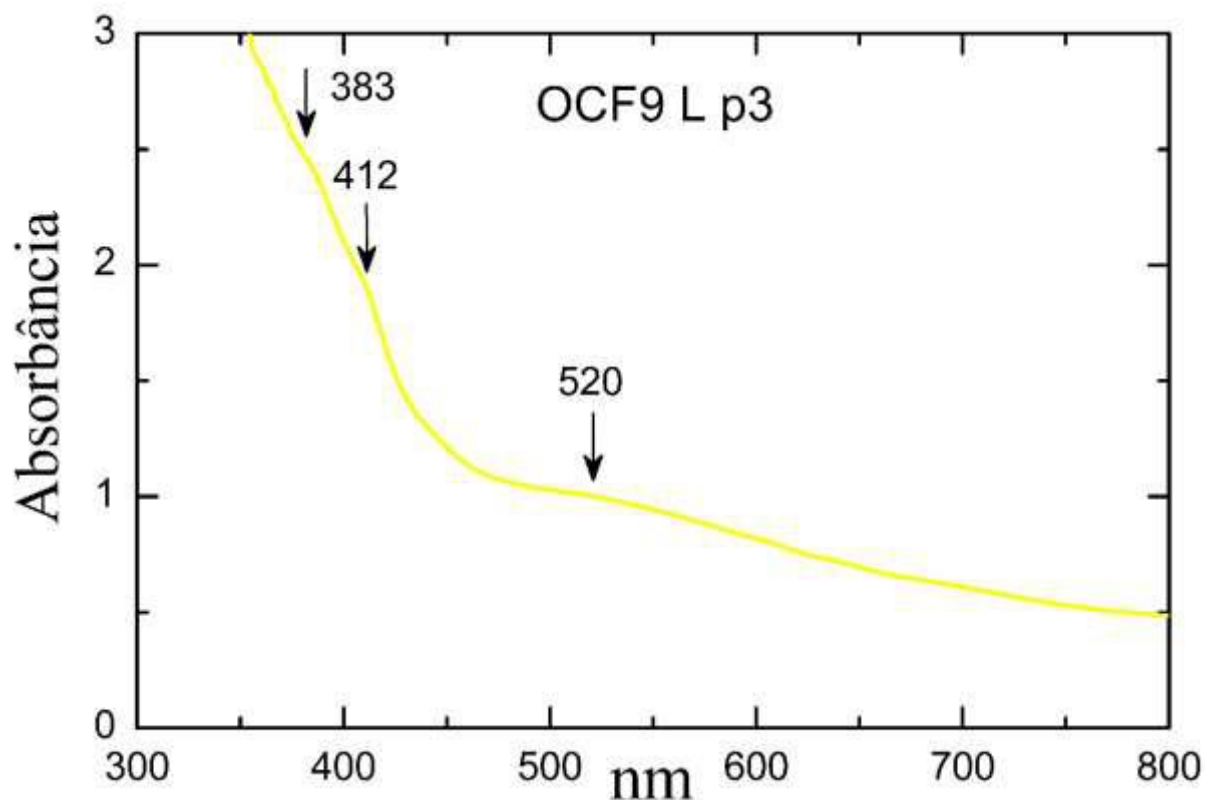


Figura 21 - Curva representando as absorções encontradas no ponto 3 da amostra OCF9 L

Conforme esclarecido no item da espectrofotometria, não são somente as absorções as causadoras de cor em minerais: os efeitos óticos também possuem sua parcela de contribuição. Para verificar se algum efeito ótico estava influenciando na cor final das opalas, a amostra OCF1 N foi submetida a dois ensaios de espectrofotometria UV-VIS-NIR no mesmo ponto, sob condições de iluminação distintas (refletida e transmitida) (Figura 22).

Quando o ponto foi estudado através de luz transmitida, observou-se a presença de duas bandas largas centradas em 599 e 682 nm, causadas pelo íon Cr^{3+} em coordenação octaédrica, e uma intensa absorção na região abaixo de 450nm, ligada ao efeito LMCT entre o ferro e o oxigênio. A cor resultante é amarela, por conta da transmissão que ocorre num pequeno intervalo próximo a 550 nm.

Sob condições de reflexão, a amostra apresenta uma pequena absorção em 750 nm, relacionada ao níquel, e largas absorções centradas em 615 e 681 nm, correspondentes às absorções do íon Cr^{3+} . Sob esta condição, as absorções características do LMCT observadas em luz transmitida não aparecem, e a cor resultante do material é verde, devido à transmissão que ocorre entre 470 - 570 nm.

A falta das intensas absorções relacionadas ao LMCT sob condição de reflexão não indica que as mesmas não tenham ocorrido. Essas absorções na verdade ocorreram, mas tiveram as suas intensidades reduzidas por conta da atuação do efeito de espalhamento Rayleigh, que ocorre na mesma região do espectro eletromagnético. Este espalhamento é formado através da interação da luz visível com estruturas não ordenadas menores que o comprimento de onda incidente, e é muito mais efetivo nas radiações mais energéticas (azul e violeta) (Fritsch & Rossman, 1988b).

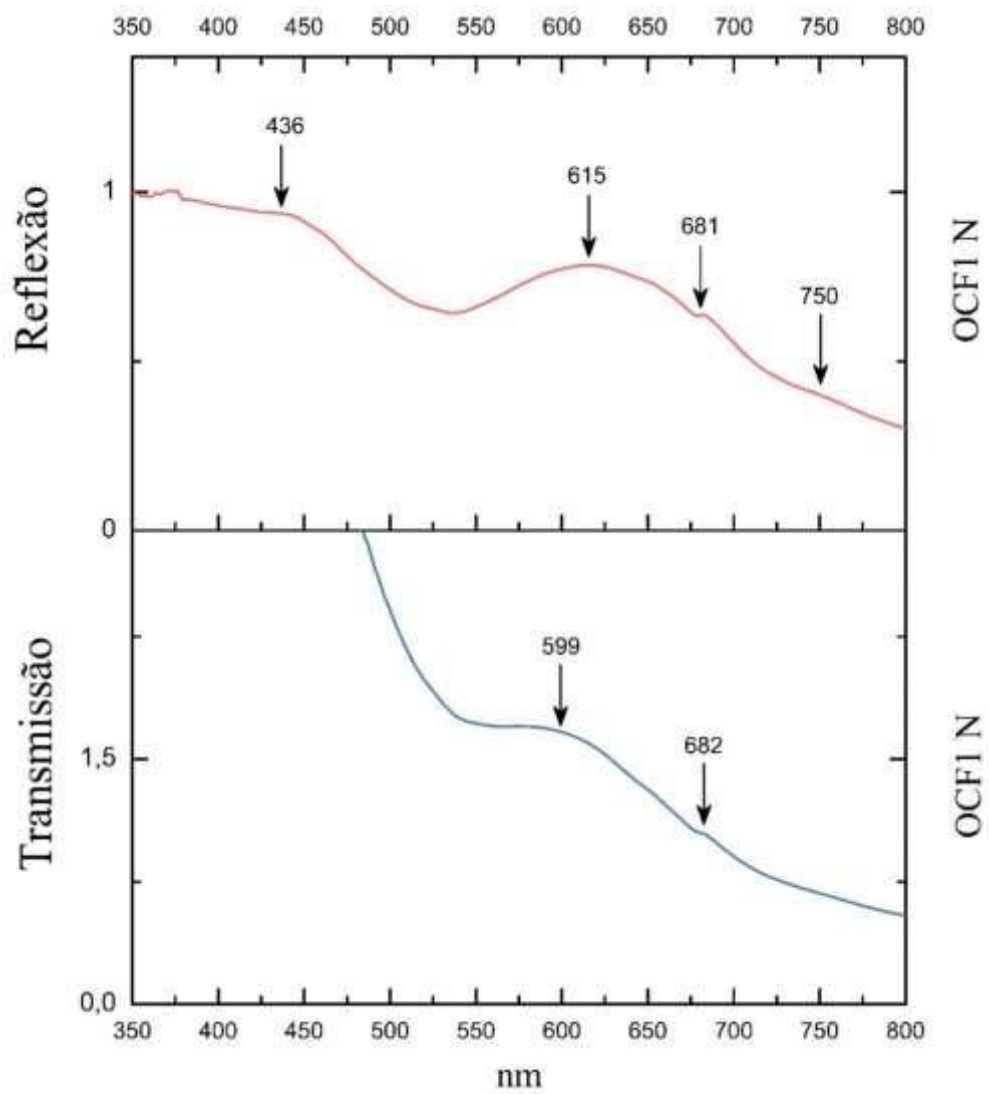


Figura 22 – Espectros de absorção obtidos em condições adversas de iluminação visando explicitar a contribuição do espalhamento Rayleigh na cor das opalas

De uma maneira geral, as diversas tonalidades observadas nesta ocorrência de opala estão relacionadas aos teores e absorções provocadas pelos elementos Fe, Cr e Ni (Gráfico 1) somadas às contribuições de tons azulados provocadas pelo espalhamento Rayleigh.

