

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

Trabalho Final de Graduação

**ESTUDO DE QUARTZO OLHO-DE-GATO COM
INCLUSÕES DISTRIBUÍDAS EM UM
PADRÃO INCOMUM**

Aluno: Roberto Salvador Dias Miceli

Orientadores:

Julio Cezar Mendes - Departamento de Geologia, CCMN - UFRJ

Jurgen Schnellrath - Centro de Tecnologia Mineral, CETEM/MCT

Rio de Janeiro, Outubro de 2009.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Inclusões em quartzo.....	7
Figura 2 - Esquema do efeito óptico responsável pelo fenômeno olho-de-gato.....	7
Figura 3 - Imagem da gema sob luz natural.....	9
Figura 4 - Imagem em microscópio óptico de imersão da amostra acima.....	10
Figura 5 - Vista da seção transversal às agulhas do mesmo cabochão.....	10
Figura 6 - Detalhe de uma lâmina plano-paralela cortada perpendicularmente às inclusões..	10
Figura 7 - Esquema da medição do índice de refração e os respectivos valores obtidos.....	13
Figura 8 - Fotografia Laüé por reflexão da lâmina plano-paralela do quartzo olho-de-gato...	16
Figura 9 - Resultado da simulação da fotografia Laüé por reflexão.....	16
Figura 10 - Fotografias Laüé por transmissão de lâminas plano-paralelas.....	16
Figura 11 - Difratoograma de raios X do quartzo olho-de-gato.....	18
Figura 12 - Detalhe dos difratogramas de raios X mostrando a reflexão 101.....	18
Figura 13 - Imagem de MEV de uma seção transversal às inclusões.....	19
Figura 14 - Detalhe da imagem anterior de MEV.....	20
Figura 15 - Imagem de MEV de uma inclusão acicular vista lateralmente.....	20
Figura 16 - Espectro EDS da análise realizada sobre um aglomerado de inclusões.....	21
Figura 17 - Espectro EDS do quartzo hospedeiro.....	21
Figura 18 - Esquema mostrando a relação estrutural entre o diopsídio e o quartzo.....	23
Figura 19 – Microestruturas formadas por células eutéticas.....	23

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Trabalhos publicados sobre os fenômenos olho-de-gato e asterismo em quartzo....	8
---	---

ÍNDICE GERAL

RESUMO.....	4
ABSTRACT.....	5
1. INTRODUÇÃO.....	6
2. OBJETIVO.....	11
3. METODOLOGIA.....	11
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	13
5. CONCLUSÕES.....	25
AGRADECIMENTOS.....	26
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	27

ESTUDO DE QUARTZO OLHO-DE-GATO COM INCLUSÕES DISTRIBUÍDAS EM UM PADRÃO INCOMUM

ROBERTO SALVADOR DIAS MICELI

Departamento de Geologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro (RJ). E-mail: robertomiceli@terra.com.br

RESUMO

As análises gemológicas das amostras olho-de-gato, com inclusões aciculares orientadas numa só direção, mas distribuídas em um padrão raro e extremamente incomum, revelaram que a variedade não pertence ao grupo de gemas do mineral crisoberilo, e sim que se trata de um tipo de quartzo macrocristalino. As observações gemológicas iniciais permitiram ainda concluir que as inclusões são pleocróicas, portanto anisotrópicas, e que as fibras não coincidem com a direção do eixo de simetria principal do quartzo, estando alinhadas numa direção perpendicular à do eixo de simetria. Estudos cristalográficos posteriores evidenciaram severas deformações estruturais do quartzo hospedeiro, com parâmetros de cela e cristalinidade ligeiramente reduzidos, o que pode ter relação com a presença das inclusões, e que estas estão alinhadas segundo o seu eixo a. No microscópio eletrônico de varredura, foi possível observar que as inclusões são nanométricas e que se trata muito provavelmente de um membro intermediário da série diopsídio-hedenbergita. O intercrescimento orientado das duas fases pode ter sido facilitado por uma semelhança estrutural existente, entre o eixo c do piroxênio ($c \sim 5,2 \text{ \AA}$) e o encadeamento de tetraedros de sílica, na direção do eixo a ($a = 4,91 \text{ \AA}$) do quartzo hospedeiro. Finalmente, acreditamos que o padrão tão incomum de distribuição das inclusões esteja associado a algum tipo de solidificação direcional eutética.

Palavras-chave: acatassolamento, chatoyance, inclusões orientadas, olho-de-gato, quartzo.

ABSTRACT

“STUDY OF CAT’S-EYE QUARTZ WITH INCLUSIONS ARRANGED IN AN UNUSUAL PATTERN”

Gemological analysis of cat’s eye samples showing needle inclusions oriented in one direction and arranged in an unusual and extremely rare pattern have demonstrated that this mineral does not belong to the crysoberyl gem group; but it’s a type of macrocrystalline quartz. From the first gemological observations we have concluded that they are pleocroic and anisotropic inclusions and also that the direction of the fibers is perpendicularly aligned to the quartz principal axis of symmetry direction. Analysis of crystallography parameters revealed a small reduction of cell parameters and crystallinity, and showed evidences that there are severe structural deformations in the host quartz matrix, which may be due to the presence of the inclusions aligned parallel to the axis a. Electronic scanning microscope observations have pictured that the inclusions are nanometric and they most probably consist of an intermediate member of the diopside-hedenbergite series. The oriented intergrowth of the two phases might be a consequence of the similarity between the pyroxenes axis c ($c \sim 5,2 \text{ \AA}$) and the silica tetraed alignment on the host quartz a-axis direction ($a = 4,91 \text{ \AA}$). Finally, we believe that this very unusual distribution pattern of the inclusions is related to a type of eutectic directional solidification.

Keywords: cat’s eye, chatoyancy, oriented inclusions, quartz.

1. INTRODUÇÃO

O quartzo é certamente um dos minerais mais bem estudados no mundo e, na literatura especializada, podemos encontrar inúmeros artigos descrevendo suas características. As inclusões dentro de cristais de quartzo também são alvo de freqüentes investigações, que têm como objetivo a identificação das fases inclusas, a gênese e/ou a procedência geográfica do quartzo hospedeiro entre outros.

Os cristais de quartzo encontrados na natureza podem ser de granulação grossa ou criptocristalinos. As principais formas cristalinas de granulação grossa, segundo Dana & Hurlbut (1984), são o cristal de rocha, a ametista, o quartzo rosa, o quartzo enfumaçado, o citrino, o quartzo leitoso, o olho-de-gato e o quartzo com inclusões. As variações criptocristalinas são divididas em fibrosas e granulares. Dentre as fibrosas tem-se cornalina, o sardo, o crisoprásio, a ágata, o heliotrópio e o ônix; e dentre as granulares estão o sílex, o *chert*, o jaspe e o prásio.

Existem dois grupos principais de inclusões em cristais: as sólidas e as fluidas. As inclusões sólidas ocorrem pelo crescimento de um cristal dentro de outro, sendo este último chamado de hospedeiro. Quando o cristal hospedeiro é o quartzo, há centenas de possibilidades de inclusões sólidas. Na figura 1, mostramos alguns exemplos de inclusões sólidas em quartzo. Outro tipo de inclusão é aquela formada pelo aprisionamento de fases fluidas dentro do cristal hospedeiro, as quais são especialmente úteis no estudo das condições físico-químicas de formação do cristal.

A presença de inclusões aciculares ou de microtubos paralelos entre si no cristal hospedeiro produzem o chamado efeito *chatoyance*¹ ou de acatassolamento. No caso em que o cristal hospedeiro é o quartzo dá-se o nome de quartzo olho-de-gato. O fenômeno óptico que promove esse efeito é o espalhamento dos raios de luz que incidem sobre as inclusões. Quando esses cristais são lapidados na forma de cabochão, além do espalhamento, a superfície curva funciona como uma lente que colima os raios refletidos nas fibras aciculares. Dessa forma, os raios de luz são focalizados acima da superfície da gema, como pode ser visto na figura 2. Esse fenômeno em conjunto faz com que o observador tenha a impressão de que a faixa luminosa flutua por sobre a pedra (Wüthrich & Weibel, 1981).

¹ O termo *chatoyance* vem do francês *chatoyer*, que significa brilhar como olho-de-gato.

