

Universidade Federal do Rio de Janeiro Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza Instituto de Geociências Departamento de Geologia

Trabalho Final de Graduação

Caracterização de opalas-CT coloridas de qualidade gema

Aluna: Priscilla de Carvalho Pimentel DRE: 100154973 Orientadores: João Baptista Filho - UFRJ Jurgen Schnellrath - CETEM

Rio de Janeiro, maio de 2007



<u>Índice</u>

1 - Introdução	2
2 - Objetivo	4
3 - Estrutura da opala	<u></u> 5
3.1 - Opala-A _G	5
3.2 - Opala-A _N	6
3.3 - Opala-CT	6
4 - A opala e suas propriedades	7
5 - Classificação das opalas comuns estudadas	<u>8</u>
6 - Gênese das opalas	<u>9</u>
6.1 - Opalas de origem sedimentar (opalas-A _{G)}	<u> </u>
6.2 - Opalas de origem vulcânica (opalas-CT)	10
6.3 - Opalas de origem biogênica	
7 - Metodologia	11
7.1 - Materiais analisados	11
7.2 - Equipamentos e preparação das amostras	16
8 - Resultados	
8.1 - Caracterização gemológica	
8.2 - Caracterização mineralógica	22
8.2.1 - Grupo I - Opalas-C e opalas-CT	23
8.2.2 - Grupo II - Opalas com quartzo / calcedônia	25
8.2.3 - Grupo III - Opalas com paligorskita	26
8.2.4 - Grupo IV - Opalas com sepiolita	28
8.3 - Causa de cor nas opalas-CT	29
8.3.1 - Opalas laranjas	29
8.3.2 - Opalas rosadas	33
8.3.3 - Opalas verdes e azuis do Peru	34
8.3.4 - Opalas verdes brasileiras	35
8.4 - Microdureza	
9- Conclusão	39
10- Agradecimentos	41
11- Referências bibliográficas	

1 - Introdução

A opala preciosa é um mineral apreciado, desde a antiguidade, devido ao seu belo jogo de cores, o que lhe confere uma aparência única. Esse mineral começou a ser explorado na Hungria e Tchecoslováquia. Hoje o maior produtor mundial dessa gema é a Austrália seguida do Brasil. Pedro II, no Piauí, é o único local de onde a opala preciosa é extraída, desde a década de 40, quando um cidadão passou a exibir em suas roupas botões desse mineral, despertando o fascínio das pessoas e divulgando assim a ocorrência da opala.

Além das opalas preciosas (amorfas, opalas-A_G) com seu característico jogo de cor, existem outras opalas de interesse gemológico que apresentam características que permitem o seu emprego em joalheria (cor, transparência, efeitos ópticos, durabilidade). Essas opalas são conhecidas como opalas comuns (opalas-CT) e, embora não possuam o jogo de cor e sejam usualmente translúcidas a opacas, podem se apresentar em bem atrativas cores, conferindo-lhes a qualidade de gema. As cores geralmente são atribuídas à presença de inclusões coloridas de uma outra fase mineral.

Além de Pedro II, há ocorrências de opalas comuns em outras regiões do Piauí: Oeiras, Buriti dos Montes, Piripiri, Olho d'Água Grande, Várzea Grande, Picos e Alto Longá. Outras ocorrências brasileiras são: Rio Grande do Sul (Lageado e Soledade), Bahia (Boa Nova e Boquira), Minas Gerais (Diamantina, Bagagem e Água Suja), Rio Grande do Norte (Currais Novos) e Ceará (Crato) (figura 1). Além da Austrália (Lightning Ridge, Coober Pedy e Andamooka), podemos citar algumas outras ocorrências mundiais como Peru (Acari e Andes), México (Durango e Michoacan), lugoslávia, Somália, Madagascar, EUA (Washington, Nevada e Oregon), França (Saint - Nectaire), Turquia, Sérvia, Kazaquistão, Leste da África, Espanha (Tenerife) e Hungria.



Figura 1: Localização das regiões de ocorrência de algumas das opalas estudadas (Várzea Grande, Lageado, Picos e Boa Nova).

2 - Objetivo

Este trabalho tem como objetivo principal o estudo comparativo de diferentes tipos de opalas comuns (opalas-CT) de qualidade gema de diversas regiões brasileiras (11 lotes) e também provenientes do Peru (3 lotes). Neste estudo foi realizada uma caracterização com o auxílio dos aparelhos gemológicos do Laboratório de Gemologia do CETEM (MCT).

Além disso, foram feitas análises de difração de raios-X para se determinar o grau de cristalinidade das diferentes opalas e análises químicas com o auxílio do MEV/EDS, a fim de determinar possíveis inclusões responsáveis pelas diferentes cores nas opalas.

Também foram realizados testes de microdureza em opalas-CT a fim de comparálas às durezas das opalas preciosas já estudadas no Laboratório de Gemologia do CETEM.

Este trabalho representa o relatório final da disciplina Estágio de Campo IV do curso de geologia da Universidade Federal de Rio de Janeiro (Departamento de Geologia - Instituto de Geociências - CCMN).

3 - Estrutura da opala

A opala é um componente do grupo da sílica, comum em ambientes de baixa temperatura e existe em diferentes estados estruturais que são classificados como opala- A_G , opala-CT, opala-C e opala- A_N (hialita), que são formas polimorfas da sílica, onde A significa amorfa e CT, cristobalita e tridmita (Jones e Segnit, 1971). Há uma grande discussão em torno dessa designação, já que o termo opala é usado para minerais com estruturas e mineralogias bastante distintas.

3.1 - Opala-A_G

A opala- A_G (opala preciosa) é constituída de um pacote de esferas de sílica amorfa e sílica intersticial, água ou vapor (CO₂). Essa opala é chamada de preciosa devido ao jogo de cores que ela produz, causado pela difração de luz branca por um pacote regular de nanoesferas (Figura 2), dentro da estrutura do mineral. O diâmetro dessas esferas é de, aproximadamente, metade do comprimento de onda da luz visível.



Figura 2: empacotamento de nanoesferas de sílica da opala preciosa (Silva, E., 2007).

As cores exibidas pelo jogo de cores da opala dependem de um tamanho mínimo e máximo das esferas (Figura 3). Segundo Schwarz (1984), esferas com tamanho de aproximadamente 350 nm apresentam cores do azul violeta até o vermelho, enquanto

esferas de tamanhos menores apresentam cores amareladas ou verdes com reflexos azul violeta (Figura 3).