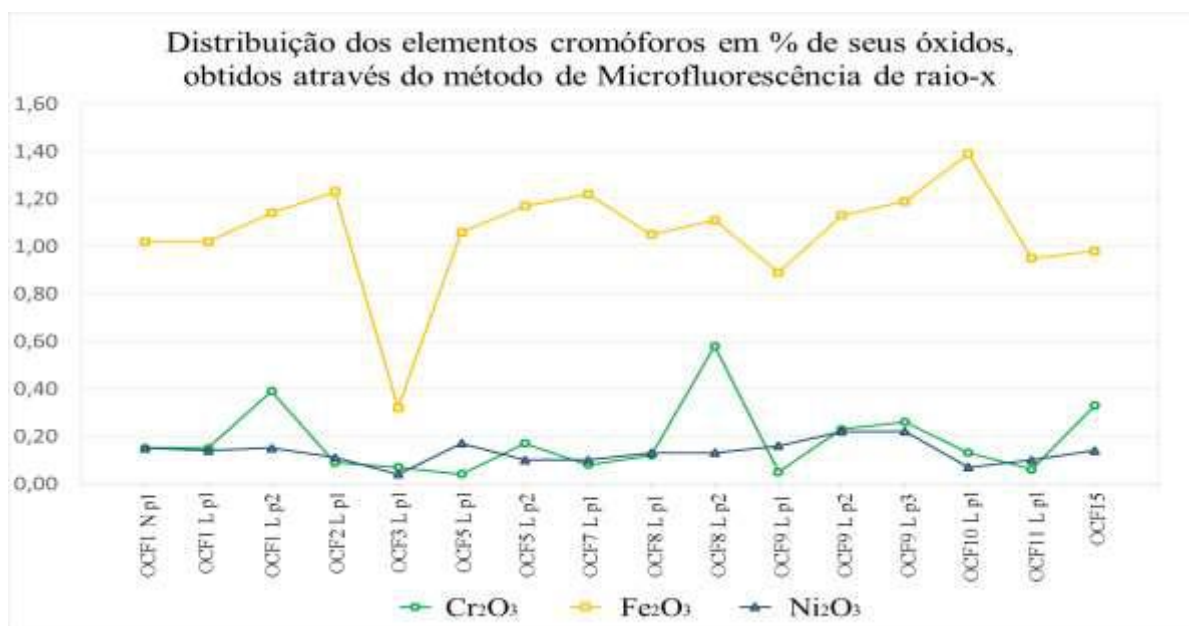


Gráfico 1 – Distribuição dos elementos cromóforos nos pontos estudados

5.2.2 Espectroscopia Raman e Fotoluminescência

Os ensaios de espectroscopia Raman foram realizados com dois principais intuitos: identificação de fases minerais que ocorrem associadas e obtenção da assinatura espectral das opalas com efeito olho-de-gato. Os gráficos apresentados na figura 23 correspondem às linhas e bandas Raman observadas através da incidência do laser vermelho, enquanto que os do segundo quadro correspondem aos efeitos de fotoluminescência provocados pela excitação da amostra com laser verde.

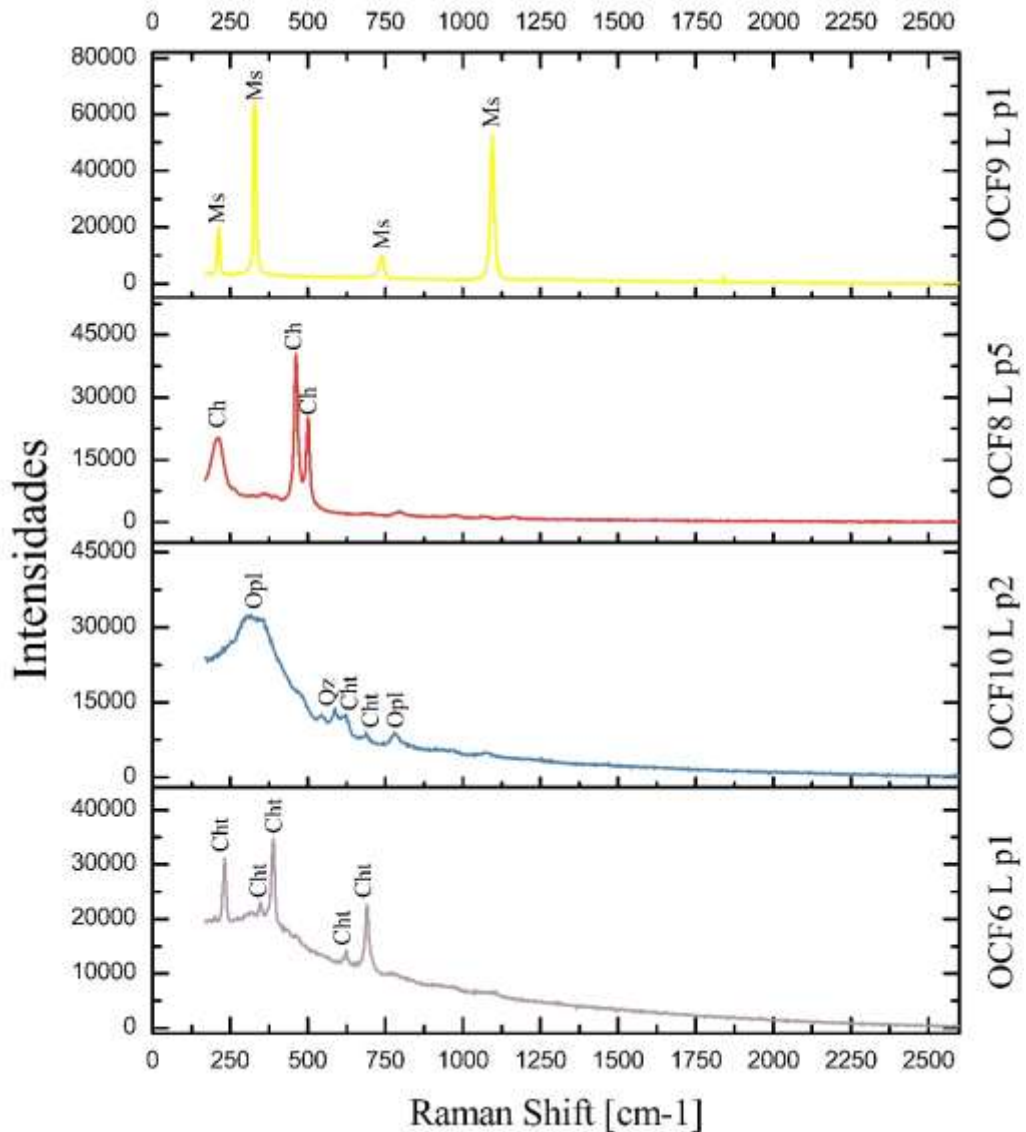


Figura 23 – Espectros Raman de pontos selecionados

No primeiro espectro pode-se observar quatro picos bem definidos, que foram identificados como pertencentes ao mineral Magnesita (Ms). A presença deste mineral em rochas da região já havia sido relatada por Zaccatini *et al.*, (2006), formadas pela alteração hidrotermal de serpentinas e peridotitos.

O segundo material identificado foi a calcedônia (segundo espectro), representada por dois picos bem definidos próximos a 500 cm^{-1} e um pico difuso centrado em aproximadamente 200 cm^{-1} .

O espectro coletado na amostra OCF10 L no ponto dois é representativo dos veios de opala que a olho nu não apresentam o efeito olho-de-gato. As bandas difusas centradas aproximadamente em 300 e 760 cm^{-1} são devidas a opala (Op1), enquanto que os dois picos próximos a 620 cm^{-1} estão relacionados à presença de crisotila (Cht). Novamente se observa que, apesar de serem visualmente puras, as opalas sempre ocorrem com crisotila associada. Picos relacionados ao quartzo (Qz) também foram observados, associados a opala em porções que visualmente aparentam maior cristalinidade.

A assinatura espectral geral das opalas com efeito olho-de-gato encontra-se representada pelo último espectro da figura 23. Nele é possível observar cinco picos bem definidos correspondentes a crisotila, acompanhados de uma larga banda centrada em aproximadamente 375 cm^{-1} relativa à opala.

Como anteriormente dito, efeitos de fotoluminescência foram identificados durante os ensaios de espectroscopia Raman. Alguns elementos químicos, como o cromo (Figura 24), apresentam tipicamente fotoluminescência, independente do mineral em que os mesmos estejam. Os espectros de fotoluminescência foram realizados nas amostras que apresentaram maiores teores de cromo (Figura 25). A curva azul apresentam dois picos bem definido, característicos de substâncias contendo cromo (678 e 684 nm). A curva vermelha, por sua vez, apresenta a mesma dupla de picos da curva azul, e uma outra dupla de picos, centrados em 681 e 688 nm . A presença de quatro picos de fotoluminescência em substâncias com cromo não foi encontrada em pesquisas bibliográficas, levando a crer que nesta curva há a contribuição de pelo menos duas fases portadoras de cromo, cada uma exibindo uma dupla de picos característica.

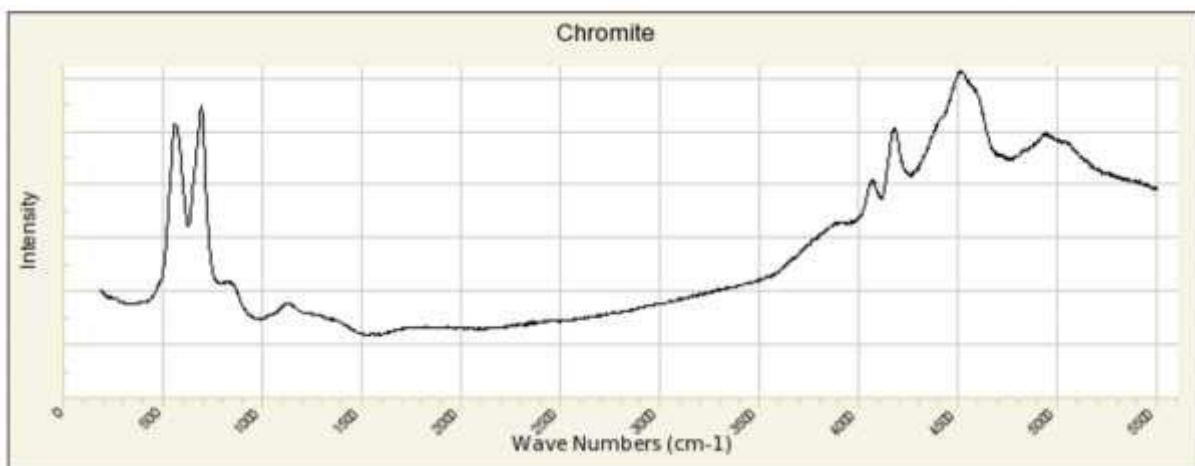


Figura 24 – Espectro Raman e de fotoluminescência de uma cromita, retirado do banco de dados online RRUFF.