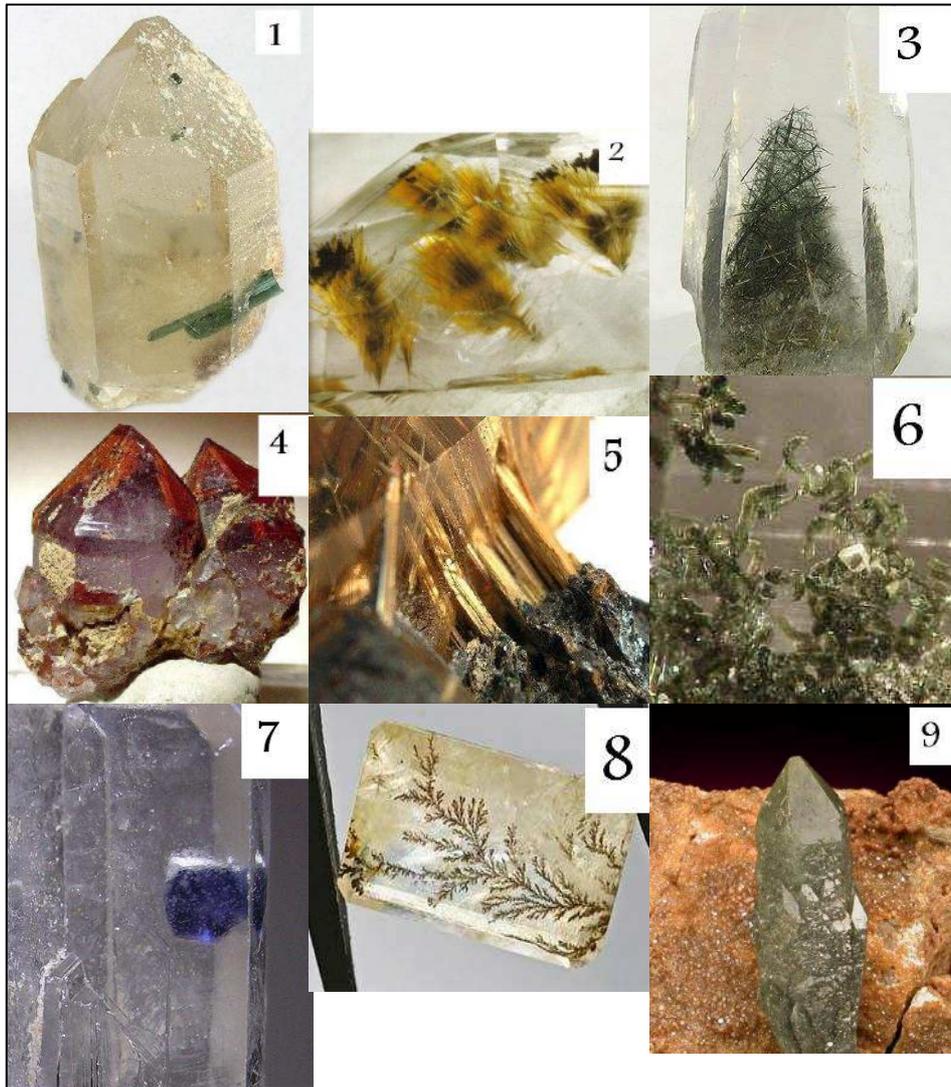


Figura 1: Inclusões em quartzo: 1 - turmalina; 2 - goethita; 3 - tremolita/actinolita; 4 - hematita; 5 - rutilo; 6 - clorita; 7 - fluorita; 8 - pirolusita; 9 - hedenbergita.

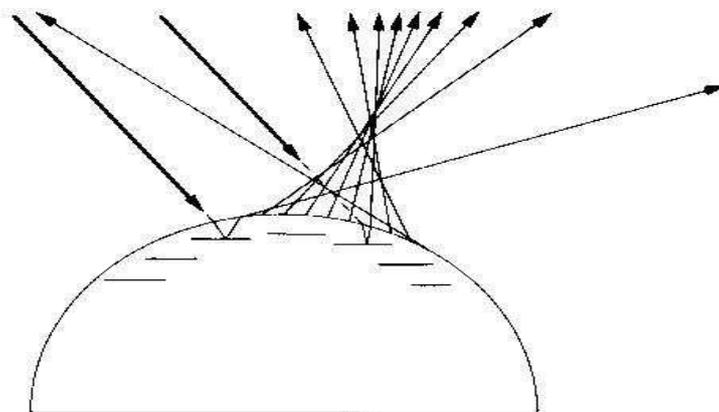


Figura 2: Esquema do efeito óptico responsável pelo fenômeno olho-de-gato - corte de uma seção paralela às inclusões em uma gema (fonte: Wüthrich & Weibel, 1981).

A seguir, listamos alguns artigos e notas relacionadas ao fenômeno olho-de-gato e asterismo em quartzo. O asterismo é um fenômeno correlato ao olho-de-gato, no qual o espalhamento da luz ocorre em mais de uma direção cristalográfica dentro do cristal hospedeiro.

Tipo de fenômeno	Inclusão/Observações	Referência
Olho-de-gato	Tubos vazios.	Crowningshield, 1961
Olho-de-gato	Fibras não identificadas alinhadas em aglomerações vermiformes.	Crowningshield, 1963a
Pseudo-asterismo	Rutilo. Fenômeno ocorre nas regiões sem inclusões.	Crowningshield, 1963b
Multi-asterismo	Multiplicidade de estrelas, INI.	Liddicoat, 1968
Olho-de-tigre	Quartzo pseudomorfo segundo crocidolita (asbesto azul).	Wollin, 1972
Multi-asterismo	Multiplicidade de estrelas, INI.	Crowningshield, 1977
Asterismo	Agulhas nanométricas de silimanita orientadas na direção do eixo a do quartzo.	Woensdregt et al., 1980
Asterismo	Agulhas em quartzo cinza azulado. INI.	Fryer, 1981
Asterismo	Agulhas de rutilo visíveis a olho nu.	Fryer, 1982
Olho-de-gato	Inclusões tubulares não identificadas.	Fryer, 1983
Pseudo-asterismo	Fenômeno ocorre entre as regiões com inclusões de goethita e lepidocrocita.	Fryer, 1984
Multi-asterismo	Multiplicidade de estrelas, INI.	Crowningshield, 1985
Olho-de-gato	Agulhas vermelhas não identificadas.	Kane, 1985
Asterismo e olho-de-gato	Quartzo irradiado? Dois fenômenos numa só pedra com um dos braços mais forte que os outros, INI.	Welch, 1987
Olho-de-gato e asterismo	Olho-de-gato forte numa das direções e asterismo subordinado ou ausente, INI.	Koivula, 1987
Multi-asterismo	Estrelas de 6 e 12 pontas, INI.	Koivula & Kammerling, 1990
Olho-de-gato	Raro acatassolamento em quartzo rosa, INI.	Koivula & Kammerling, 1991
Olho-de-gato e asterismo	Irradiação de quartzo ressalta asterismo, antes subordinado ao olho-de-gato, INI.	Koivula et al., 1993
Olho-de-gato	Inclusões de holmquistita.	Karfunkel et al., 1994
Asterismo	Inclusões de rutilo.	Bank et al., 1996
Olho-de-gato	Inclusões de goethita e lepidocrocita.	Bank et al., 1997
Olho-de-gato	Agulhas de rutilo grossas.	Johnson & McClure, 1997
Olho-de-gato	Agulhas de rutilo finas em quartzo rosa.	Bank et al., 1999

Asterismo	Agulhas de silimanita, estrela de 12 pontas e outras subsidiárias, com uma banda central mais intensa.	Johnson & Koivula, 1999
Olho-de-gato	Cristais negativos e inclusões bifásicas pequenas e alongadas.	Hyrsl, 2001
Olho-de-gato	Inclusões de goethita.	Milisenda, 2001
Asterismo	Agulhas de rutilo em quartzo “greengold” (irradiado?).	Kiefert, 2003
Multi-asterismo	Inclusões aciculares não identificadas (estrelas de 4, 6 e 8 pontas).	Schmetzer & Glas, 2003
Olho-de-gato	Agulhas de rutilo grossas e em diferentes cores.	Koivula & Tannous, 2004
Olho-de-gato duplo	Tubos de dissolução angulares.	Koivula & Tannous, 2004
Olho-de-gato e asterismo	Inclusões vermiformes de um mineral do grupo da clorita.	Hainschwang, 2007
Olho-de-gato e asterismo	Inclusões não identificadas.	Choudhary & Vyas, 2009

Tabela 1 – Trabalhos publicados sobre os fenômenos olho-de-gato e asterismo em quartzo.