Diâmetro das esferas	Jogo de cor
~ 300 nm	vermelho
~ 200 nm	verde
~ 175nm	azul

Figura 3: relação entre o diâmetro das esferas e o jogo de cores.

As esferas de sílica mostram finas estruturas concêntricas compostas por um arranjo de esferas primárias menores (Jones & Segnit, 1969). O cimento de sílica preenche os interstícios do pacote fechado de esferas secundárias. A água está presente nos interstícios das esferas primárias e secundárias (Langer e Florke, 1974).

3.2 - Opala- A_N

A opala-A_N, também chamada de hialita, é um vidro formado em altas temperaturas e é formada a partir da precipitação de gel de sílica em camadas ou nódulos em veios e cavidades de rochas vulcânicas e sedimentares, formando crostas botrioidais de opala-A_N (Florke et al, 1973).

3.3 - Opala-CT

A opala-CT é reconhecida por ser estruturalmente similar a cristobalita e tridmita. (Jones et al, 1964). Este tipo de opala possui domínios onde há cristalização incipiente de cristobalita e tridmita, podendo ser definida como sílica cristalina composta por pequenos cristais na escala de nanômetros e Ángstrons de cristobalita e tridmita.

4 - A opala e suas propriedades

A opala é uma sílica hidratada (fórmula química $SiO_2 \cdot nH_2O$), podendo ser amorfa ou cristalizada, contendo tipicamente de 3 a 10% de água em sua estrutura, podendo chegar até 20%.

Em relação às propriedades óticas, a cor da opala varia bastante, podendo ter quase todas as cores, sendo brancas, verdes, azuis, cinzas, negras, laranjas, amarelas, marrons, vermelhas e rosas. Apresenta-se de transparente a translúcida podendo, algumas, serem opacas e seu brilho é vítreo a resinoso até nacarado e graxo. A cor de seu traço é branca.

A opala é um mineral relativamente frágil, apresentando baixa tenacidade. Na escala de Mohs a literatura cita valores entre 5,0 e 6,5.

Na natureza, a opala se apresenta em formas maciças, botrioidais, estalactíticas ou preenchendo fraturas e cavidades, não apresenta clivagem e pode apresentar fratura conchoidal.

A densidade da opala é baixa variando de 1,98 a 2,20. Os valores mais comuns são em torno de 2,10, porém opalas de fogo (opala-CT) apresentam densidades um pouco mais baixas de 2,00 aproximadamente. Algumas opalas, extremamente porosas como a hidrofana, têm a obtenção de sua densidade bastante dificultada, já que um dos passos para a obtenção deste dado é a imersão da opala na água, que infiltra nos poros mascarando o valor obtido. Essas opalas porosas são muito utilizadas em tratamentos de enegrecimento com açúcar (Webster, 1983).

O índice de refração das opalas fica em torno de 1,450 (+0,020, -0,080). As opalas mexicanas têm, geralmente, valores baixos de 1,42 até 1,43 (GIA, 1995). Quanto maior a quantidade de água na gema, menor será seu índice de refração. Algumas opalas apresentam índices muito altos devido às suas inclusões.

A opala é um mineral monorrefirigente e tem comportamento isotrópico sob polarizadores cruzados.

5 - Classificação das opalas comuns estudadas

As opalas comuns têm variadas cores e podem ser transparentes a opacas. Neste trabalho, as opalas serão classificadas, quanto à sua cor e aparência da seguinte maneira:

- opala ágata: ágata com camadas de opala intercaladas (opalas verdes)

- opala dendrítica: variedade branca com inclusões dendríticas

- opala manteiga: opala amarela clara transparente com brilho vítreo

- opala laranja: variam de opacas a translúcidas e têm cores que variam de laranja clara, salmão e laranja escura a amarronzada. As opalas transparentes de cor laranja forte e avermelhadas podem ser classificadas gemologicamente como opalas de fogo.

- opalas coloridas: variam de translúcida a opaca. Neste trabalho estudamos opala rosa, verde, azul, mostarda, branca e negra. Algumas apresentando dendritos.

6 - Gênese das opalas

A opala ocorre em agregados maciços, coloformos, geodos, formas estalagmíticas, em finas camadas intercaladas com camadas de ágata, cimentando brechas ou como pequenos veios nas rochas encaixantes.

Diversos foram os autores que estudaram os depósitos de opalas mundiais. Como exemplo temos: Iler, 1965; Jones & Segnit, 1966; Mizutani, 1966; Kano, 1983; Gomes, 1990; Bustillo, 2000; Wojdak, 2001; Burton, 2005; Rey et al., 2006.

Dentre esses trabalhos destacamos dois (Paradis et al., 1998 e Knauth, 1994) por esclarecerem os três modelos geológicos que são propostos para a formação da opala de origem sedimentar, vulcânica e biogênica.

6.1 - Opalas de origem sedimentar (opalas-A_G)

De acordo com Paradis et al. (1998), as opalas preciosas australianas ocorrem em fraturas e fissuras ao longo de camadas planas, espaços porosos e cavidades em arenitos do Cretáceo ou Paleozóico fortemente intemperizados. Durante o intemperismo que ocorreu no Eoceno e Oligoceno, soluções de sílica derivadas da alteração dos feldspatos contidos nos arenitos percolaram para baixo até o contato entre o arenito e as camadas impermeáveis subjacentes. Durante o período subseqüente de desidratacão (seca) a sílica foi se concentrando progressivamente devido à evaporação. As soluções mais concentradas ou suspensões coloidais ficaram retidas em irregularidades do acamamento na interface da rocha permeável com a impermeável, em juntas e outros traps. A opala preciosa (A_G) é formada pela deposição ordenada de esferas de sílica de dimensões uniformes e posterior endurecimento.

Para as opalas preciosas brasileiras de Pedro II-Piauí, existem duas teorias conflitantes: origem sedimentar contra a origem de hidrotermalismo.

A teoria de hidrotermalismo proposta por Gomes (1990 e 2002) e Gomes & Costa (1992 e 1994) sugere que a opala está associada a um ambiente hidrotermal relacionado ao emplacement dos diabásios nas siliciclásticas da Formação Cabeças (na região de Pedro II) e Grupo Serra Grande. Estas rochas, sob ação termal, teriam tido seus silicatos desestabilizados, liberando a sílica que formou a opala.