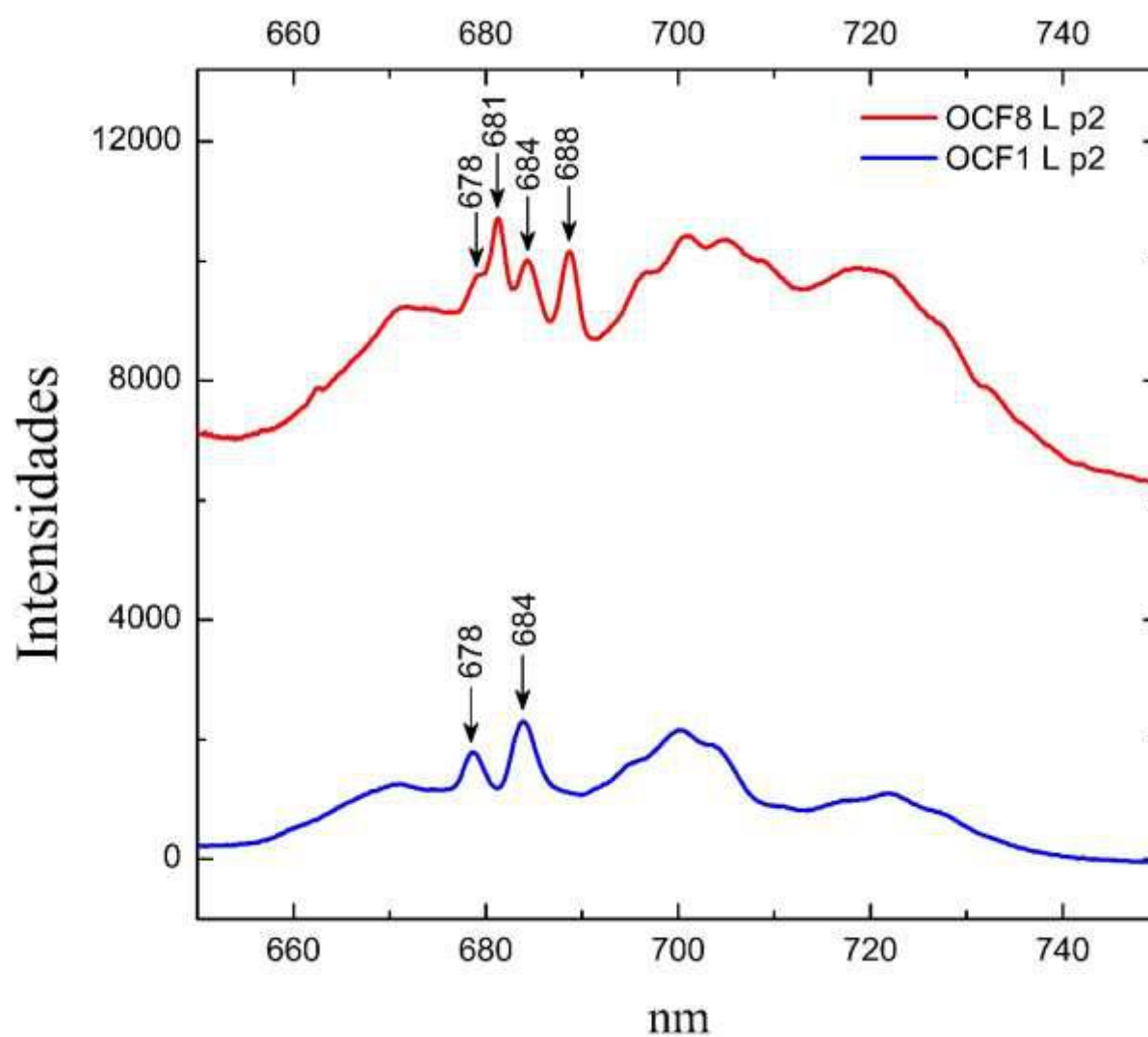


Figura 25 – Espectros de fotoluminescência obtidos através do equipamento de espectroscopia Raman com laser verde.

5.3 Caracterização Mineralógica

Esta caracterização foi realizada através de ensaios de DRX, WDXRF, MEV/EDS e TSG/DTA, e tiveram como principais objetivos: esclarecer as associações mineralógicas presentes na “ganga”; identificar o mineral fibroso, que junto com a opala, causa o efeito olho-de-gato; identificar as fases minerais que apresentam os elementos responsáveis pela cor do material e a porcentagem de água presente nas opalas.

5.3.1 Difração de Raios-X e Fluorescência de Raios-X por dispersão de comprimento de ondas

Os ensaios de DRX e WDXRF foram realizados nas mesmas amostras (Quadro 9) com objetivo de obter informações complementares para a identificação das fases minerais presentes, onde o primeiro descreve os espaçamentos cristalinos e o segundo os elementos químicos presentes em porcentagens (Tabela 2).

Quadro 9 – Resumo dos materiais estudados por DRX e WDXRF.

Seleção de amostras para análises de difração e fluorescência de raios-X		
Amostra fonte	Amostras pulverizadas a partir das amostras fonte	Descrição do material analisado
OCF 1	OCF1 A	Ganga*
	OCF1 B	Opala sem efeito Cat's eye
OCF 2	OCF2	Amostra total
OCF 3	OCF3 A	Opala sem efeito Cat's eye
	OCF3 B	Opala com efeito Cat's eye
OCF 4	OCF4 A	Opala com veio com efeito Cat's eye
	OCF4 B	Ganga*
OCF 5	OCF5 A	Ganga*
	OCF5 B	Opala sem efeito Cat's eye
	OCF5 C	Opala com efeito Cat's eye
OCF 6	OCF6 A	Opala sem efeito Cat's eye
	OCF6 B	Asbesto
	OCF6 C	Ganga*
OCF 7	OCF7 A	Opala com efeito Cat's eye
	OCF7 B	Opala sem efeito Cat's eye
OCF 8	OCF8 A	Ganga*
	OCF8 B	Opala em efeito Cat's eye
OCF 9	OCF9 A	Ganga*
	OCF9 B	Opala com veio com efeito Cat's eye
OCF 10	OCF10 A	Ganga*
	OCF10 B	Opala com veio com efeito Cat's eye

Tabela 2 – Resultados do ensaio de WDXRF.

Resultados da análise de fluorescência de raios-X								
Amostras	Óxidos em %							PPC
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	NiO	
OCF1 A	7,00	1,40	77,90	1,00	< 0,1	2,60	0,16	9,60
OCF1 B	11,00	0,14	78,50	0,14	< 0,1	1,30	0,17	8,60
OCF2	4,90	0,16	82,40	< 0,1	< 0,1	1,60	0,15	10,60
OCF3 A	12,00	0,49	72,80	0,31	< 0,1	2,20	0,16	11,70
OCF3 B	9,60	0,19	77,80	0,24	< 0,1	1,30	0,10	10,60
OCF4 A	14,30	0,62	72,80	0,50	< 0,1	1,70	0,17	9,70
OCF4 B	23,80	2,30	48,40	1,70	0,11	6,90	0,40	16,20
OCF5 A	26,30	3,40	43,00	3,20	0,17	7,90	0,34	15,10
OCF5 B	19,50	0,13	69,60	0,12	< 0,1	1,30	0,20	9,00
OCF 5C	13,30	0,62	71,30	0,58	< 0,1	3,00	0,18	10,80
OCF6 A	15,40	0,42	68,20	0,11	< 0,1	1,20	0,16	14,30
OCF6 B	—	—	—	—	—	—	—	15,30
OCF6 C	26,00	3,30	40,20	2,60	0,24	6,80	0,35	20,20
OCF7 A	5,20	0,19	82,70	< 0,1	< 0,1	1,40	0,15	10,00
OCF7 B	13,40	1,00	67,90	0,73	0,17	2,90	0,27	13,40
OCF8 A	24,30	2,60	40,00	2,40	0,17	11,10	0,31	18,80
OCF8 B	13,20	0,26	74,40	0,15	< 0,1	1,30	0,16	10,40
OCF9 A	40,00	1,70	37,40	1,00	< 0,1	2,00	0,18	17,50
OCF9 B	38,90	0,20	41,70	0,16	< 0,1	1,20	0,21	17,40
OCF10 A	21,60	2,80	45,70	1,90	0,19	10,00	0,41	17,10
OCF10 B	5,70	1,00	77,60	0,55	< 0,1	2,60	0,13	12,20

A figura 26 apresenta os resultados de difração realizados na “ganga” onde é possível constatar que independente da amostra fonte, esse material possui mineralogia e composição típica. Os principais minerais constituintes da ganga são: clinoclóro (Clc), crisotila (Cht) e cromita (Cm). Essa mineralogia é compatível com a observada por Cassedanne (1990) em suas análises de DRX, diferindo somente em relação à composição do mineral do grupo do espinelio presente: ele identificou magnetita e neste estudo o mineral encontrado foi a cromita. Rudowski (1989) descreve em seu trabalho que os corpos máficos e ultramáficos afetados pelos eventos

hidrotermais desenvolveram zoneamentos composicionais, nos quais os espinélios, da borda para o centro, evoluem de cromita aluminosa até magnetita cromífera. Conclui-se então que a o tipo de espinélio presente vai depender da posição espacial em que o mesmo se encontra em relação às zonas alteradas.