Em nosso estudo, abordamos o tema inclusões aciculares que produzem o efeito de acatassolamento ou chatoyance, ou ainda olho-de-gato em quartzo (Fig. 3). Inclusões alinhadas paralelamente são comuns e imprescindíveis para a formação do fenômeno óptico olho-de-gato (Fig. 4). Entretanto, não é comum observar, numa visão transversal do cabochão, um padrão de distribuição destas inclusões aciculares como o que aparece na figura 5, padrão este que fica ainda mais claro quando observado em uma escala menor (Fig. 6). As áreas mais escuras de cor marrom correspondem às regiões de densa aglomeração de inclusões (quanto mais escuro, maior a quantidade de inclusões aciculares por unidade de área), e as áreas de cor clara correspondem às regiões onde as agulhas estão ausentes.



Figura 3 - Imagem da gema sob luz natural (comprimento: 10,7 mm).



Figura 4 – Imagem em microscópio óptico de imersão da amostra acima.
(luz transmitida, comprimento: 10,7 mm)

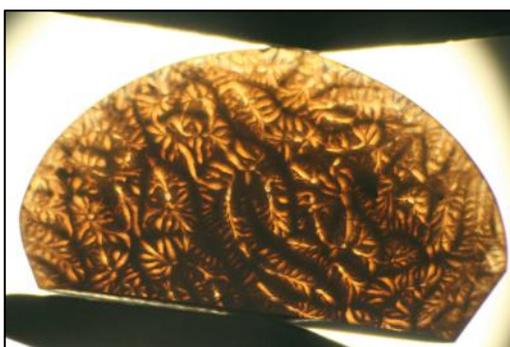


Figura 5 – Vista da seção transversal às agulhas do mesmo caboção (microscópio óptico de imersão, luz transmitida, comprimento: 10,7 mm).



Figura 6 – Detalhe de uma lâmina plano-paralela cortada perpendicularmente às inclusões.
(microscópio óptico de imersão, luz transmitida, largura: 6,0 mm)

2. OBJETIVO

Neste trabalho, estudamos um quartzo “olho-de-gato” com um padrão intrincado de distribuição de suas inclusões. Após pesquisa bibliográfica, verificamos que a única menção a um quartzo olho-de-gato com um padrão muito semelhante foi feita por Crowningshield (1963b), que se limitou, entretanto, a afirmar que as agulhas, quanto vistas lateralmente, estavam distribuídas em aglomerações vermiformes. As amostras, que são objeto desse trabalho, não têm procedência precisa. A única informação existente, coletada junto ao comerciante que forneceu as pedras, é que elas são provenientes da Índia. Porém, mesmo depois de intensa busca na literatura especializada, e de contatos com instituições de pesquisas gemológicas da Índia e do Srilanka, não foi possível confirmar a localidade exata dessa ocorrência. Por essa razão, não pudemos obter informações a respeito da geologia relacionada à gênese desse material. Assim sendo, tratamos da caracterização desse quartzo olho-de-gato, visando identificar as inclusões responsáveis pelo fenômeno óptico, e sugerir uma explicação para o padrão raro e extremamente incomum da distribuição das inclusões nesta gema.

3. METODOLOGIA

No Laboratório de Gemologia do CETEM/MCT, utilizou-se um polariscópio Schneider PK-1, uma balança de precisão Mettler Toledo CB203 com *kit* para determinação do peso específico e um refratômetro Schneider RF2 com leitura de índices de refração entre 1,30 e 1,81, filtro polarizador e filtro monocromático. Além disso, foi utilizado também um microscópio horizontal de imersão Schneider DE4 2000C. No Laboratório de Micrografia Eletrônica do Departamento de Engenharia Metalúrgica da COPPE-UFRJ, foi usado um microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM-6460 LV, que operou a baixo vácuo, tensão no filamento de 20 kV, amperagem de 84 mA e sem recobrimento da amostra, registrando imagens por elétrons retro-espalhados. Análises cristalográficas foram realizadas no Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física dos Sólidos, do Instituto de Física da UFRJ, em que foram utilizados, para a fotografia Laüé por reflexão (QOG02), uma distância cristal – filme de 32,0(5) mm, tubo de raios X com anodo de molibdênio, voltagem de 30 kV, 15 mA de amperagem, tempo de irradiação igual 3h 20 min, sendo que a incidência do feixe de raios X foi perpendicular ao plano da lâmina. A simulação foi feita com o programa

OrientExpress V3.3 (Laugier e Bochu), com os seguintes parâmetros de cela: $a = b = 4.913 \text{ \AA}$, $c = 5.405 \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$, grupo espacial de simetria: $P 3_2 2 1$. Para a fotografia Laüe por transmissão (QOG03), a distância cristal–filme foi de 40,0(5) mm, tubo de raios X com anôdo de molibdênio, voltagem de 30 kV, 15 mA de amperagem e tempo de irradiação igual 2h, sendo a incidência do feixe de raios-X também perpendicular ao plano da lâmina. Também foram realizadas análises por difração de raios X de policristais num difratômetro tipo-F da Siemens, tubo de cobalto com monocromador de grafite para o feixe difratado (35kV – 30 mA), varredura de 22° a $80^\circ 2\theta$ com passo de 0.025° e tempo de contagem de 4s. O programa utilizado para o refinamento do parâmetros de cela foi o Fullprof (versão Abril/2008).

As amostras de quartzo olho-de-gato analisadas consistiam de 2 cabochões com aproximadamente 10,7 e 11,9 mm de comprimento e um com peso aproximado de 0,7 e 0,85 gramas respectivamente. Um cristal de quartzo hialino também foi analisado para fins comparativos. Foram preparadas 3 lâminas plano-paralelas com aproximadamente 1mm de espessura, sendo 2 do olho-de-gato, uma cortada transversalmente e outra paralelamente às inclusões, e a 3ª do cristal de quartzo hialino, cortada paralela à face do prisma ($10\bar{1}0$). Foram produzidas também duas amostras pulverizadas, em grau de ágata, até a obtenção de uma granulometria inferior a 400 mesh, sendo uma do quartzo olho-de-gato com apenas 0,5 g e outra do quartzo hialino.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As primeiras análises foram motivadas pelo fato de se acreditar que o olho-de-gato poderia ser um crisoberilo. A densidade obtida para os dois cabochões foi de 2,65 e o valor estimado de refração pelo método “spot” foi de aproximadamente 1,54. Assim sendo, logo descartamos a hipótese de se tratar de um crisoberilo, e concluímos que as amostras eram uma variedade de quartzo. O valor da densidade indicava que a presença das inclusões não chegou a alterar a densidade do quartzo puro, sugerindo que, ou as inclusões possuíam densidade da mesma ordem de grandeza do quartzo, ou a quantidade das inclusões era muito pequena.

A fim de obter uma medição exata dos índices de refração, foi necessário polir a base do cabochão para uma boa leitura. O índice de refração ordinário (n_o) determinado foi 1,544 e o extraordinário (n_e) foi 1,553. A birrefringência resultante foi de +0,009 (uniaxial positivo). Esses dados coincidem com os dados da literatura para o quartzo macrocristalino. A figura 7 mostra a variação dos índices de refração de acordo com a posição da amostra sobre o refratômetro. Diante da forma como os índices de refração variaram, foi possível afirmar que as agulhas não estão alinhadas segundo o eixo c do quartzo, pois se estivessem alinhadas seria detectada a variação máxima do índice extraordinário, ou seja, de 1,544 a 1,553. Além disso, pudemos concluir que o eixo principal de simetria do cristal não está perpendicular à base do cabochão, visto que nessa situação estaríamos medindo os índices na posição isotrópica, ou seja, na qual os índices de refração, tanto o ordinário quanto o extraordinário, não teriam variação.

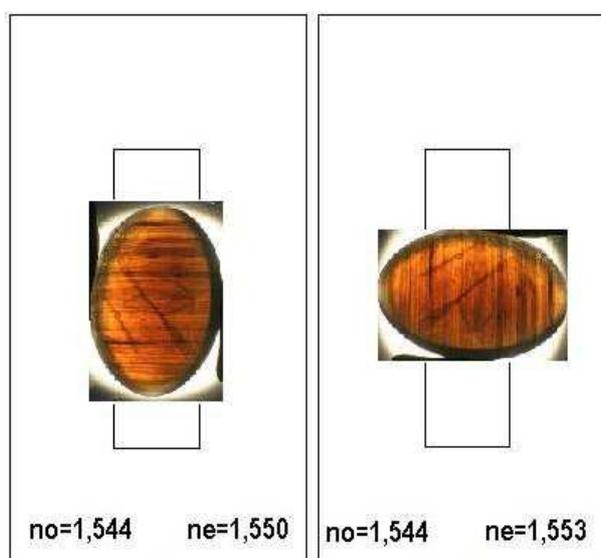


Figura 7 – Esquema de medição do índice de refração e os respectivos valores obtidos.