6.2 - Opalas de origem vulcânica (opalas-CT)

Ainda conforme Paradis et al. (1998), as opalas foram formadas sob condições hidrotermais. A maior parte das opalas-CT em rochas vulcânicas é formada pela precipitação direta de soluções supersaturadas de sílica.

A idade da mineralização das opalas comuns é Terciário ou mais recente, comumente Mioceno.

A opala-CT é a transição de uma opala amorfa (preciosa), que submetida a altas pressões e temperaturas, se cristaliza até atingir a estrutura da opala comum.

6.3 – Opalas de origem biogênica (opalas-A)

Segundo Knauth (1994), a precipitação biogênica da opala (A) por diatomáceas, dominou a introdução de sílica em sedimentos pelos últimos 50 milhões de anos. As carapaças compostas de sílica de diatomáceas e radiolários em sedimentos de fundo do mar resistem a dissolução em baixas temperaturas, porém os processos de diagênese (soterramento) geraram pressão e temperatura suficientes para dissolução da sílica e cristalização da mesma, transformando-se primeiramente em opala-CT e por último em microquartzo.

7 - Metodologia

7.1 - Materiais analisados

Foi realizado um estudo de caracterização gemológica de 25 opalas comuns coloridas de diferentes regiões (Figura 4). As análises química e cristalográfica foram feitas em cada tipo de opala que apresentaram aspectos interessantes para serem estudados.

Amostra	Opala	Característica	Localidade
130	verde	camadas verdes (opala) intercaladas com camadas brancas quatzosas	Picos-Pl
131	verde	heterogênea, com áreas verdes mais escuras e áreas mais claras	Boa Nova-BA
136	laranja	translúcida	Bahia
216	negra	marrom muito escura, quase negra, associada à opala verde 130	Picos-PI
220	branca	branca leitosa bordeando núcleo de calcedônia cinza	ocorrência desconhecida
221	salmão	translúcida, bandada com partes claras e escuras	Várzea Grande-Pl
223	laranja	translúcida a opaca muito craqueada	ocorrência desconhecida
224	branca	opala dendrítica (provavelmente Mn), porosa (com variação do peso na água)	ocorrência desconhecida
225	laranja	ораса	ocorrência desconhecida
226	manteiga	amarela clara, transparente	ocorrência desconhecida
227	rosa	opaca com inclusões brancas	Peru
228	verde	translúcida dendrítica, com muitas inclusões	Peru

Amostra	Opala	Característica	Localidade	
222 foro	fogo	cor de abóbora com lapidação facetada oval,		
200 1090		com muito craqueamento	Layeau0-RS	
234	fogo	cor de abóbora com lapidação facetada oval	Lageado-RS	
235	fogo	laranja escura com lapidação facetada	Lageado PS	
200	logo	retangular	Lageado-110	
236	fogo	laranja escura com lapidação facetada	Lageado-RS	
200	logo	retangular	Lagcado-NO	
237	fogo	amarela muito craqueada	Lageado-RS	
207	logo	oval, facetada		
238	fogo	laranja escura muito craqueada	Lageado-RS	
200 1090	logo	oval facetada		
239	fogo	amarela alaranjada muito limpa (sem	Lageado-RS	
239 1090	inclusões), cabochão			
240	fogo	laranja clara pouco craqueada	Lageado-RS	
240 1090	.090	cabochão		
241	fogo	laranja escura limpa (sem inclusões)	Lageado-RS	
		cabochão		
242	fogo	laranja escura pouco craqueada	Lageado-RS	
243	azul	translúcida com inclusões amarronzadas	Peru	
244 mostarda	mostarda	opaça com dendritos de Mn	ocorrência	
		desconhecida		
245	fogo	transparente (amostra bruta)	Lageado-RS	
246	larania	amarronzada opaca	ocorrência	
240	aranja		desconhecida	

Figura 4: amostras estudadas, suas principais características e suas ocorrências.

Algumas das opalas que foram obtidas pelo comércio de pedras são de ocorrência desconhecida.



Figura 5: opala verde BA - 130 e opala negra 216



Figura 8: opala branca leitosa -220 bordeando núcleo de calcedôna cinza



Figura 6: opala verde PI 131



Figura 9: opala salmão 221



Figura 7: opala laranja 136



Figura 10: opala laranja 223



Figura 11: opala laranja 225



Figura 14: opala verde - Peru 228



Figura 12: opala manteiga 226



Figura 15: opala branca dendrítica 224



Figura 13: opala rosa - Peru 227



Figura 16: opala azul - Peru 243



Figura 17: opala mostarda 245



Figura 18: opalas de fogo lapidadas



Figura 19: opala de fogo bruta 245



Figura 20: opala laranja amarronzada 246

7.2- Equipamentos e preparação das amostras

1- Refratômetro para leitura do índice de refração de 1,30 a 1,81 com filtro polarizador e filtro monocromador amarelo (Schneider RF2). Todas as amostras tiveram uma área desbastada para obtenção de um plano que posteriormente foi polido até atingir o espelhamento da face. Nesta face pôde ser medido o índice de refração que representa a refração da luz ao passar do ar para o mineral, tendo a sua trajetória desviada simultaneamente com uma redução da velocidade da luz.

2- Balança de precisão com acessório para determinação da densidade (Mettler Toledo CB 203). Para obtenção do peso específico algumas amostras foram desbastadas a fim de remover impurezas como rochas encaixantes ou superfícies de alteração que poderiam mascarar o verdadeiro peso específico das opalas. Primeiramente é medido o peso da amostra no ar e em seguida seu peso na água. A densidade é calculada pela seguinte expressão: Peso_{ar} / Volume, onde volume é igual à diferença Peso_{ar} – Peso_{água}.

3- Difratômetro de raios X para determinação do grau de cristalinidade das opalas. Obtida pelo método do pó, foi coletado em um equipamento Bruker- AXS D5005 equipado com espelho de Goebel para feixe paralelo de raios X, nas seguintes condições de operação: radiação λ Co _{Ka} = 1,8 Angstrons com aceleração de 35kV e corrente de 40 mA. Devido ao baixo grau de cristalinidade das amostras foi escolhido o passo de 0,01° 20, com tempo de contagem de 10 segundos e o intervalo analisado de 5° a 60° 2 0, fazendo com que cada difratograma levasse aproximadamente 15 horas para ser executado. Todas as amostras foram pulverizadas em grau de ágata até obterem uma granulometria fina como a do talco e postas de modo compacto em pastilhas próprias do difratograma de raios X.