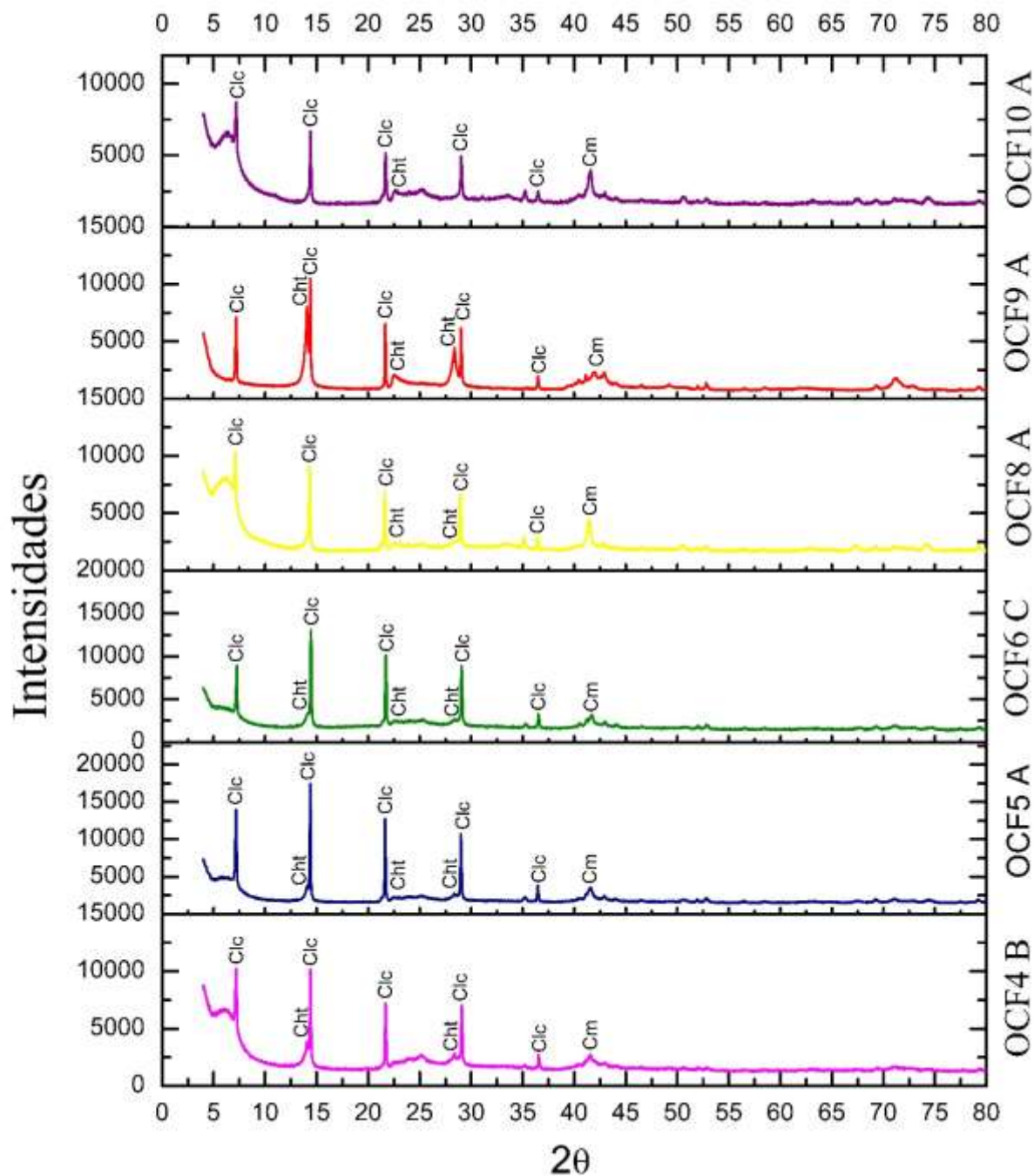


Figura 26 - Difratoogramas da “ganga”.

As figuras 27 e 28 apresentam os dados das amostras de opala com e sem efeito olho-de-gato, respectivamente. O intuito destas análises foi distinguir a fase mineral fibrosa, responsável pelo efeito olho-de-gato, bem como possíveis inclusões minerais que contribuem para a causa de cor do material.

Nos difratogramas dos veios com efeito olho-de-gato (Figura 27) é possível identificar picos relacionados à crisotila e à opala (Opl). Por vezes, como observado nos ensaios de espectroscopia Raman, picos relacionados a quartzo podem aparecer associados aos veios de olho-de-gato. Isso se deve ao fato de que o mesmo processo que formou as opalas, também foi responsável pela formação de outros minerais, como o quartzo e a magnésita (Zaccatini, Garuti & Martin, 2006)

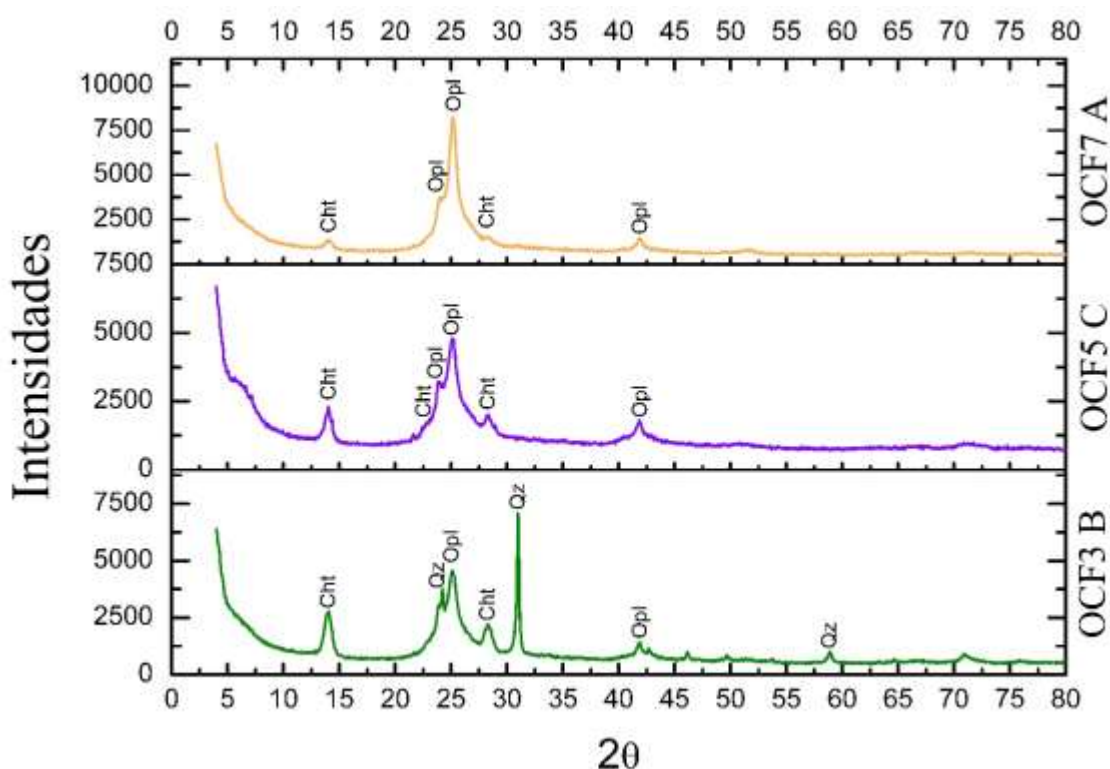


Figura 27 – Difratogramas de amostras de opala com efeito olho-de-gato.

Já os difratogramas realizados em porções de opala visualmente pura (ou seja, sem efeito olho-de-gato) inesperadamente apresentaram os mesmos picos que os feitos a partir de veios com olho-de-gato (Figura 28). A presença de crisotila, mesmo em porções consideradas puras, indica que o principal fator determinante para a formação do efeito não está relacionado à presença da mesma, e sim à forma na qual ela encontra-se estruturada.

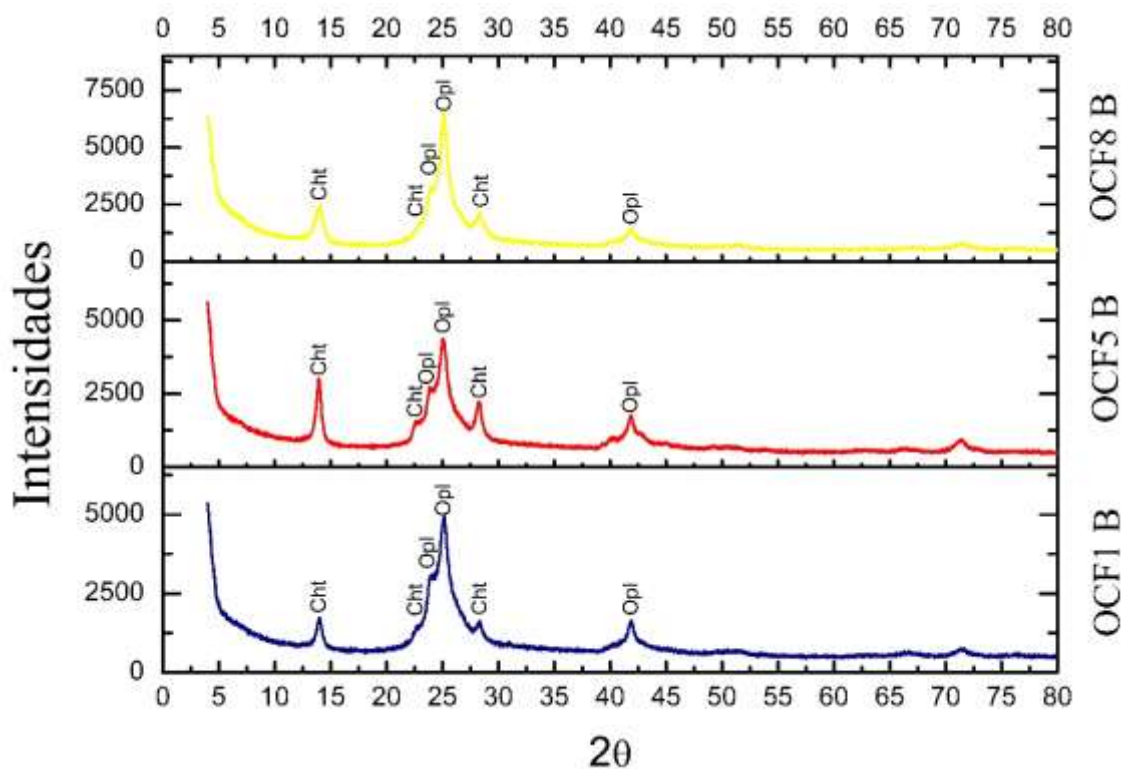


Figura 28 - Difratoogramas de amostras de opala sem o efeito olho-de-gato.

A tipologia das opalas geralmente é realizada através da relação direta entre seu índice de refração e sua densidade, porém para que esta relação seja verdadeira as opalas devem estar puras. Como os valores encontrados neste trabalho para os ensaios citados não condizem com um estado puro, o tipo de opala não poderia ser determinado corretamente. Graetsch *et al.*, (1994) propõem uma separação através da posição dos picos de DRX apresentados pelas opalas (Gráfico 2). De acordo essa separação, as opalas estudadas pertencem ao tipo CT.