No microscópio gemológico de imersão, empregando luz transmitida polarizada, observamos que as agulhas de inclusão são pleocróicas, o que indica que são cristalinas e anisótropas. Utilizando polarizadores cruzados e observando a formação dos anéis com cores de interferência no perímetro da gema, método através do qual é possível encontrar a direção de isotropia de um cristal, novamente atestamos que o eixo c do quartzo não coincide com a direção das inclusões, mas que estas estão orientadas numa direção perpendicular ao principal eixo de simetria do hospedeiro.

Entretanto, para determinar a direção exata das inclusões aciculares dentro da estrutura do quartzo hospedeiro, tornou-se necessário recorrer a análises cristalográficas. Para prosseguirmos com o estudo, foi preparada uma seção delgada plano-paralela do quartzo olho-de-gato com corte perpendicular ao alongamento das inclusões (Fig. 6).

Antes de realizar os estudos cristalográficos, a lâmina foi observada ao polariscópio, onde ficou evidente o comportamento típico de substância anisotrópica, ou seja, havia extinção e clareamento da amostra a cada giro de 90°. Então, uma lente conoscópica foi colocada sobre a lâmina plano-paralela, e, como não foi possível visualizar a figura de interferência característica de minerais uniaxiais, ficou confirmado que as agulhas não estavam alinhadas segundo o eixo c do quartzo hospedeiro. Uma segunda lâmina plano-paralela do quartzo olho-de-gato, cortada paralelamente às inclusões, também foi examinada ao polariscópio e no microscópio. Nessa seção, observamos, na direção do eixo óptico do quartzo, um comportamento anômalo de extinção da seção isotrópica, sugerindo a existência de subgrãos, possivelmente geminados. Com a lente conoscópica pudemos verificar uma ligeira biaxialidade, na figura de interferência formada, embora bastante próxima daquela esperada para cristais uniaxiais como o quartzo. As isóginas estavam levemente afastadas do centro, não chegavam a se encontrar para a formação da cruz perfeita característica. Essa observação pode ter relação direta com os resultados, que posteriormente veremos, dos estudos de difração de raios X, os quais sugerem uma estrutura com deformações severas. Acrescentamos a isso, o fato de não ter sido observada a figura de interferência conhecida como “olho-de-touro”, que se forma em função da atividade óptica do quartzo em lâminas mais espessas. Essa constatação reforça a hipótese levantada anteriormente de que o cristal apresenta geminação, uma vez que a presença lado a lado de indivíduos levógiros e destrógiros anula os efeitos dessa propriedade do quartzo, levando à formação de figuras de interferência muito semelhantes às de um cristal uniaxial comum.

Nos estudos cristalográficos, foram obtidas, inicialmente, fotografias Laüe, tanto por reflexão quanto por transmissão, de 2 lâminas plano-paralelas, sendo uma do quartzo olho-de-gato (seção perpendicular às inclusões) e a outra do quartzo hialino (paralela à face do prisma).

Na figura 8, a fotografia Laüe por reflexão mostra manchas filamentadas indicativas de deformações estruturais severas. Na figura 9, que contém sobre a fotografia Laüe por reflexão o resultado da simulação (pontos vermelhos), podemos concluir que o plano da lâmina é aproximadamente perpendicular ao eixo a do quartzo. A posição de interseção do eixo a com a chapa fotográfica está indicada na fotografia (setas amarelas). O ângulo formado entre o eixo a e o plano da lâmina é de aproximadamente $7,5^\circ$, o que foi explicado pelo fato de o corte da lâmina não ter sido feito exatamente perpendicular às agulhas, fazendo com que o eixo a se desviasse em relação ao centro do feixe. Algumas manchas estão com seus índices de Miller também indicados. Na figura 10, à esquerda apresentamos, para fins de comparação, a fotografia Laüe por transmissão de uma amostra de quartzo hialino, em que são observadas manchas bem definidas com dimensões aproximadas do feixe de raios X empregado e formas ligeiramente elípticas. Tais características são típicas de materiais bem cristalizados e sem deformações. A imagem da direita apresenta o mesmo tipo de fotografia da nossa amostra olho-de-gato. É marcante a diferença na forma das manchas e no padrão de sua distribuição, indicando que no quartzo olho-de-gato estudado ocorre uma forte deformação estrutural. Ressaltamos que a figura do quartzo hialino é de uma seção paralela à face do prisma ($10\bar{1}0$), ao passo que a do quartzo olho-de-gato é perpendicular ao eixo a, como ficou comprovado pela simulação da foto Laüe por reflexão (Fig. 9). O nosso objetivo, ao fazermos essa comparação, era apenas de demonstrar o elevado grau de distorção na estrutura do olho-de-gato em comparação com a estrutura de um cristal bem cristalizado.

Acreditamos que as severas deformações estruturais encontradas no quartzo olho-de-gato tenham relação com a presença das acículas do material incluso no cristal hospedeiro, e que esta deformação estrutural tenha se traduzido numa ligeira biaxialidade.

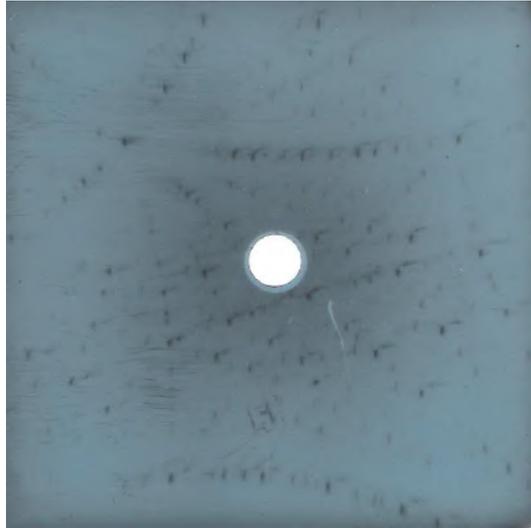


Figura 8 - Fotografia Laüe por reflexão da lâmina plano-paralela do quartzo olho-de-gato.

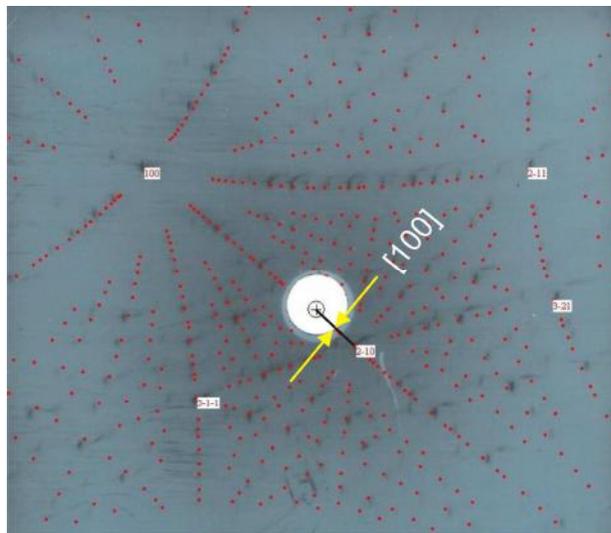


Figura 9 – Resultado da simulação da fotografia Laüe por reflexão

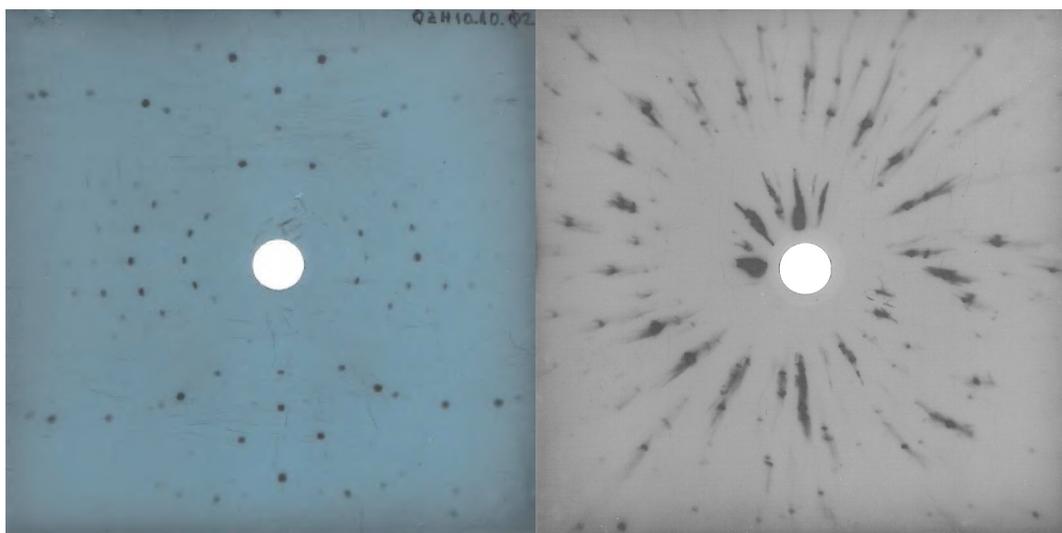


Figura 10 – Fotografias Laüe por transmissão de lâminas plano-paralelas - à esquerda, imagem de amostra do quartzo hialino; à direita, imagem da nossa amostra olho-de-gato.