4- Microscópio eletrônico de varredura (MEV) Leica S440, equipado com sistema de microanálise por dispersão de energia (EDS) Link ISIS L300 com detector de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II, de resolução de 133 eV para 5,9keV e software para operação automática inclusive do MEV. Para se trabalhar no MEV, a superfície da amostra deve ser condutora para escoar os elétrons do feixe incidente na amostra.

Como a opala não é condutora, ela foi recoberta com um filme de carbono vaporizado de um filamento.

Esse método foi utilizado para tentar identificar as inclusões que, possivelmente, poderiam estar causando as diferentes cores nas opalas comuns.

5- Digital Microhardness Tester FM: para a determinação da dureza Vickers nas opalas estudadas. Para a obtenção dos valores de dureza foi utilizada a técnica da indentação, que se baseia na série de fissuras que se formam sob uma ponta de diamante com carga pesada. Para a análise de microdureza Vickers, as amostras foram embutidas em uma resina, desbastadas e bem polidas e foram feitas 5 indentações por amostra com carga de 50 g/f por 10 segundos no microdurômetro, baseadas em experiências prévias feitas em opalas preciosas no Laboratório de Gemologia do CETEM.

8 - Resultados

8.1 - Caracterização gemológica

As medidas de densidade de quase todas as amostras analisadas (Figura 30) foram compatíveis com as medidas vistas na literatura (Webster, 1983), que variam de 1,98 a 2,20. Porém, algumas opalas apresentam densidades mais altas devido à presença de fases de calcedônia e quartzo, já que ambos possuem densidades mais elevadas. Outras possíveis inclusões também podem ter mascarado a densidade de algumas opalas.

As medidas dos índices de refração também foram satisfatórias para classificação das amostras como opalas (Figura 30). Os índices variaram de 1,440 até 1,489. Algumas amostras apresentaram dois índices: um primário de opala e secundariamente um para quartzo, mostrando claramente a presença de duas fases distintas. Algumas inclusões também interferiram na medida dos índices.

Amostra	Opala	Peso (g)	Densidade	Índice de refração
130	verde	14,573	2,22	1,446 / 1,540
131	verde	8,206	2,09	1,449
136	laranja	9,128	2,10	1,449
216	negra	15,991	2,45	1,450 / 1,540
220	branca	14,091	2,31	~ 1,45
221	salmão	19,203	2,04	1,446
223	laranja	1,173	2,04	1,449
224	dendrítica	49,388	2,09	~1,46
225	laranja	14,356	2,19	1,464
226	manteiga	6,942	2,14	1,460
227	rosa	35,347	2,15	1,489
228	verde	14,561	2,12	1,455
233	fogo	11,378	2,00	1,440
234	fogo	14,229	2,04	1,446
235	fogo	7,150	2,02	1,441
236	fogo	7,772	2,02	1,443
237	fogo	10,105	2,00	n.d.

Amostra	Opala	Peso	Densidade	Índice de refração
238	fogo	7,663	2,02	n.d.
239	fogo	8,176	2,01	n.d.
240	fogo	11,401	2,00	n.d.
241	fogo	11,802	2,02	n.d.
242	fogo	11,142	2,03	n.d.
243	azul	94,314	2,10	1,458
244	mostarda	9,333	2,09	1,450
245	fogo	33,186	2,03	1,444
246	laranja	7,387	2,06	1,450

Figura 30: pesos, densidades e índices de refração das opalas analisadas. (n.d.: não determinado)

Algumas opalas não tiveram seus índices de refração determinados devido à dificuldade de obtê-los, pois seu tipo de lapidação, o cabochão, dificulta a leitura dos valores. Apesar da leitura do índice de pedras com esse tipo de lapidação ser possível, não é exata.

A opala verde e a opala negra do Piauí apresentaram densidades elevadas e duas medidas de índices de refração: uma primária de opala de 1,446 e 1,450 respectivamente e uma secundária de quartzo de aproximadamente 1,54. Essas medidas demonstraram a presença de duas fases (opala com calcedônia e/ou quartzo). A opala verde de Boa Nova -BA apresentou índice de refração 1,449 e densidade 2,09. Esses resultados foram compatíveis com os das opalas verdes da mesma localidade, estudadas por Cassedanne (1977), as quais apresentaram índice de refração 1,445 e densidade 2,07 (+- 0,05).

A opala branca-220 que bordeia um núcleo de calcedônia cinza apresentou densidade (2,31) e índice de refração (1,450) relativamente altos, provavelmente devido à contaminação pelo seu núcleo de calcedônia.

As opalas verdes dendríticas e azul peruanas apresentaram valores de densidades de 2,12 e 2,10, respectivamente e índices de refração de 1,455 e 1,458 . As inclusões dendríticas de manganês e de sepiolita (Mg_4 (Si_2O_5)₃ (OH)₂ 6H₂O), detectadas na difração de raio X, parecem não ter afetado esses valores. A densidade da sepiolita é de 2,00.

Segundo Fritsch et al. (2004), as opalas rosas do Peru têm como causa de cor o composto orgânico fóssil quinona presentes nas inclusões de paligorskita $((Mg,AI)_2[OH/Si_4O_{10}].4H_2O)$. Esse filossilicato possui densidade aproximada de 2,21 e índice de refração, variando de 1,552 à 1,550, que aumentam os valores das medidas de

índice de refração e densidade da opala. A opala rosa peruana estudada nesse trabalho também apresentou alto índice de refração de aproximadamente 1,49 e densidade alta de 2,15.

A opala branca dendrítica apresentou índice de refração de aproximadamente 1,46 e densidade 2,09. Outras amostras dessa mesma opala apresentaram tons diferenciados gradando para o rosa.

A opala manteiga apresentou densidade (2,14) e índice de refração (1,460) relativamente elevados.

Não foi possível determinar o índice de refração da opala mostarda, porém sua densidade de 2,09 é característica de opala.

Os resultados das análises gemológicas das opalas laranjas foram distintos, apresentando índices de refração variando de 1,440 (opala de fogo - 233) até 1,464 (opala laranja - 225) e densidades variando de 2,00 (opala de fogo - 240) até altos valores como 2,19 (opala laranja - 225), porém todas elas seguiram uma certa linearidade quando plotadas no gráfico índice de refração X densidade (Figura 31).