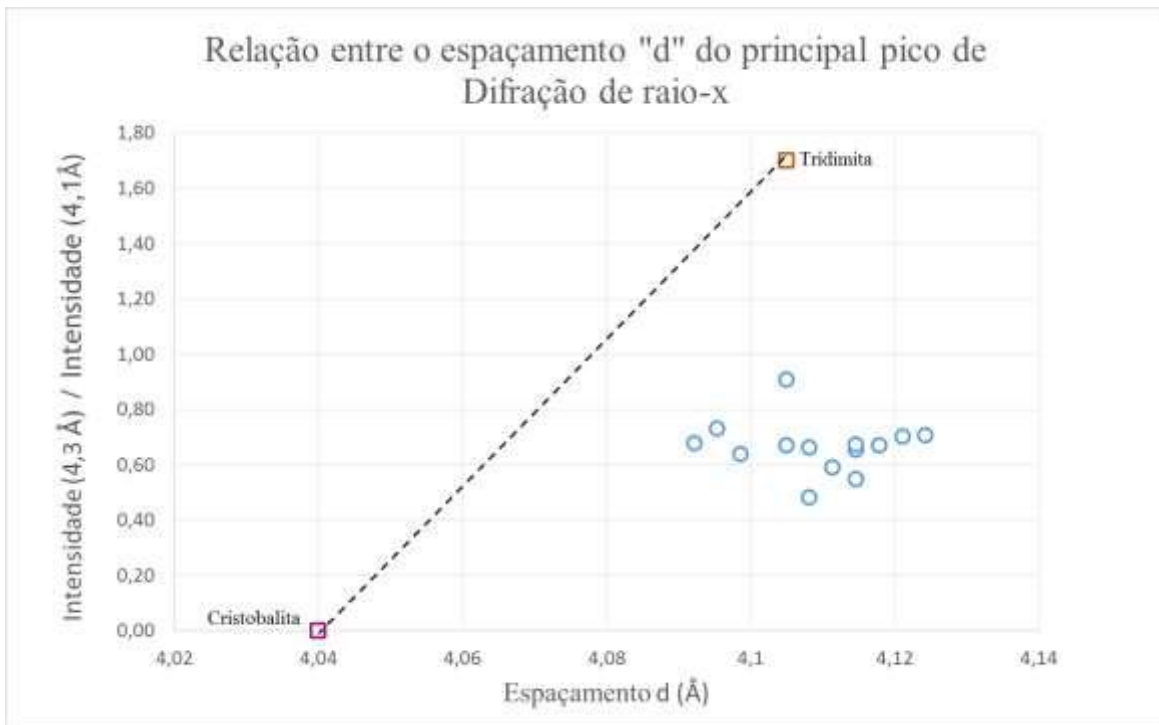


Gráfico 2 – Tipologia das opalas de acordo com a posição do principal pico de DRX.

5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura com detector de Fluorescência de Raios-X por dispersão de energia acoplado

Os objetos de estudo das análises de MEV foram: as fases minerais inclusas nas opalas e responsáveis pelas absorções observadas na espectrofotometria UV-VIS-NIR; a relação espacial entre a opala e a crisotila fibrosa nos veios com efeito olho-de-gato; as estruturas internas apresentadas pelas opalas estudadas. As imagens abaixo foram escolhidas por serem as mais representativas dentre todas as imagens feitas, e os quadros associados representam qualitativamente os elementos presentes nos pontos selecionados.

Na primeira imagem do MEV (Figura 29) é possível distinguir três feições. Na parte superior da imagem (ponto C) estruturas circulares e concêntricas indicam a presença de calcedônia. Um material de aparência fibrosa cinza ocorre na parte central, que através da química (Quadro 10) foi interpretado como crisotila (ponto B). Associado ao último ocorre um mineral com manganês, titânio e níquel, não identificado, que aparece branco na imagem (ponto A).

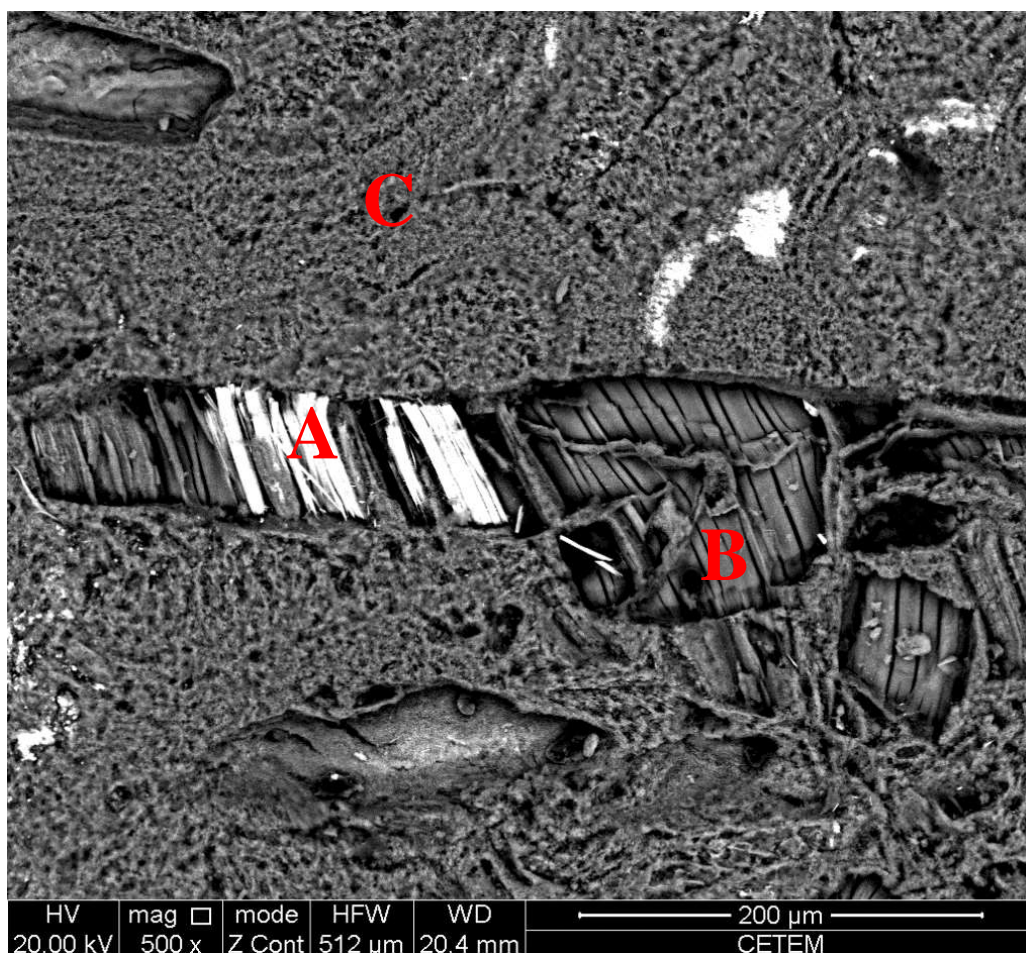


Figura 29 – Imagem de MEV representando a crisotila (B), um mineral de níquel, titânio e manganês (A) e calcedônia (C).

Quadro 10 – Análise qualitativa dos elementos químicos presentes nos pontos indicados.

Análise qualitativa por MEV/EDS FRX						
Ponto 1	Elementos					
	O	Mg	Si	Ti	Mn	Ni
A	X	—	X	X	X	X
B	X	X	X	—	—	—

Na figura 30 podemos observar uma mancha cinza claro em uma matriz cinza escuro. A matriz (ponto B), através de sua composição química, foi interpretada como crisotila, e apresenta aspecto fibroso. O mineral que apresenta tons de cinza mais claros e fórmula química contendo níquel, ferro, cobalto, cromo, alumínio e oxigênio (Quadro 11), foi interpretado como sendo uma possível nicromita (ponto A). A formação deste mineral se dá através da substituição da cromita em ambientes ricos em níquel, próximo ao contato entre quartzitos e rochas ultrabásicas serpentinizadas.

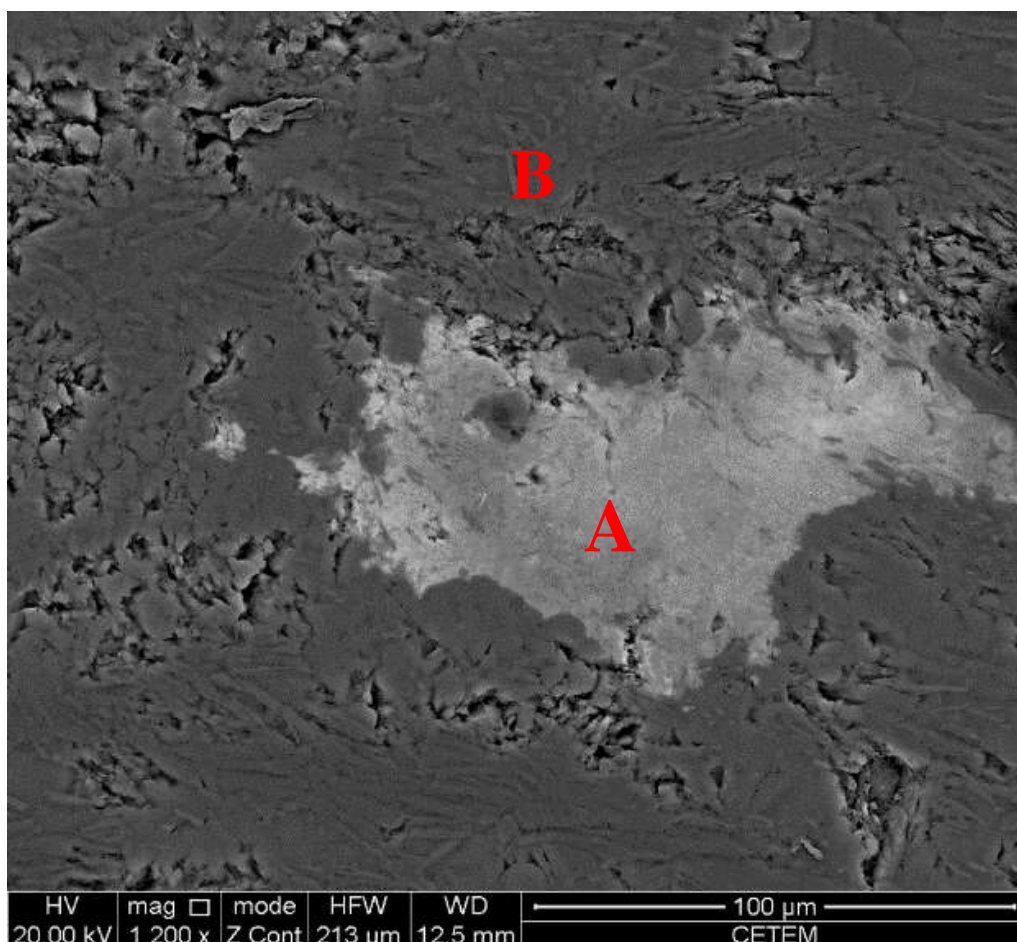


Figura 30 - Imagem de MEV: representando a matriz de crisotila (B) e um mineral de níquel (A).