Uma vez encontrada a direção das agulhas responsáveis pelo fenômeno olho-de-gato das amostras estudadas, e observada a severa deformação estrutural do quartzo hospedeiro, decidimos fazer um estudo de difração de raios X de policristais a partir de pós, especialmente preparados para esse fim. Além de servir para calcular os parâmetros de cela e verificar a cristalinidade da amostra em questão, tínhamos a esperança de que a difração de raios X de policristais pudesse ser útil na identificação das agulhas inclusas. Contudo, não foi possível identificar no difratograma do quartzo olho-de-gato (Fig. 11) nenhum pico diferente daqueles atribuíveis ao quartzo, o que significa que as inclusões estão presentes em quantidades inferiores ao limite de detecção da técnica (<3%).

O difratograma da figura 11 é característico do quartzo de baixa temperatura (α -quartzo), embora apresente assimetrias nas linhas de Bragg relacionadas a microdeformações claras, manifestadas pela estrutura da amostra em questão, não puderam ser tratadas analiticamente de forma consistente. Os parâmetros de cela calculados para o quartzo olho-de-gato são: $a = b = (4,9100 \pm 0,0002) \text{ \AA}$; $c = (5,4000 \pm 0,0005) \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$. Para o quartzo hialino, obtivemos os seguintes parâmetros de cela: $a = b = 4.913437 \text{ \AA}$, $c = 5.405118 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$. Como referência para os parâmetros de cela do quartzo hialino citamos o trabalho de Antao et al. (2008). Esses resultados indicam uma pequena diminuição dos parâmetros de cela do quartzo olho-de-gato em relação ao quartzo hialino. Este fato é bem visualizado na figura 12, onde estão superpostas as reflexões 101 de ambas as amostras. A linha 101 da amostra quartzo olho-de-gato está deslocada para ângulos 2θ maiores comparados ao quartzo hialino, indicando, portanto, menores espaçamentos interplanares. Podemos observar também um maior alargamento (largura a meia-altura) da linha 101 do quartzo olho-de-gato em relação ao quartzo hialino, evidenciando uma diminuição dos microdomínios cristalinos no quartzo olho-de-gato em relação ao quartzo hialino. O quartzo olho-de-gato apresenta ainda uma assimetria no pico referente à linha 101, o que pode ser interpretado como uma diminuição de seu grau de cristalinidade ou perfeição. Acreditamos que todas essas manifestações estejam associadas à presença das inclusões aciculares agindo sobre a estrutura do cristal de quartzo hospedeiro.

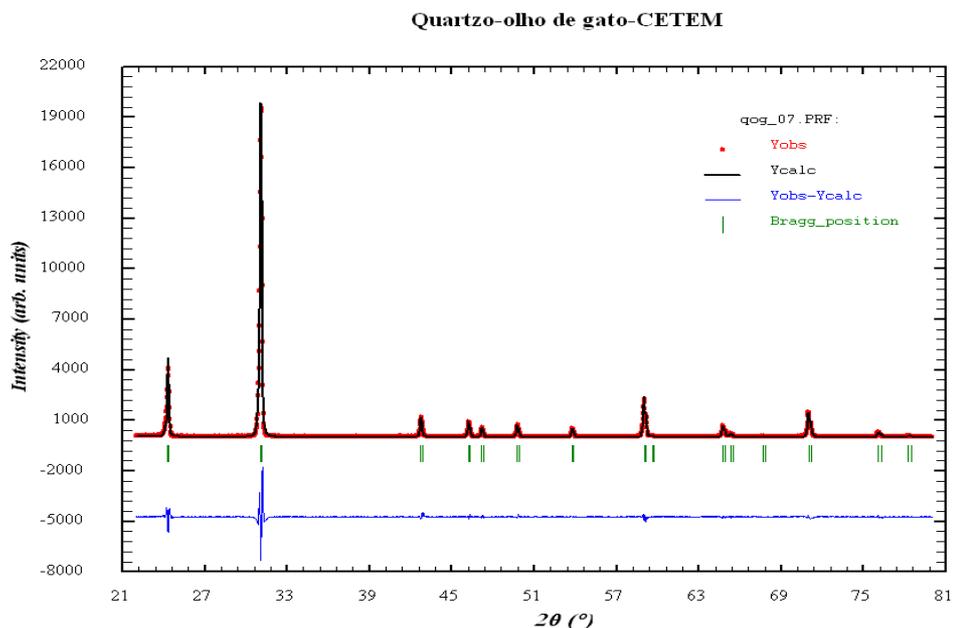


Figura 11 – Difratoograma de raios X do quartzo olho-de-gato (radiação Co $K\alpha$) - Os pontos vermelhos são os dados experimentais; a linha preta contínua representa os dados calculados; as linhas verticais verdes indicam a posição das reflexões de Bragg; e a linha contínua azul é a diferença entre os dados experimentais e os calculados.

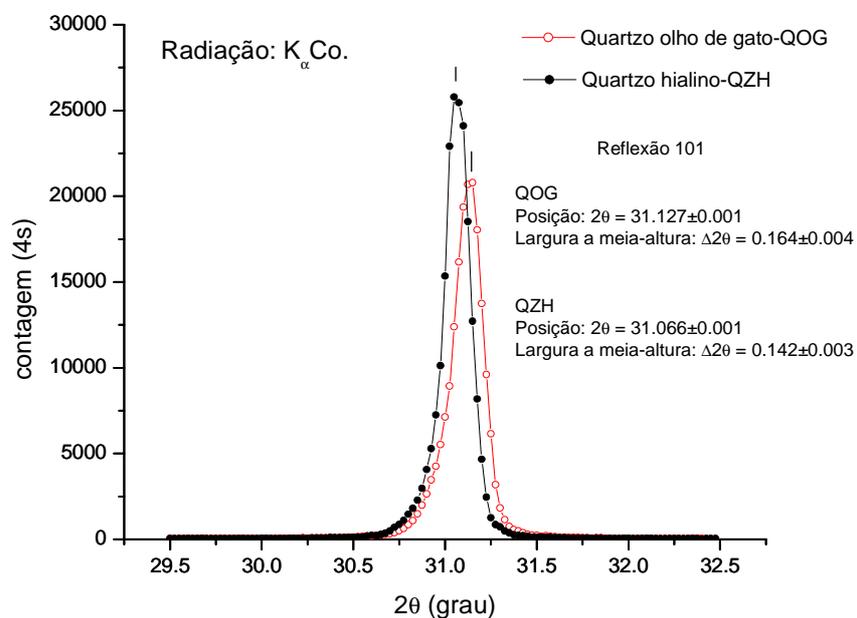


Figura 12 – Detalhe dos difratogramas de raios X mostrando a reflexão 101 - quartzo olho-de-gato e quartzo hialino (radiação Co $K\alpha$)

Nos estudos de microscopia eletrônica de varredura (MEV), realizados com a lâmina cortada perpendicularmente às inclusões e empregando baixos aumentos, pudemos identificar as agulhas em função do forte contraste dos tons cinza, que refletem o peso atômico médio das fases presentes. Observamos que as agulhas (pontos claros da Fig. 13, indicando maior peso atômico médio) se concentram nas faixas de cor marrom observadas na figura 6. Essas faixas ou lamelas mais escuras não são formadas unicamente pelas inclusões, como pode ser visto claramente na figura 13, mas por uma concentração de fibras envolvidas pela matriz (quartzo). Nas faixas claras da figura 6, não foram observadas inclusões, apenas a matriz de quartzo. É possível observar também que o diâmetro das agulhas, quando isoladas, é nanométrico, mas que também podem ocorrer localmente algumas aglomerações que chegam a alcançar 1 μm . (Fig. 14). As dimensões nanométricas das agulhas explicam porque não foi possível detectar as inclusões pela técnica de microespectrofotometria Raman, que gerou apenas as vibrações características do quartzo hospedeiro. A figura 15 apresenta a imagem de MEV obtida da base de um cabochão cortado paralelamente às inclusões, na qual podemos verificar que as agulhas atravessam todo o cristal, sem interrupção visível.