Figura 31: índice de refração X densidade das opalas estudadas.

Segundo Langer e Florke, 1974, guanto menor o índice de refração e densidade, mais hidratada será a opala. Com o gráfico obtido (figura 31) é possível visualizar essa correlação. A disposição dos pontos observados propõe que quase todas as opalas laranjas e de fogo (exceto a 225) são mais hidratadas do que as demais opalas coloridas estudadas. Segundo Silva, E. (2007), essas opalas com baixos índices de refração e densidades, que são mais hidratadas, são mais suscetíveis ao craqueamento. Como as opalas negra e verde do Piauí apresentaram dois índices de refração (um principal de opala e um secundário de quartzo), foram plotados no gráfico (figura 31) os índices de refração principais de opala. As opalas manteiga e de fogo-225 não apresentam inclusões aparentes que possam mascarar suas densidades e valores de índices de refração, mas mesmo assim apresentam altos valores para essas medidas. Os altos valores obtidos caracterizam essas opalas como opalas-C, que são opalas mais cristalizadas formadas a elevadas temperaturas e menos hidratadas. Associado a esses dados, os espectros obtidos por difração de raios-X dessas amostras, que serão observados na figura 32, indicaram picos de cristobalita. A relação entre as análises gemológicas e as classificações feitas a partir da difração de raios-X das opalas comuns puras pode ser observada no gráfico Opalas-C e CT "puras" (figura 33).

8.2 - Caracterização mineralógica

Todas as amostras brutas foram submetidas à análise cristalográfica por difração de raios X. De acordo com os resultados, todas as opalas foram classificadas como opalas comuns (opalas-CT e C) devido aos picos de cristobalita e tridmita. Em algumas amostras também foram detectadas a presença de quartzo, paligorskita e sepiolita.

De acordo com os resultados da difração, as amostras foram separadas em 4 grupos distintos: I - opalas-C e opalas-CT puras (opalas alaranjadas/avermelhadas, salmão claras, amareladas, todas do Brasil); II - opalas com quartzo/calcedônia (opalas verdes e negra brasileiras e opala branca-220); III - opalas com paligorskita (opalas rosas do Peru e brancas/rosadas com dendritos brasileiras); IV - opalas com outros filossilicatos (opalas amarelas-mostarda do Brasil, opalas azuladas e esverdeadas peruanas).

8.2.1 - Grupo I - opalas-C e opalas-CT

O gráfico a seguir (figura 32) inclui as amostras compostas apenas por picos de cristobalita e tridmita em ordem crescente do grau de cristalinidade.



Figura 32: difração de raios x em opalas laranjas.

Como pôde ser observado, essas amostras apresentaram diferentes graus de cristalinidade. A opala laranja 223 é a amostra menos cristalina das opalas laranjas e a opala manteiga apresentou maior grau de cristalinidade com picos característicos de cristobalita, podendo ser classificada como opala-C (Elzea, J.M., 1996). Observa-se que a opala laranja-225 também apresentou picos, embora menos intensos de cristobalita e ao mesmo tempo, índice de refração e densidade elevados. As opalas-C são formadas a altas temperaturas, por isso são muito cristalinas e pouco hidratadas. Isto também explica a posição dos pontos no gráfico: densidade x índice de refração (figura 31). Ou seja, tudo leva a crer que opalas com índice de refração e densidade acima de 1,460 e 2,14, respectivamente, possam ser enquadradas como opala-C e não como opala-CT (figura 33).



Figura 33: classificação de opala-C e CT pelo gráfico índice de refração X densidade.

8.2.2 - Grupoll - opalas com quartzo / calcedônia

Dentro deste grupo estão as opalas verde-131, verde-130, negra-216 e branca-220. As diferenças entre as intensidades dos picos de cristobalita/tridmita e quartzo indicam que, a opala branca-220 é a amostra que apresenta maior quantidade de calcedônia e/ou quartzo (Figura 34).



Figura 34: difração de raios X em opalas com quartzo.

Os dados gemológicos estão totalmente de acordo com os resultados da difração de raios X. As opalas negra e verde-130 apresentaram dois índices de refração, um de opala e um secundário de quartzo e densidades elevadas que são compatíveis aos picos de quartzo representados na figura. A opala verde 131, que é a opala deste grupo que apresentou densidade menos elevada, é a opala com menos quartzo e/ou calcedônia e a opala branca-220, que apresenta o maior pico de quartzo, tem densidade bastante elevada.

8.2.3 - <u>Grupo III</u> - opalas com paligorskita

Esse grupo está representado pelas opalas rosas peruanas e brancas a rosadas dendríticas brasileiras. Quatro diferentes tons de opalas, do branco passando pelo rosado, até o rosa escuro, foram analisadas (figura 36). Os resultados de difração de raios X dessas opalas indicam que quanto mais rosada for a opala, menor será a diferença entre o pico da paligorskita e o principal pico da opala (figura 35). Este resultado está totalmente de acordo com os estudos de causa da cor das opalas rosas, que é atribuida a presença de paligorskita. (Fritscht al., 2004). A paligorskita em si não tem cor, porém a presença de um composto orgânico fóssil (quinona) em sua estrutura é a causa de sua cor rosada.



Figura 35: difração de raios x em opalas com paligorskita.



Figura 36: gradação de cor da opala rosa (Peru) 227 com muita paligorskita para a opala branca dendrítica 224 com pouca paligorskita.

8.2.4 - Grupo IV - opalas com sepiolita

As amostras de opala azul peruana 243, opala verde peruana 228 e opala mostarda 244, mostraram um diferente pico não observado nas demais opalas (figura 37). Segundo Blank e Fosberg (1991), esse pico de aproximadamente 12,8 A[°] é referente a inclusões de sepiolita nas opalas. A opala mostarda mostrou um pico bastante fraco para a inclusão, enquanto que as opalas verde e azul, mostraram picos mais intensos.



Figura 37: Difração de raios x em opalas com sepiolita.

8.3 - Causa da cor nas opalas-CT

As análises feitas pelo microscópio eletrônico de varredura nas opalas comuns coloridas estudadas tiveram como principal objetivo a determinação da causa de cor por suas inclusões. Depois de terem sido detectadas fases diferentes nas amostras, foram feitas análises químicas qualitativas com o auxílio do EDS.