Quadro 11 - Análise qualitativa dos elementos químicos presentes nos pontos indicados.

Análise qualitativa por MEV/EDS FRX									
Ponto 2	Elementos								
	O	Mg	Al	Si	Ti	Mn	Fe	Co	Ni
A	X	X	X	X	X	X	X	X	X
B	X	X	—	X	—	—	—	—	—

A terceira imagem de MEV (Figura 31) representa os dendritos de manganês (ponto A) em uma matriz de opala (ponto B) (Quadro 12). Esses dendritos ocorrem distribuídos de maneira aleatória em todas as amostras e, por vezes, acompanhando a direção das fibras de crisotila.

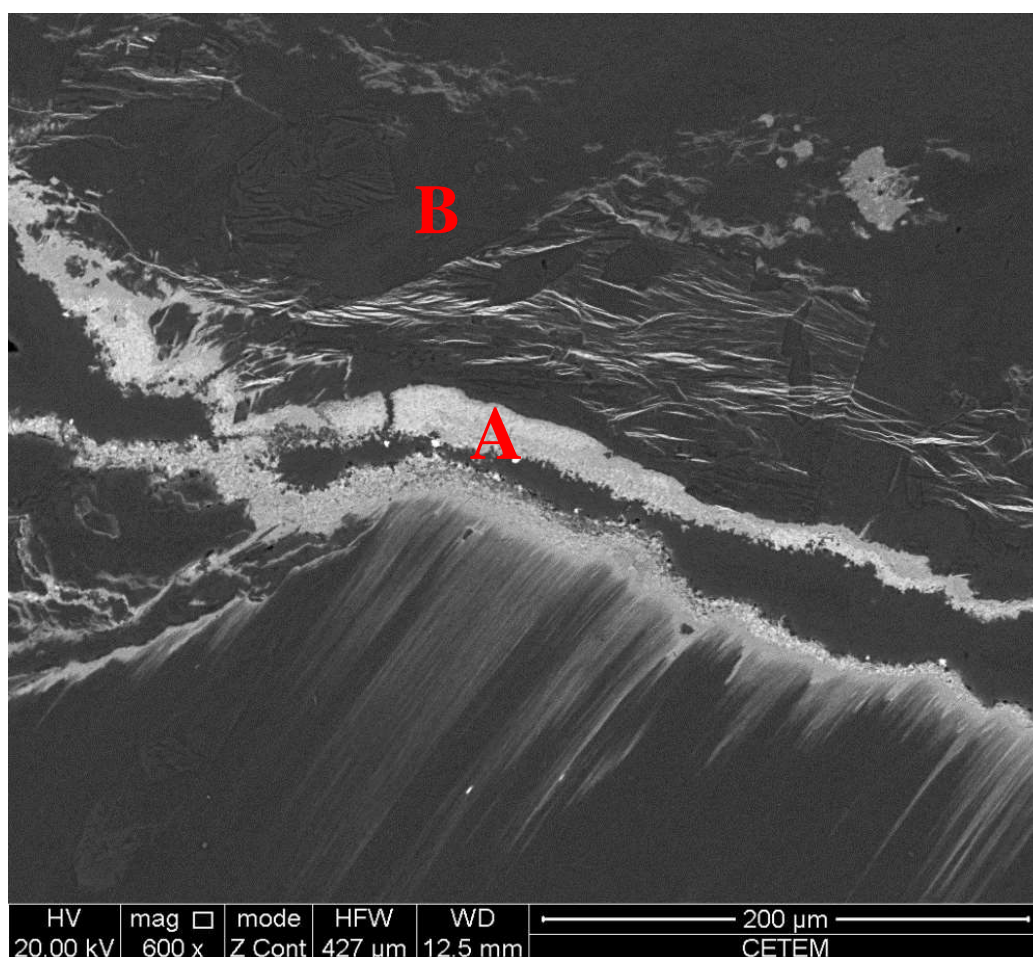


Figura 31 - Imagem de MEV: representando a matriz de opala (B) e dendritos de manganês (A).

Quadro 12 - Análise qualitativa dos elementos químicos presentes nos pontos indicados.

Análise qualitativa por MEV/EDS FRX								
Ponto 3	Elementos							
	O	Mg	Al	Si	Mn	Co	Ni	Ba
A	X	X	X	X	X	X	X	X
B	X	—	—	X	—	—	—	—

A quarta imagem de MEV (Figura 32) mostra a presença de pelo menos três materiais distintos e a forma que eles se relacionam espacialmente. Os tons mais brancos (ponto A) representam a cromita e observa-se que as mesmas se encontram fraturadas. Através da química (Quadro 13), algumas das partes pretas foram identificadas como clinoclóro rico em cromo (ponto D), o que corrobora com os resultados de Rudowski (1989) e Zaccatini *et al.*, (2006), nos quais o clinoclóro foi descrito como a fase mineral que preencheu os poros dos espinélios. Vale salientar que conforme se afasta espacialmente da cromita, os teores de cromo no clinoclóro reduzem drasticamente ou chegam a zero (ponto B). Associados a estes dois minerais ocorre a opala (ponto C).

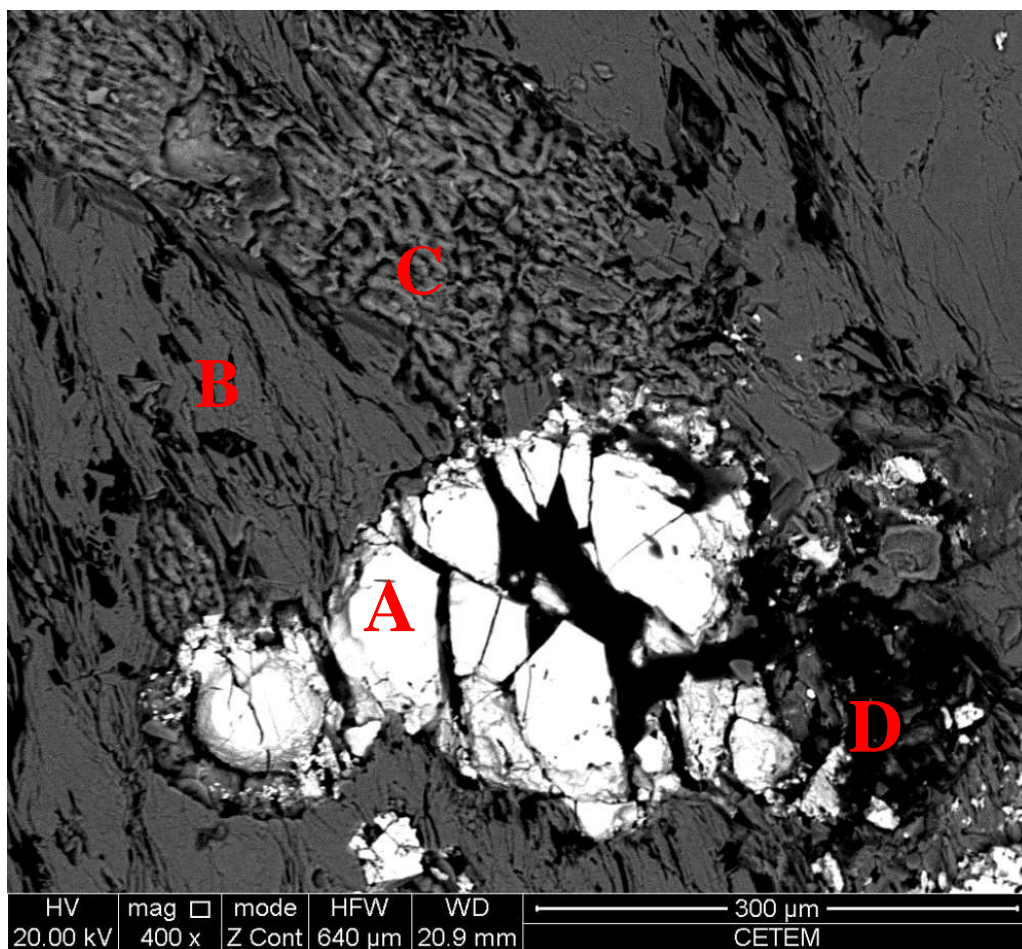


Figura 32 – Imagem de MEV explicitando as relações entre a opala, o clinoclino e a cromita.

Quadro 13 - Análise qualitativa dos elementos químicos presentes nos pontos indicados.

Análise qualitativa por MEV/EDS FRX							
Ponto 4	Elementos						
	O	Mg	Al	Si	Ti	Cr	Fe
A	X	—	—	—	X	X	X
B	X	X	X	X	—	—	X
C	X	—	—	X	—	—	—
D	X	X	X	X	—	X	X

A relação espacial apresentada entre a opala e a crisotila está representada na figura 33. A crisotila (ponto A) possui aspecto fibroso enquanto que a opala (Quadro 14) se comporta de maneira disforme (ponto B), preenchendo as cavidades deixadas pelas fibras da serpentina.