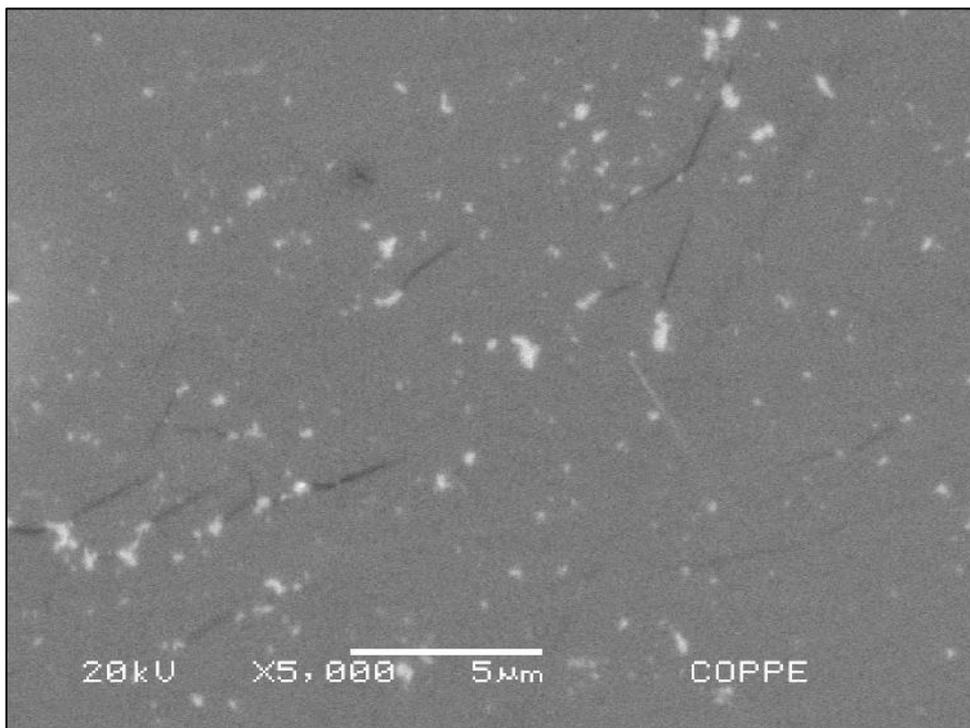


Figura 13 - Imagem de MEV (elétrons retro-espalhados) de uma seção transversal às inclusões. Os pontos claros são as pontas das inclusões aciculares e a matriz de cor cinza mais escura é constituída de quartzo.

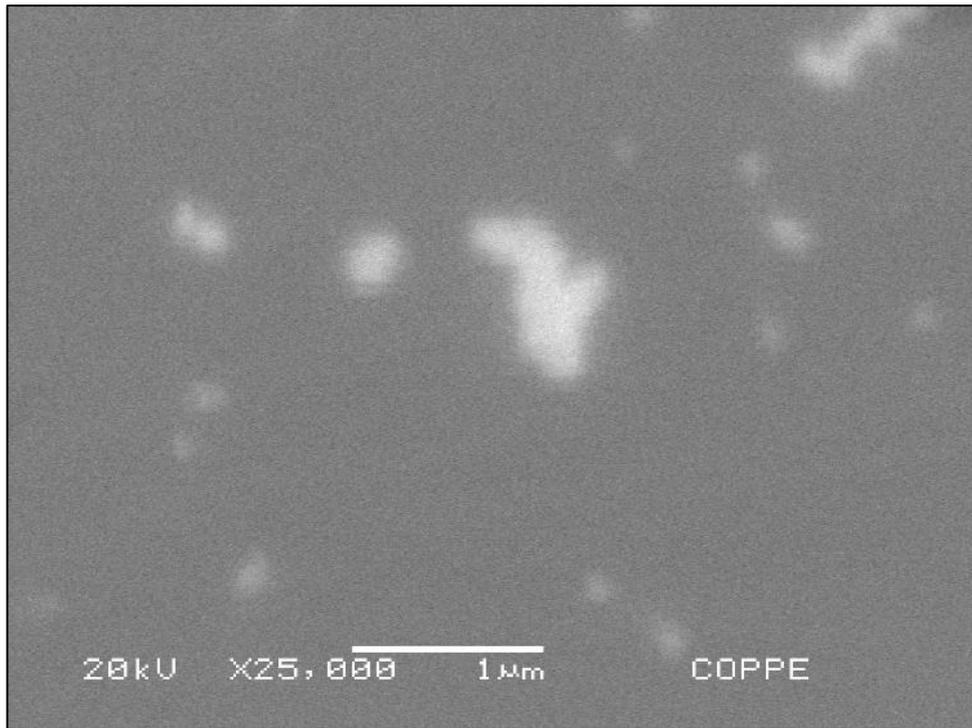


Figura 14 – Detalhe da imagem anterior de MEV (elétrons retro-espalhados) mostrando agulhas isoladas de tamanho nanométrico e aglomerações locais chegando a ter diâmetros na faixa de 1 μm .



Figura 15 – Imagem de MEV de uma inclusão acicular vista lateralmente na base de um cabochão.

O peso atômico médio superior das inclusões foi confirmado pela análise química semiquantitativa EDS apresentada na figura 16, realizada sobre um aglomerado de inclusões (ponto amarelo). A forte presença de Si é devida principalmente à matriz do quartzo, visto que o diâmetro do feixe de elétrons é superior ao tamanho do aglomerado de inclusões, ocorrendo, portanto, a excitação dos elementos da matriz. No entanto, acreditamos que o Si possa fazer parte também da composição química da inclusão juntamente com o Fe, Ca e Mg, em ordem de teores decrescentes. Para fins de comparação, fizemos também uma análise sobre uma região sem inclusões, cujo resultado pode ser visto na figura 17. Podemos observar que os elementos Fe, Ca e Mg não estão presentes em quantidades significativas no quartzo hospedeiro. A partir desses resultados químicos, considerando o hábito fibroso das inclusões e o seu forte pleocroísmo, levantamos a hipótese das inclusões serem um piroxênio da família diopsídio – hedenbergita ou um anfibólio da série tremolita – actinolita.

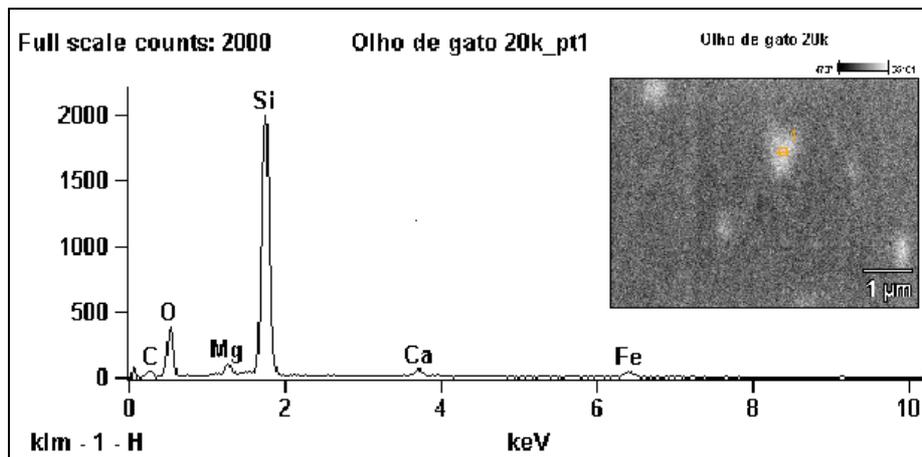


Figura 16 – Espectro EDS da análise realizada sobre um aglomerado de inclusões.