8.3.1 - Opalas Laranjas

Todas as opalas laranjas foram analisadas, porém só algumas apresentaram feições interessantes para serem estudadas.

Na opala laranja 136 foram analisados 3 pontos. No primeiro (figura 38) foram detectadas duas fases distintas, uma clara e outra mais escura. A fase mais clara foi submetida à análise química qualitativa por EDS apresentando Si, Mg, Al, K, Fe e Ti (figura 39). Essa fase é provavelmente uma inclusão de biotita na opala. Na parte escura (intercalada na fase mais clara) foram detectados Si e, em quantidades bem menores, Mg, Al, K e Fe. Esta fase é provavelmente uma infiltração da opala na biotita, o que poderia levar à interpretação de que a biotita estivesse sendo assimilada pelo fluido que levou à formação da opala.



Figura 38: inclusão de biotita na opala.



Figura 39: análise da inclusão de biotita na opala por EDS.

No segundo ponto observado (figura 40) da mesma opala, também foram detectadas duas fases distintas (além da opala): a primeira constituída de Si, Mg, Al, K, Fe, Ti (biotita) e a segunda contendo Si, Al e K (figura 41), provavelmente uma muscovita.



Figura 40: inclusão de biotita e muscovita na opala.

A diferença dos tons de cinza foi causada em função da edição de imagem realizada. A diferença real pode ser devido à variação no teor de H_2O , pois não foram detectados outros elementos, ou então a uma assimilação da biotita na opala, já que esta possui menos H_2O do que a opala (aproximadamente 4,1%).



Figura 41: análise de inclusão de muscovita na opala por EDS.

No terceiro e último ponto (figura 42), a primeira fase é constituída de feldspato (Si, Ca, Na e Al) que contém como inclusão barita (S e Ba).



Figura 42: inclusão de barita no feldspato incluso na opala.

Concluindo, a cor nas opalas laranjas é devida provavelmente à presença do elemento ferro (e em menor quantidade o titânio), incorporado na estrutura da opala pela assimilação de biotita.

8.3.2 - Opalas rosadas

Na opala rosa foi visto o entrelaçado de opala com fibras de paligorskita (figura 43). Além de Si, foi detectada a presença de Mg e Al (figura 44), confirmando assim a paligorskita já identificada na difração de raios X.



Figura 43: entrelaçado de opala e fibras de paligorskita.



Figura 44: análise da inclusão de paligorskita na opala.

8.3.3 - Opalas verdes e azuis do Peru

Na opala verde peruana foi detectada, nas áreas mais escuras (figura 45), a presença de Mg em abundância, além de Si, porém não apresentou Al. Essa inclusão pode ser de sepiolita, já que também foi identificada na difração de raios X. Em outra área observada foi detectado Si, Al e K, que pode ser uma inclusão de muscovita.

Na opala azul também foi detectada a presença de Si e Mg, provavelmente provenientes da sepiolita.

Não foi possível detectar nenhuma fase que pudesse explicar a cor azul/verde destas opalas. Segundo a literatura a cor é devida à presença de inclusões de crisocola (Fritsch et al. 1999).



Figura 45: entrelaçado de opala e sepiolita.

8.3.4 - Opalas verdes brasileiras

Na opala verde BA -131 foram detectadas três fases. Na parte escura foi detectado somente Si. Essa fase representa a opala pura. Na parte mais clara (que provavelmente é a área verde da amostra), foi detectado Si, Fe e Mg, podendo ser uma inclusão de um mineral do grupo do talco (provavelmente um talco ferrífero) na opala, responsável pela cor (figura 46).

Também foi detectado por EDS inclusões de Mn que são correspondentes aos dendrítos de hidróxido de Mn observados macroscopicamente na amostra analisada.

Ni, Cr e Cu não foram observados. Esses elementos poderiam estar relacionados como causa da cor verde em algumas opalas.



Figura 46: fase clara constituída de talco e fase escura de opala

A opala verde PI - 130 (figura 47) apresentou pontos mais claros nos quais foram detectadas a presença de Cr e Fe, além de Si, AI e Mg, podendo ser uma inclusão de clorita rica em Cr. Opalas turcas ricas em Cr já foram citadas na literatura (Bank et al. 1997). Sendo assim, a provável causa de cor da opala verde PI - 130 também é devido ao elemento Cr detectado. Em outra área marcada foi detectada a presença de S, Ba que provavelmente é uma inclusão de barita.



Figura 47: intercrescimento de opala com calcedônia e inclusão de cromo-clorita (?)

Os testes de microdureza foram feitos somente nas opalas laranjas, pois as opalas coloridas contêm fases de quartzo, sepiolita e paligorskita entrelaçadas que mascaram sua dureza.

Para o estudo foi utilizado um microdurômetro com indentador Vickers, aplicandose uma carga de 50 gramas durante 10 segundos. As microdurezas foram calculadas a partir da mensuração das diagonais (D₁ e D₂) das marcas de indentação. Para a conversão dos valores de dureza Vickers em dureza Mohs, foram feitos testes de dureza em apatita e fluorita (figura 49). Broz et al. (2006) comprovaram recentemente a correlação entre a microdureza Vickers e a dureza Mohs (figura 48). Para a conversão dos valores de microdureza obtidos assumimos uma relação linear entre a dureza da fluorita e da apatita.



amostra	Dureza Vickers	Dureza Mohs	
apatita	520,90	5	
fluorita	170,30	4	
Figura 49: Durezas Mohs e Vickers de apatita e fluorita.			

Figura 48: Correlação entre microdureza Vickers e dureza Mohs

Com esses valores foi feita uma regra de três com o valor da dureza Vickers de cada opala, determinando assim, a dureza Mohs de cada uma delas (Figura 50).

Opalas laranjas	Dureza Vickers	Dureza Mohs
opala laranja - 246	303,65	4,38
opala laranja - 223	306,35	4,38
opala salmão - 221	324,80	4,44
opala laranja - 245	329,80	4,45
opala manteiga - 226	382,80	4,60
opala laranja - 136	425,20	4,72
opala laranja - 225	431,15	4,74

Figura 50: Valores de dureza Vickers e Mohs para opalas laranjas.

Diferentemente da literatura, que apresenta valores de dureza Mohs da opala entre 5,5 e 6,5, as opalas analisadas apresentaram valores bastante inferiores, variando de 4,38 até 4,74.