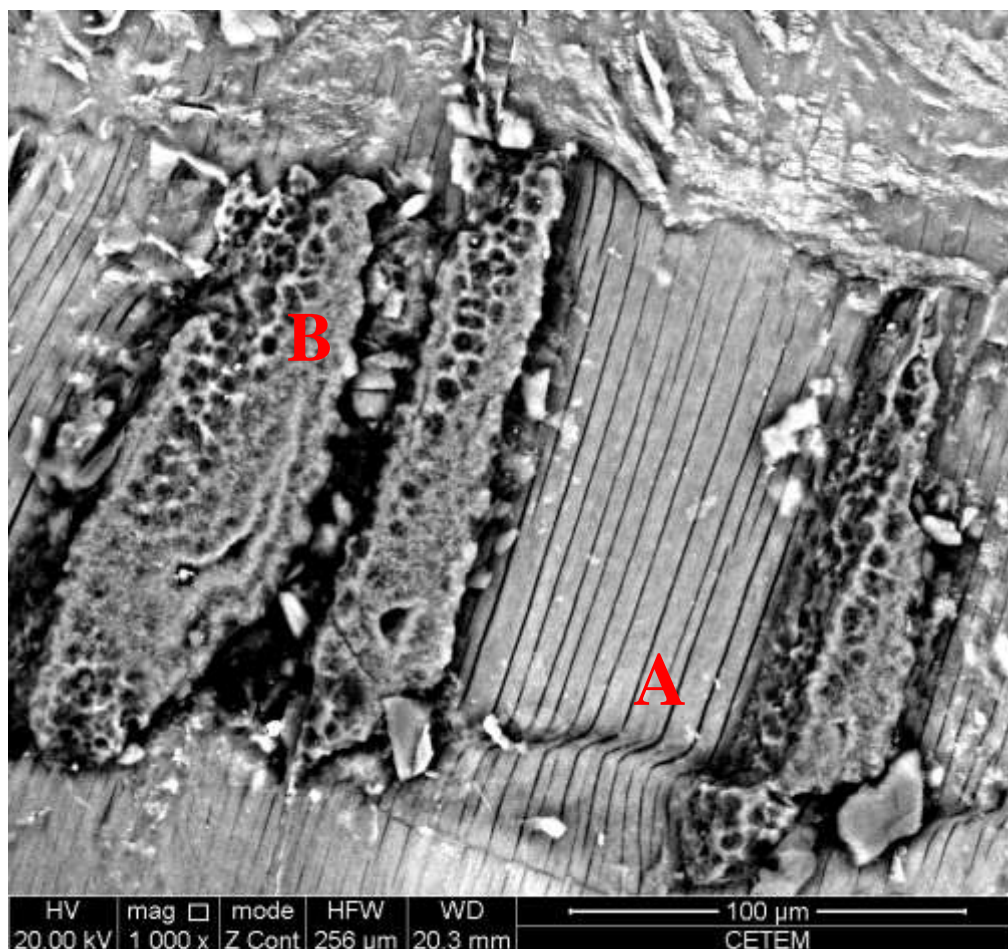


Figura 33 - Imagem de MEV representando as relações entre a opala e a crisotila.

Quadro 14 - Análise qualitativa dos elementos químicos presentes nos pontos indicados.

Análise qualitativa por MEV/EDS FRX			
Ponto 5	Elementos		
	O	Mg	Si
A	X	X	X
B	X	—	X

A última imagem de MEV (Figura 34) foi feita com o objetivo de caracterizar as estruturas apresentadas pelas opalas. Conforme dito no item “aspectos gerais das opalas”, as mesmas podem se organizar de diversas maneiras. Nas amostras estudadas foram identificadas duas formas principais de arranjo da sílica nas opalas. A primeira foi apresentada na imagem anterior (Figura 31), na qual a opala preenche os espaços deixados pela crisotila. O segundo tipo de arranjo identificado foi o fibroso. Este tipo de estrutura interna já havia sido relatado em opalas por Fritsch *et al.*, (2002), Gaillou *et al.*, (2008) e Fritsch *et al.*, (2004).

As lepisferas (Ilieva *et al.*, 2007), geralmente presentes em opalas-CT não foram encontradas.

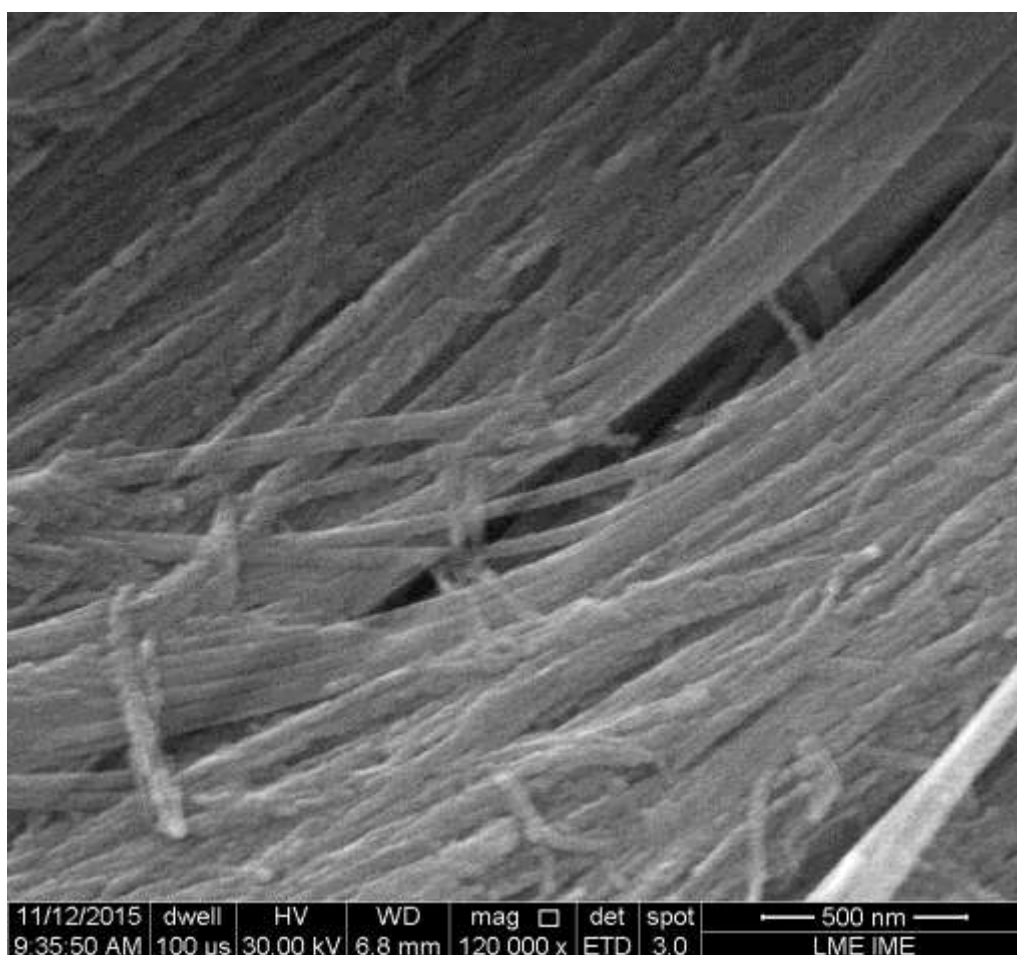


Figura 34 – Imagem de MEV mostrando em detalhe uma das estruturas internas apresentadas pelas opalas

5.3.3 Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica

O gráfico três representa os resultados obtidos nos ensaios de TGA/DSC. Na curva das análises termogravimétricas (TGA) três momentos de perda de massa foram observados: a primeira perda ocorre aproximadamente entre 30 e 120 °C, com pico em aproximadamente 60 °C e está relacionada a principal perda de água da opala (Schnellrath *et al.*, 2011). A segunda perda é representada por uma reta de inclinação baixa e constante, entre 120 e 500 °C, também está ligada a opala (Brown *et al.*, 2002); o terceiro momento de perda ocorre aproximadamente entre 550 e 800 °C relativo a perda da água estrutural dos minerais da serpentina (Viti, 2010). A forma acentuada na terceira perda, entre 550 – 650°C indica que a maior parte dos minerais do grupo da serpentina presentes é composta de crisotila, haja vista que a mesma possui sua perda marcada neste intervalo (Viti, 2010).

A perda da água da opala observada em temperaturas relativamente baixas confirma uma informação pessoal obtida com o senhor Jean Claude (responsável pela produção e comercialização das opalas de Socotó), de que as mesmas apresentam baixa estabilidade, necessitando de tratamento antes do processo de lapidação.

A curva azul (Gráfico 3) representa os resultados do ensaio de análise térmica diferencial. Duas reações endotérmicas foram observadas (vales), centradas em 60 e 630 °C, relativas à perda da água da opala e da crisotila, respectivamente. Uma grande reação exotérmica foi observada centrada em 820 °C (pico) e foi interpretada, de acordo com Viti (2000), como a cristalização de fases minerais de mais alta temperatura (normalmente fosterita e enstatita).

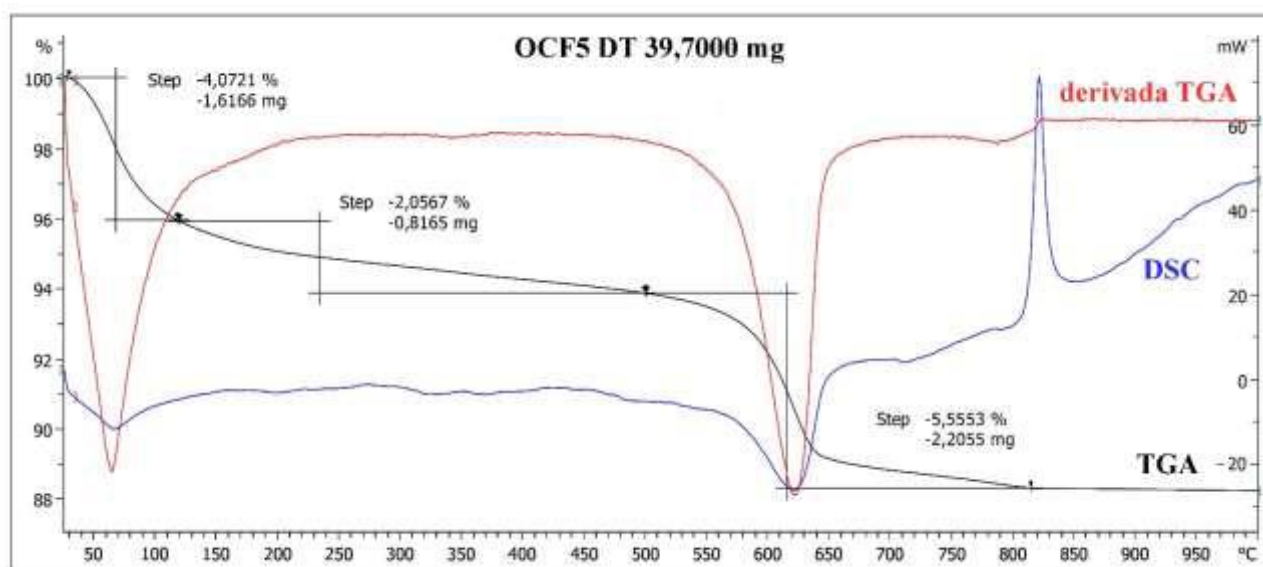


Gráfico 3 – Resultado dos ensaios de TGA, em preto, DSC em azul e a curva da primeira derivada do TGA em vermelho.