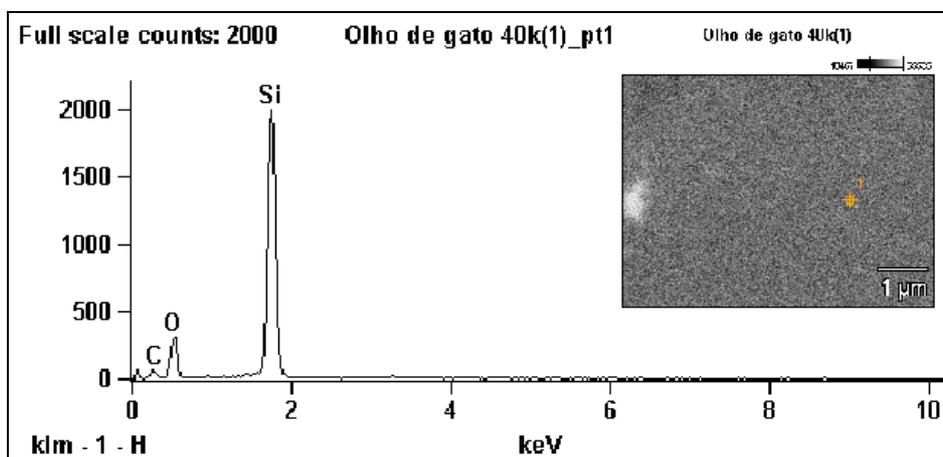


Figura 17 – Espectro EDS do quartzo hospedeiro.

Entretanto, o crescimento orientado de um mineral dentro de outro só acontece ao longo de planos ou direções, nos quais o arranjo atômico e o espaçamento são compatíveis. Em decorrência disso, procuramos, nas estruturas dos minerais sugeridos como prováveis inclusões, semelhanças estruturais com o quartzo hospedeiro. Através das fotografias Laüie foi possível concluir que as inclusões estão alinhadas segundo o eixo a do quartzo. Portanto, é nesta direção, que ambas as estruturas devem apresentar uma compatibilidade estrutural. Descartamos de início os anfibólios (série tremolita – actinolita) porque não encontramos, na estrutura dos inossilicatos de cadeia dupla, a compatibilidade necessária com a estrutura do quartzo ao longo do seu eixo a. Por outro lado, ao analisar a estrutura dos inossilicatos de cadeia simples, verificamos uma semelhança estrutural muito forte com a do quartzo hospedeiro na direção do eixo a (Fig. 18). Tanto o quartzo no eixo a quanto os minerais da série diopsídio – hedenbergita no eixo c possuem um encadeamento de tetraedros de sílica muito semelhante. Além disso, os respectivos parâmetros de cela também são parecidos (quartzo: $a = 4,91 \text{ \AA}$; diopsídio: $c = 5,25 \text{ \AA}$). Portanto, acreditamos que as inclusões orientadas dentro da estrutura do quartzo ao longo do seu eixo a pertencem à série diopsídio – hedenbergita, sendo esta responsável pelo fenômeno olho-de-gato nas amostras estudadas. Vale acrescentar que o diopsídio e a hedenbergita já foram descritas como inclusões em quartzo (Hyrsl & Niedermayr, 2003), embora sem uma orientação preferencial. Esse fato, aliado à raridade dos quartzos olho-de-gato estudados, nos permite concluir que o intercrescimento orientado das duas fases requer condições físico-químicas muito especiais. Por conseguinte, um estudo geológico dessa ocorrência seria de grande interesse para a explicação de sua gênese.

A partir do fato de que as estruturas do hospedeiro e de suas inclusões não são totalmente compatíveis, é natural esperar que ocorram distorções nas redes cristalinas de ambos minerais, fazendo com que seus parâmetros de cela sejam modificados. Na verdade, os estudos cristalográficos do quartzo olho-de-gato revelaram severas deformações estruturais e uma ligeira diminuição dos parâmetros de cela. Em nossa interpretação, isso está relacionado à presença das inclusões de diopsídio – hedenbergita.

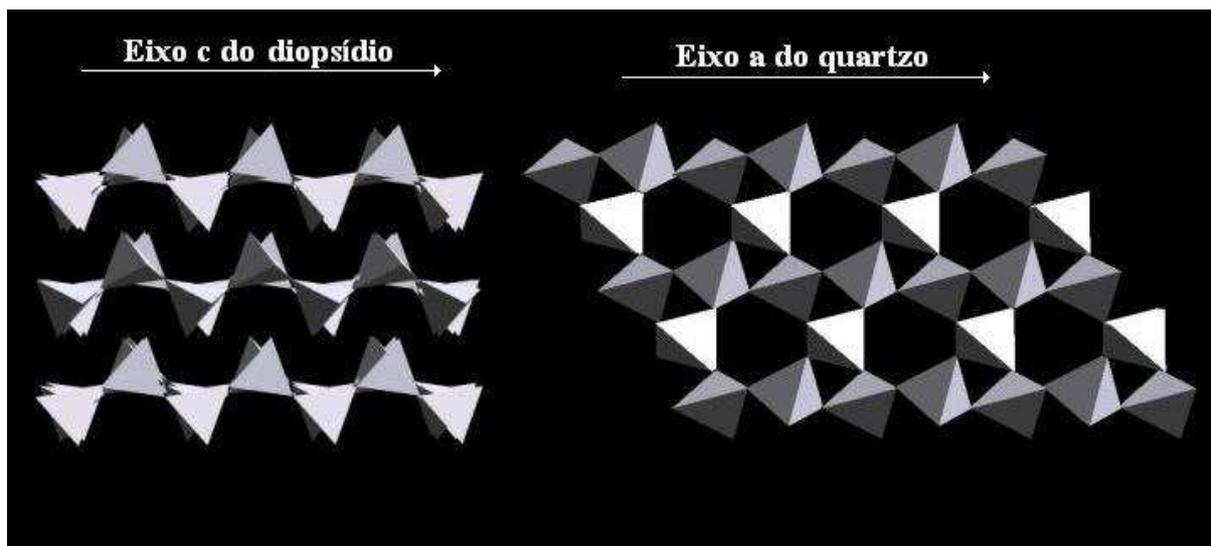


Figura 18 – Esquema mostrando a relação estrutural entre um inossilicato de cadeia simples (diopsídio) e o quartzo (fonte: base de dados Crysnet, disponível em: www.portaldapesquisa.com/databases/sites).

Para finalizar, tentamos encontrar na literatura uma explicação para o padrão tão incomum de distribuição das inclusões de diopsídio – hedenbergita no quartzo olho-de-gato. Todas as microestruturas encontradas, com alguma semelhança de padrão, apontam para o crescimento de células eutéticas e/ou solidificação eutética direcional (Fig. 19).

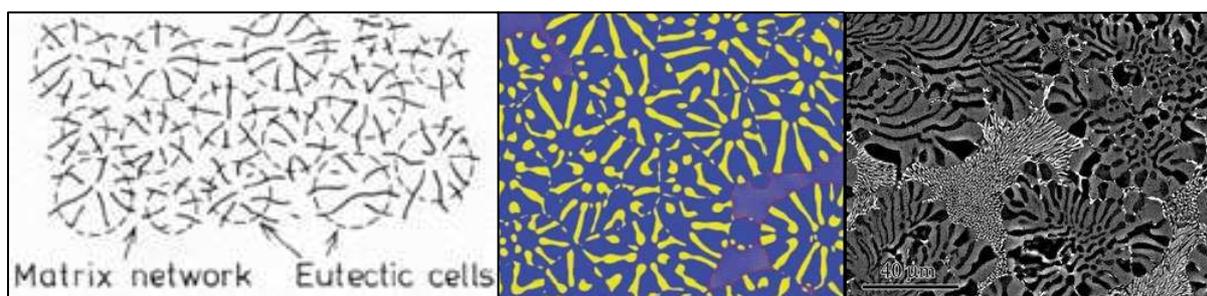


Figura 19 – Microestruturas formadas por células eutéticas. (respectivas fontes: members.lycos.nl; www.tms.org; www.metphys.mat.ethz.ch).

Embora bastante estudado na ciência das ligas metálicas, o assunto ainda é pouco explorado na mineralogia aplicada às geociências, de modo que não pudemos, no tempo disponível para a elaboração deste trabalho final de graduação, encontrar referências bibliográficas capazes de nos fornecer em detalhe uma explicação para o intrincado padrão de distribuição das inclusões nas amostras estudadas. Porém, acreditamos que estudos futuros, sobre essas mesmas amostras de quartzo olho-de-gato, possibilitarão chegar a uma explicação cientificamente embasada para a microestrutura observada, especialmente se forem obtidas informações acerca da geologia da ocorrência.