Estudos feitos no Laboratório de Gemologia do CETEM mostraram que a dureza das opalas preciosas também é menor do que os valores obtidos na literatura (Schnellrath et al., 2006).

9 - Conclusão

Esse trabalho teve como objetivo diferenciar os vários tipos de opalas comuns coloridas brasileiras e peruanas, através de dados gemológicos, de difração de raios X, análise química e dureza Vickers.

Algumas das opalas estudadas não são consideradas puras, pois contêm muitas inclusões e/ou apresentam intercrescimento com outros minerais. Essas características influenciaram nas análises gemológicas, cristalográficas e químicas.

Associando os resultados obtidos das análises gemológicas com os de difração de raios X, foi observada a relação entre os valores de densidade, índice de refração e a mineralogia das inclusões e das diferentes fases presentes nas opalas.

Como conseqüências dessas inclusões e mudanças de fases, as densidades e os índices de refração obtidos ficaram mascarados.

De acordo com Langer e Florke, 1974, pode-se correlacionar a densidade e o índice de refração com a quantidade de água nas opalas. Quanto menor o índice de refração e a densidade de uma opala, mais hidratada e mais suscetível ao craqueamento (Silva, E, 2007) será a mesma. Aplicando essa teoria aos resultados de índice de refração e densidade das opalas de fogo analisadas nesse trabalho (figura 31), conclui-se que elas são relativamente mais hidratadas do que as demais opalas comuns estudadas. De acordo com a figura 34, pôde-se concluir que, opalas puras com densidades e índices de refração e levados (maiores que 2,14 e 1,460, respectivamente), ou seja, as opalas manteiga e de fogo-225, são consideradas opalas-C, formadas por altas temperaturas, muito cristalinas e menos hidratadas.

Com as análises de difração de raios X, foi possível caracterizar todas as opalas estudadas como opalas-CT, pois apresentaram os picos característicos de cristobalita - tridmita. A partir de outros picos analisados nos resultados foi possível separar as opalas em quatro grupos. No Grupo I, encontram-se as amostras que somente apresentaram picos de cristobalita-tridmita, neste grupo estão as opalas de fogo e laranjas analisadas. Também enquadraram-se duas opalas com picos característicos de cristobalita, que são as opalas manteiga e de fogo 225, denominadas de opala-C. No Grupo II estão as opalas que apresentaram picos de cristobalita e tridmita e picos de quartzo, são elas as opalas verdes e negra brasileiras. Essas opalas podem ser classificadas como uma transição para as fases quartzo e calcedônia, ou seja, são mais bem cristalizadas do que as opalas que somente apresentaram picos de cristobalita e tridmita e tridmita. No Grupo II, as opalas

apresentaram picos de cristobalita e tridmita e de paligorskita. Da opala branca para a opala rosa, a diferença entre o pico de paligorskita e o de opala-CT aumenta consideravelmente indicando que a causa da cor rosa nessas opalas é devido ao composto fóssil quinona presente dentro da estrutura deste filossilicato. No Grupo IV, a presença de outro filossilicato foi observada. Picos de sepiolita, além dos picos de cristobalita e tridmita, foram observados nessas amostras.

Devido a problemas técnicos com o microscópio eletrônico, só algumas amostras foram analisadas. As análises químicas feitas por MEV / EDS detectaram a composição química das inclusões observadas. Com as análises químicas foi possível determinar as inclusões que causam as diversas cores das opalas comuns coloridas. As opalas laranjas são muito limpas, porém em uma amostra (opala laranja 136) foi possível a visualização de inclusões de uma fase rica em Mg, Al, K, Fe e Ti gue pôde ser interpretada como sendo uma biotita. A causa de cor da opala é provavelmente do Fe (e Ti em menor quantidade) proveniente da biotita. Nas opalas rosadas e dendríticas foram identificadas fases de paligorskita, como já havia sido detectado na difração de raio X. As inclusões nas opalas verdes e azuis peruanas podem ser consideradas semelhantes, pois apresentaram no EDS muito Mg, provavelmente do filossilicato, anteriormente observado, na difração de raios X, a sepiolita. Na opala verde-BA foi observada uma fase rica em Fe e Mg, que pode ser de um talco rico em Fe (talco ferrífero), causando a cor verde da opala. E por fim, a última amostra analisada foi a opala verde-PI, que apresentou fases ricas em Cr e Fe, indicando que provavelmente é uma inclusão de cromo-clorita causadora da cor nesta opala.

Os testes de microdureza Vickers revelaram que as opalas têm valores de dureza inferiores aos que são citados na literatura que estão no intervalo de 5,0 à 6,5. Depois dos valores de dureza Vickers terem sido convertidos em dureza Mohs, foi observado que as opalas comuns apresentaram durezas que variaram de 4,38 à 4,74 (entra as durezas da fluorita e da apatita). Esses dados alertam para uma atenção redobrada no manuseio desta gema, que sempre foi considerada uma gema frágil, tanto pela baixa dureza, como pela tendência em desenvolver fissuras com o passar do tempo. Esses dados sugerem também uma nova revisão nos valores de dureza Mohs das opalas na literatura atual.

10 - Agradecimentos

Aos meus orientadores Jurgen Schnellrath e João Baptista Filho pelos ensinamentos em Gemologia e Mineralogia; matérias que me inspiraram a fazer minha monografia nesta área, por incentivarem e possibilitarem a realização deste trabalho e pela constante dedicação durante todo meu estágio no CETEM.

À minha amiga Érica pelo companheirismo e apoio na realização deste trabalho.

Ao Professor Júlio César Mendes (Universidade Federal do Rio de Janeiro) pelo incentivo durante minha graduação e por fazer parte da banca examinadora.

Ao meu professor e orientador acadêmico Fábio Pacciulo por todos os conselhos.

A todos os professores da Universidade Federal do Rio de Janeiro que contribuíram para minha formação.

Aos funcionários do Departamento de Geologia, Aloísio, Rosângela e especialmente ao Walgenor que sempre me ajudou nos períodos de inscrições nas disciplinas e pelos seus conselhos.

À empresa Amsterdam Sauer, em especial ao Diretor Constantino G. Psomopoulos ("Dino") pela disponibilização das amostras de opalas de fogo do Rio Grande do Sul.

Ao CETEM por ter me dado a oportunidade de estagiar no Laboratório de Gemologia.

Às funcionárias do CETEM, Vanessa, Isabel e Thaís que me ajudaram durante as análises de DRX e MEV/EDS.