Os ensaios de TGA/DSC tiveram como principal objetivo estimar a porcentagem de água nas opalas. O valor encontrado foi de 10,7 %, e foi obtido da seguinte maneira: primeiro a porcentagem de crisotila da amostra foi calculada através da perda apresentada pela mesma somada a informação de que a porcentagem de água neste mineral é de aproximadamente 13 % (www.webmineral.com); em seguida a porcentagem de opala na amostra foi calculada (peso total da amostra menos a porcentagem de crisotila). Por fim, a porcentagem de água nas opalas foi obtida através da divisão da perda de água das mesmas pela massa total de opala na amostra.

6 Conclusão

Através das diversas técnicas analíticas utilizadas neste trabalho, foi possível entender a influência do contexto geológico na formação das opalas verdes com efeito olho-de-gato de Socotó, e nas características químicas e físicas que estas apresentam.

Nos ensaios gemológicos básicos a presença de birrefringência, índices de refração e densidades elevados em relação ao esperado para opalas-CT, apontam que, mesmo quando tida visualmente como puras, as opalas ocorrem sempre associadas à crisotila.

Com os dados obtidos nos ensaios gemológicos avançados a associação crisotila/opala foi novamente observada através da assinatura Raman. Esta técnica também auxiliou na identificação de outras fases que ocorrem associadas às opalas, como a magnesita e a calcedônia. Em relação as causas de cor, através dos ensaios de Microfluorescência de raios-X e espectrofotometria UV-VIS-NIR associados, os íons Fe^{3+} , Cr^{3+} e Ni^{2+} , presentes em inclusões minerais nas opalas, foram apontados como os principais contribuintes, juntamente com a dispersão Rayleigh.

Por fim, através dos estudos mineralógicos, as fases minerais presentes na “ganga” e nas opalas foram identificadas. Os dados de DRX da “ganga” apontam para uma assembleia composta por clinocloro+cromita+crisotila, e para os veios com e sem efeito olho-de-gato crisotila+opala, por vezes apresentando quartzo. As imagens de MEV apresentam fases não identificadas contendo níquel, cromo e ferro, corroborando com as informações obtidas para as causas de cor. Além disso, explicitaram a relação interespacial entre os minerais da ganga, dos veios sem efeito olho-de-gato (crisotila se apresenta mais radial) e dos veios com o efeito olho-de-gato (crisotila em longas fibras). Os ensaios de TGA/DSC corroboram para a associação crisotila+opala nos veios com e sem efeito olho-de-gato e apontam para um teor de 10,7 % de água nas opalas.

7 Bibliografia

- ANBT NBR 9778 , 2005. (Revisado em 2009). *Argamassa e concreto endurecido - Absorção de água, índice de vazios e massa específica.*
- Barbosa, J. F., & Sabaté, P. (2004). *Archean and Paleoproterozoic crust of the São Francisco Craton, Bahia, Brazil: geodynamic features. Precambrian Research*, pp. 1-27.
- Barbosa, J. S., Cruz, S. S., & Souza, J. S. (2012). Terrenos Metamórficos do Embasamento. Em J. S. Barbosa, *Geologia da Bahia: pesquisa e atualização* (Vol. 1, pp. 101-201).
- Barbosa, J. S., Mascarenhas, J. F., Dominguez, J. M., & Netto, A. S. (2012). Evolução Tectônica e Metalogenética. Em J. S. Barbosa, *Geologia da Bahia: pesquisa e atualização* (1 ed., Vol. 2, pp. 517-600).
- Brown, L. D., Ray, A. S., Thomas, P. S., & Guerlois, J. P. (2002). *Thermal characteristics of australian sedimentary opals. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 68, pp. 31-36.
- Calderon, G., & Hurwit, K. (Fall, 1992). *Cat's-Eye OPAL from Brazil. Gems & Gemology - Gem Trade Lab Notes*, 194-195.
- Cassedanne, J. P., & Ledoux, L. A. (1990). *Une curieuse opale chatoyante. A.F.G.*, 102, 3-5.
- Caucia, F., Ghisoli, C., & Adamos, I. (Abril de 2009). *A study on the characteristics of some C- and CT-opals from Brazil. N.Jb.Mineral.Abh.*, 185(3), pp. 289-296.
- Chvátal, M. (2007). *Mineralogia para Principiantes - Cristalografia*. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Geologia.
- Couto, P. A. (2000). *Mapa Gemológico do Estado da Bahia: Texto Explicativo*.
- DNPM e IBGM. (2005). *Manual Técnico de Gemas* (3 ed.). (J. L. Gama, Ed.)
- Evangelista, H. J. (2002). *Mineralogia- conceitos básicos*. Ouro Preto: UFOP.
- Flörke, O. W., Graetsch, H., Martin, B., Roller, K., & Wirth, R. (1991). *Nomenclature of micro- and non-crystalline silica minerals, based on structure and microstructure. Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*, 163, 19-41.
- Fritsch, E. (Summer, 2007). *Cat's-eye K-feldspar and other chatoyant gems from Tanzania. Gems & Gemology - Gem News International*, 170-171.
- Fritsch, E., & Rossman, G. R. (Spring, 1988a). *An update on color in Gems. Part 2: Colors involving multiple atoms and color centers. Gems & Gemology*, 3-15.
- Fritsch, E., & Rossman, G. R. (Summer, 1988b). *An update on color in Gems. Part 3: Colors caused by band gaps and physical phenomena. Gems & Gemology*, 2, 81-102.
- Fritsch, E., Gaillou, E., Ostroumov, M., Rondeau, B., Devouard, B., & Barreau, A. (2004). *Relationship between nanostructure and optical absorption in fibrous pink opals from Mexico and Peru. Eur. J. Mineral*, 16, 743-752.
- Fritsch, E., Ostroumov, M., Rondeau, B., Barreau, A., Albertini, D., Marie, A. -M., . . . Wery, J. (2002). *Mexican gem Opals: Nano- and Micro-structure, origin of colour, comparison with other common Opals of gemmological significance. Australian Gemmologist*, 21, 230-233.

- Fritsch, E., Rondeau, B., Ostroumov, M., Lasnier, B., Marie, A. -M., Barrault, A., . . . Lefrant, S. (1999). *Découvertes récentes sur l'opale. Revue de Gemmologie, 138/139, 34-40.*
- Fryer, C. (Spring, 1983). *Cat's-Eye Opal. Gems & Gemology - Gem Trade Lab Notes, 45-46.*
- Gaillou, E., Fritsch, E., Aguilar-Reyes, B., Rondeau, B., Post, J., Barreau, A., & Ostroumov, M. (2008). *Common gem opal: An investigation of micro to nano-structure. American Mineralogist, 93, pp. 1865-1873.*
- Giuliani, G., Zimmermann, J. L., & Montigny, R. (1994). *K-Ar and Ar/Ar evidence for a Transamazonian age (2030-1970) for the granites and emerald-bearing K-metasomatites from Campo Formoso and Carnaíba (Bahia, Brazil). Journal of South American Earth Sciences, 7, 149-165.*
- Graetsch, H., Gies, H., & Topalovic, I. (1994). *NMR, XRD and IR study on microcrystalline opals. Physics and Chemistry of Minerals, 21, 166-175.*
- Hyrsl, J. (Fall, 2002). *Some interesting new opals from Brazil. Gems & Gemology - Gem News International, 268-269.*
- Ilieva, A., Mihailova, B., Tsintsov, Z., & Petrov, O. (2007). *Structural state of microcrystalline opal: A Raman spectroscopic study. American Mineralogist, 92, pp. 1325-1333.*
- Johnson, M. L., & Koivula, J. (Summer, 1998). *Cat's-eye opal from Tanzania. Gems & Gemology - Gem News, 138-140.*
- Jones, J. B., & Segnit, E. R. (1971). *The nature of Opal: Nomenclature and Constituent Phases. J. geol. Soc. Aust., 1, pp. 57-68.*
- Koivula, J. I., & Kammerling, R. C. (Fall, 1990). *Opal with true chatoyance. Gems & Gemology - Gem News, 232-233.*
- Koivula, J. I., Kammerling, R. C., & Fritsch, E. (Spring, 1994). *Cat's-eye opal from Brazil. Gems & Gemology - Gem News, 52.*
- Lazzarelli, H. N. (2002). *Blue Chart - Gem Identification: Natural / Treated / Synthetic / Imitation.*
- Moses, T., & Crowningshield, G. R. (Spring, 1997). *OPAL, with True Chatoyancy. Gems & Gemology - Gem Trade Lab Notes, 59.*
- Nasdala, L., Smith, D. C., Kaindl, R., & Ziemann, M. A. (2004). *Raman spectroscopy: Analytical perspectives in mineralogical research. Em A. Beran, E. Libowitzky, & Editores, Spectroscopic Methods in Mineralogy (pp. 281-343).*
- Rocha, L. R. (2014). *Caracterização Mineralógica e Gemológica das ocorrências de Opala verde na região de Boa Nova, Bahia. Trabalho de Conclusão de Curso, 45.*
- Rudowski, L. (1989). *Pétrologie et géochimie des granites transamazoniens de Campo Formoso et Carnaíba (Bahia, Brésil), et des phlogopites à émeraudes associées. Paris, French: Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.*
- Schnellrath, J., Amorim, H. S., Juckem, P. L., Brum, T. M., & Miceli, R. S. (Summer, 2011). *Blue "opal" (or cristobalite?) from Rio Grande do Sul, Brazil. Gems & Gemology, 142.*
- Shigley, J. E., Laurs, B. M., & Renfro, N. D. (winter, 2009). *Chrysoprase and Prase Opal from Haneti, central Tanzania. Gems & Gemology, 271-279.*
- Smith, D. K. (1998). *Opal, cristobalite and tridymite: Noncrystallinity versus crystallinity, nomenclature of the silica minerals and bibliography. Powder Diffraction, 13(1).*

- Viti, C. (2010). *Serpentine minerals discriminations by thermal analysis*. *American Mineralogist*, 95, pp. 631-638.
- Wentzell, C. Y., & Reinitz, I. (Spring, 1998). *Cat's-Eye OPAL*. *Gems & Gemology - Lab Notes*, 46.
- Wilson, M. J. (16 de September de 2014). *The structure of opal-CT revisited*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 405, pp. 68-75.
- Zaccatini, F., Garuti, G., & Martin, R. F. (2006). *Exotic accessory minerals in layered chromitites of the Campo Formoso complex (Brazil)*. *Geologica Acta*, 4, pp. 461-469.