Segundo Rios et al. (1997), a reação eutética está presente nos sistemas em que seus componentes, quando sólidos, exibem mais de uma fase. A reação eutética ocorre em uma ou mais composições do sistema, se caracterizando pelo líquido que, ao resfriar e solidificar, dá origem a duas ou mais fases sólidas distintas. A microestrutura de uma liga eutética depende das condições de crescimento, da natureza das fases constituintes e de detalhes do diagrama de fases envolvido. Podemos classificar as microestruturas em regulares ou normais e irregulares ou anômalas. Microestruturas normais são aquelas em que uma das fases se encontra disposta de forma ordenada, e com a mesma morfologia em uma matriz constituída pela outra fase. Essas microestruturas foram classificadas como lamelares e fibrosas e são obtidas pelo crescimento simultâneo das duas fases do composto eutético, com a mesma velocidade de crescimento e num sistema cooperativo. Decorrente disso, acreditamos que o padrão observado em nossa amostra de quartzo olho-de-gato possa ser enquadrado como uma microestrutura regular fibrosa, onde as fibras de diopsídio – hedenbergita cresceram envolvidas numa matriz de quartzo.

5. CONCLUSÕES

Diante de todas as análises realizadas, pudemos chegar a algumas conclusões acerca do objeto de nosso estudo:

- As agulhas do mineral incluso estão dispostas paralelamente ao eixo óptico a do quartzo olho-de-gato;
- A estrutura cristalina do cristal de quartzo se encontra severamente deformada e com seus parâmetros de cela ligeiramente reduzidos, o que provavelmente pode ser atribuído à presença da fase inclusa;
- As agulhas possuem diâmetro nanométrico, mas atravessam todo o cristal hospedeiro (vários milímetros);
- A composição química das inclusões aciculares (Si, Fe, Mg e Ca), o seu forte pleocroísmo e a semelhança estrutural dos piroxênios de cadeia simples com a estrutura do quartzo na direção do eixo a, nos levam a crer que as inclusões sejam um membro intermediário da série diopsídio – hedenbergita;
- O padrão incomum da distribuição das inclusões sugere, por comparação visual, a presença de algum tipo de formação de células eutéticas e/ou crescimento eutético direcional.

Contudo, para a confirmação de certas questões que surgiram durante o curso desse trabalho, é necessário que estudos futuros mais aprofundados sobre o assunto sejam realizados.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para que me fosse possível chegar até aqui. Em especial agradeço ao Doutor Jurgen Schnellrath e ao Doutor Julio Cezar Mendes por essa oportunidade de trabalho. Também agradeço ao Dr. Hélio Salim de Amorim do Instituto de Física da UFRJ pela sua colaboração. Agradeço aos meus caros amigos Maria Luiza Verdun Santos e Lubecke Rabello Carneiro que, em situações muito difíceis, estiveram ao meu lado. Acima de tudo, agradeço à Dr^a Ana Paula Moura Reis Miceli, minha esposa, pelo seu apoio indispensável em todos os momentos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Antao S.M., Hassan I., Wang J., Lee P. L., Toby B. H. 2008. State-of-the-art high-resolution powder x-ray diffraction (HRPXRD) illustrated with Rietveld structure refinement of quartz, sodalite, tremolite, and meionite. *Canadian Mineralogist*, **46**:1501-1509.
- Bank H, Henn U., Milisenda C.C. 1996. Star quartz from Brazil. *Z. Dt. Gemmol. Ges.*, **45**(4):153–154.
- Bank H, Henn U., Milisenda C.C. 1997. Quartz cat's eye. *Z. Dt. Gemmol. Ges.*, **46**(3):124–125.
- Bank H, Henn U., Milisenda C.C. 1999. Rose-quartz cat's-eye from Brazil. *Z. Dt. Gemmol. Ges.*, **48**(1):4–5.
- Choudhary G. & Vyas M.B. 2009. 'Multiphenomenal' quartz from India. *Gems & Jewellery*, **18**(1):10-12.
- Crowningshield R. 1961. Chatoyant quartz cabochon. *Gems & Gemology*, **10**(6):181.
- Crowningshield R. 1963a. Quartz cat's-eye. *Gems & Gemology*, **11**(2):43.
- Crowningshield R. 1963b. Unusual Star Effect. *Gems & Gemology*, **11**(4):101–102.
- Crowningshield R. 1977. Quartz - Natural and Synthetic. *Gems & Gemology*, **15**(10):310–312.
- Crowningshield R. 1985. Quartz, multi star. *Gems & Gemology*, **21**(1):45.
- Dana J.D. & Hurlbut C. 1984. Manual de Mineralogia. *Livros Técnicos e Científicos Editora S. A.*, Rio de Janeiro, p.: 529–532.
- Fryer C. 1981. Star quartz. *Gems & Gemology*, **17**(4):230.
- Fryer C. 1982. Star quartz. *Gems & Gemology*, **18**(4):231.
- Fryer C. 1983. Quartz, a rare cat's-eye. *Gems & Gemology*, **19**(1):48.
- Fryer C. 1984. Pseudo star quartz. *Gems & Gemology*, **20**(4):230-231.
- Hainschwang T. 2007. An unusual type of phenomenal quartz. *Gems & Gemology*, **43**(3):261-262.
- Hyrsl J. 2001. Cat's-eye amethyst from Brazil. *Gems & Gemology*, **37**(2):143-144.
- Hyrsl J. & Niedermayer G. 2003. Magic world: Inclusions in quartz. *Bode Verlag GmbH*, Haltern, 240p.
- Johnson M.L. & McClure S. F. 1997. Quartz, cat's-eye effect caused by large rutile needles. *Gems & Gemology*, **33**(1):59.

- Johnson M.L. & Koivula J.I. 1999. Twelve-rayed star quartz from Sri Lanka. *Gems & Gemology*, **35**(1):54-55.
- Kane R. 1985. Quartz, very dark reddish gray cat's-eye. *Gems & Gemology*, **21**(2):112.
- Karfunkel J., Quéméneur J.J.G., Wegner R. 1994. Quartz-holmquistite cat's-eye from Brazil. *Canadian Gemmologist*, **15**(4):114-117.
- Kiefert L. 2003. An unusual star quartz. *Gems & Gemology*, **39**(3):234–235.
- Koivula J.I. 1987. Phenomenal quartz from Brazil. *Gems & Gemology*, **23**(3):175-176
- Koivula J.I. & Kammerling R.C. 1990. California star quartz. *Gems & Gemology*, **26**(1):107.
- Koivula J.I. & Kammerling R.C. 1991. Cat's-eye rose quartz. *Gems & Gemology*, **27**(1):50.
- Koivula J.I., Kammerling R.C., Fritsch E. 1993. Irradiated phenomenal quartz. *Gems & Gemology*, **29**(4):288.
- Koivula J.I. & Tannous M. 2004. Three rutilated quartz cat's-eyes. *Gems & Gemology*, **40**(1):63.
- Koivula J.I. & Tannous M. 2004. Double-eye chatoyant quartz. *Gems & Gemology*, **40**(4):352.
- Laugier, J, and Bochu, B., *OrientExpress Software V3.3*, fonte:
<http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/lmgpwhatsnew.htm>
- Liddicoat R.T. 1968. Chatoyant quartz. *Gems & Gemology*, **12**(10):313-314
- Milisenda C.C. 2001. Goethite quartz from Brazil. *Z. Dt. Gemmol. Ges.*, **50**(2):62–63.
- Rios C.T., Trevisan E.A.O., Andreotti F., Coelho A.A., Caram R. 1997 Crescimento direcional e caracterização microestrutural do material compósito in situ Al₃Nb-Nb₂Al. *Rev. Bras. de Aplicações de Vácuo*, **16**:11-16.
- Schmetzer K. & Glas M. 2003. Multi-star quartzes from Sri Lanka. *Journal of Gemmology*, **28**(6):321–332.
- Welch C. 1987. Phenomenal quartz. *Gems & Gemology*, **23**(1):47
- Woensdregt C.F., Weibel M., Wessicken R. 1980. Star quartz asterism caused by sillimanite. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* **60**:129-132.
- Wüthrich A. & Weibel M. 1981. Optical theory of asterism. *Phys. Chem. Minerals*, **7**(1):53–54.
- Zwaan P.C. 1982. Sri Lanka: The gem island. *Gems & Gemology*, **18**(2):62-71