Aos meus amigos de faculdade, geólogos e quase geólogos com os quais convivi durante muitos anos.

Às minhas amigas e companheiras de campo: Fabiana, Vivian, Gilmara e Daniella.

Ao meu namorado e amigo Vinicius por ter sido o melhor presente na minha graduação.

Aos meus maravilhosos e queridos pais, Sandra e Marco, por tudo.

11- Referências Bibliografias

- BANK, H., HENN, U., MILISENDA, C.C. (1997) Grüner Opal aus der Türkei. Z. Dt. Gemmol. Ges. 46(1): 2-3
- BAYLISS, P. & MALES, P. A. **1965**. The mineralogical similary of precious and common opal from Australia. *Mineral. Mag.* 35: 429-431.
- BLANK, R. R., FOSBERG, M.A., 1991. Duripans of the Owyhee Plateau region of Idaho: genesis of opal and sepioloite. *Soil Science* 152(2): 116-132
- BROZ, M.E.; COOK, R.F.; WHITNEY, D.L. 2006. Microhardness, toughness, and modulus of Mohs scale minerals. *American Mineralogist*, vol.91: 135-142
- BURTON, G. R., 2005. Recent Investigations in the Lightining Rigde region: New South Wales Department of minerals resources. Opal Symposium 2005, Lightining Ridge, Australia.
- BUSTILLO, M. A., BUSTILLO, M., 2000. Miocene silcretes in argillaceous playa deposits, Madri Basin, Spain: petrological and geochemical features. Sedimentology (2000) 47: 1023 - 1037.
- CASSEDANNE, J.P., CASSEDANNE J.O., 1977. Axinite, hydromagnesite, amethyst and other minerals from near Vitoria da Conquista (Brazil). *Mineralogical Record* 8(5): 382-387
- FLÖRKE, O. W.; JONES, J.B.;SEGNIT, E. R. 1973. The genesis of hyalite. *N. Jb. Miner. Mh.* 2: 82-89
- FRITSCH, E.; RONDEAU, B.; OSTROOUMOV, M.; LASNIER, B.; MARIE, A. M.; BARREAU, A.; WERY, J.; CONNOUÉ, J.; LEFRANT, S. 1999. Découvertes récentes sur l'opale. Revue de Gemmologie a.f.g. 138/139: 34-40
- FRITSCH, E., GAILLOU, E., OSTROUMOV, M., RONDEAU, B., DEVOUARD, B., BARREU ^a, 2004. Relationship between nanostructure and optical absorption in fibrous pink opals from Mexico and Peru. *Eur. J. Miner.* 16(5): 743-752

G.I.A., 1995. Opal. In: Gem Reference Guide, Gemological Institute of America, p.164-167

- GOMES, E. R. 1990. Contribuição à mineralogia, geoquímica e gênese das opalas de Pedro II, Piauí. Belém: Departamento de Geoquímica e Petrologia/ centro de Geociências, 94p. (Trabalho de Conclusão de Curso).
- ILER, R.K. 1965. Formation of precious opal. Nature 207: 472-473 Reprinted in Gems & Gemology, Fall 1967, 194-198

- JONES, J. B., SANDERS, J. V., SEGNIT, E. R. 1964. Structure of opal. *Nature* 204: 990-991.
- JONES, J.B., SEGNIT, E.R. 1966. The occurrence and formation of opal at Coober Peddy and Andamooka. Aust. J. Sci. 29(5): 129-133
- JONES, J. B. & SEGNIT, E. R. 1969. Water in sphere-type opal. *Miner. Magaz.* 37: 357-361
- JONES, J.B.; SEGNIT, E.R. 1971. The nature of opal I. Nomenclature and constituent phases. *J. Geol. Soc. Aust.* 18(1):57-68
- KANO, K., 1983. Ordering of opal-CT in diagenesis. Geochemical Journal 17: 87-93
- KNAUTH, LP, 1994. Petrogenesis of chert. In: HEANEY PJ, PREWITT CT, GIBBS GV (ed.) Silica: Physical Behaviour, Geochemistry and Materials Applications. Reviews in Mineralogy, vol. 29, Mineralogical Society of America, Washington D.C., p: 233-258
- LANGER, K.; FLÖRKE, O.W. 1974. Near infrared absorption spectra (4.000 9.000 cm⁻¹) of opals and the role of "water" in these SiO₂.nH₂O minerals. *Fortschr. Miner*. 52: 17-51
- MIZUTANI, S. 1966. Transformation of silica under hydrothermal conditions. J. Earth Sci. 14: 56-88
- PARADIS, S., SIMANDL GJ, SABINA A, 1998. Precious opal in volcanic sequences. Selected British Columbia Mineral Deposits Q11. http://www.em.gov.bc.ca/mining/Geolsurv/metallicminerals/MineralDepositProfiles/P ROFILES/Q11.htm
- PARADIS, S., TOWNSEND J, SIMANDL GJ, 1998. Sedimentary rock-hosted opal. Selected British Columbia Mineral Deposits Q08. http://www.em.gov.bc.ca/mining/Geolsurv/metallicminerals/MineralDepositProfiles/P ROFILES/q08.htm
- REY, P. F., Verbene, R., Van der Beek, I. G., 2005. Some remark about the formation of boulder opal: School of Geosciences, The University of Sidney. Opal Symposium 2005, Lightining Ridge, Australia.
- SCHNELLRATH, J., 2006. Estudo comparativo de microdureza Vickers em opalas preciosas brasileiras e australianas: resultados preliminares. CETEM. Simpósio de Geologia do Sudeste, 2006.
- SCHWARZ, D., 1984. Gemas policristalinas e amorfas. REM 27: 34-43.

- WEBSTER, R., 1983. Gems. Their Sources, Descriptions and Identifications. 4th Ed. Butterworth & Co (Publishers) Ltd, England. 1006 p.
- WOJDAK, P. ,2001 Firestorm: Precious opal related to rhyolite ignimbrite. Exploration and Mining in British Columbia.
- BAYLISS, P. & MALES, P. A. **1965**. The mineralogical similary of precious and common opal from Australia. *Mineral. Mag. 35*: 429-431.
- ELZEA, J.M.; RICE, S.B. **1996**. TEM and X-ray diffraction evidence for cristobalite and tridymite stacking sequences in opal. *Clays Clay Minerals* 44(4): 492-500