



ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA EM VARIEDADES DE BERILO, POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA INSTRUMENTAL (INAA)

G.O. Polli¹, E.F. Oliveira², A.C.S. Sabioni³, A.C.M. Ferreira⁴, H.M.P. Roeser¹

¹Departamento de Geologia, Escola de Minas – UFOP
Campus Morro do Cruzeiro, CEP 35400-000, Ouro Preto (MG)

²Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CNEN
Av. Antônio Carlos 6627, Pampulha, Belo Horizonte (MG), CEP 31270-901, Belo Horizonte (MG)

³Laboratório de Difusão em Materiais, Departamento de Física – ICEB – UFOP
Campus Morro do Cruzeiro, CEP 35400-000, Ouro Preto (MG)

⁴Centro Gemológico do Nordeste, Departamento de Mineração e Geologia – UFCEG
CEP 58109-170, Campina Grande (PB)

Recebido em julho de 2005; aprovado para publicação em fevereiro de 2006

ABSTRACT

Chemical analyses of major, minor and trace elements were performed by Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA) in twenty-four samples of the following Brazilian beryl varieties: blue and green aquamarine, goshenite, heliodor, and morganite. The aim is to use the chemical characterization as an auxiliary tool to understand some aspects related to the colours of the beryl mineral varieties. Thirty chemical elements were investigated, but only Na, Rb, Cs, Sc, La, Sm, Eu, Tb, U, Hf, Ta, Mo, W, Fe, Co, Ni, Au, Zn, Sb and Br were detected. Signal interferences due to the high concentrations of Cs did not allow the determinations of Sr, Ba, Ce, Nd, Yb, Th, Zr, Cr, Ag, and As. The results show correlations of the Cs, Na, Rb contents with the colours of the beryl varieties. The concentrations of Cs and Na are significant in most of the samples, particularly in the samples of morganite, blue and green aquamarine, and goshenite, which justifies classifying them as rich in Cs and Na. The Cs concentrations are related to the beryl varieties. The average concentration of Na continuously decreases in the following sequence: morganite, goshenite, blue and green aquamarine, and heliodor. The average concentration of Rb in the goshenite is greater than in morganite, blue aquamarine, green aquamarine and heliodor. The results confirm the influence of the Fe concentration on the colours of the varieties blue and green aquamarine, and heliodor, and they suggest that the colour saturation of these minerals is not due to the Fe quantity, but to the oxidation state and coordination number of this element.

RESUMO

Análises químicas de elementos maiores, menores e traço foram realizadas utilizando Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA) em vinte e quatro amostras das seguintes variedades de berilo brasileiras: água-marinha azul e verde, goshenita, heliodoro e morganita. O objetivo é utilizar a caracterização química como ferramenta auxiliar para compreender aspectos relativos às cores dos minerais do grupo do berilo. Trinta elementos químicos foram investigados, mas somente Na, Rb, Cs, Sc, La, Sm, Eu, Tb, U, Hf, Ta, Mo, W, Fe, Co, Ni, Au, Zn, Sb e Br foram detectados. Interferências ocasionadas pelas elevadas concentrações de Cs não permitiram as determinações de Sr, Ba, Ce, Nd, Yb, Th, Zr, Cr, Ag e As. Os resultados indicam correlações entre os teores de Cs, Na e Rb e as

cores das variedades de berilo. Os teores de Cs e Na são expressivos na maioria das amostras, destacando-se nas amostras de morganita, goshenita e água-marinha azul e verde, o que justifica classificá-las como ricas em Cs e Na. Os teores de Cs estão vinculados às variedades de berilo. O teor médio de Na diminui gradativamente na seguinte seqüência: morganita, goshenita, água-marinha azul e verde e heliodoro. O teor médio de Rb na goshenita supera o da morganita, água-marinha azul, água-marinha verde e heliodoro. Os resultados confirmam a influência do teor de Fe nas cores das variedades água-marinha azul e verde e do heliodoro, e sugerem que não é a quantidade de Fe que define a saturação da cor, mas o estado de oxidação e o número de coordenação deste elemento.

INTRODUÇÃO

O conhecimento das composições químicas dos minerais é de grande importância para áreas como Petrologia, Geoquímica e Gemologia, pois fornece informações sobre processos geológicos, tais como, histórias petrogenética, gemológica e metalogenética do mineral e rochas hospedeiras e encaixantes (Rollinson, 1993). Além disso, permite compreender as causas de cores de materiais gemológicos e definir tratamentos específicos para a melhoria da cor. Se apenas a caracterização química elementar não é suficiente para compreender todos os aspectos relativos às cores dos minerais-gemas (Nassau, 1994), ela possibilita a obtenção de informações importantes que auxiliam o seu entendimento.

As cores de muitos minerais são determinadas pela presença de *impurezas* ou *íons estranhos*, como por exemplo, alexandrita (Cr^{3+}), berilo (Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , V^{5+}), rubi (Cr^{3+}) e safira (Ti^{4+} , Fe^{3+}). As cores das variedades de berilo são devidas às incorporações de elementos químicos ou íons que normalmente estão localizados em ambientes substitucionais, intersticiais ou sítios estruturais vazios que se localizam nos canais e vacâncias, tais como, água-marinha (Fe^{2+} e Fe^{3+}), berilo vermelho (bixbita) (Mn^{3+}), esmeralda (Cr^{3+} ,

V^{5+}), heliodoro (Fe^{3+}) e morganita (Mn^{2+}). As *impurezas*, responsáveis ou não pela cor, normalmente estão presentes em quantidades variáveis e, quanto ao seu conteúdo, são denominadas de elementos maiores, menores e traço. Os elementos maiores são, por definição, aqueles com concentrações acima de 1,0%, ao passo que elementos menores são aqueles entre 0,1 e 1,0% (Caravaca, 1999). Abaixo de 0,1%, entra-se no domínio dos elementos-traço (Rollinson, 1993), sendo que a concentração desses elementos é preferencialmente expressa em termos de ppm. Além disto, elementos de teor menor em certas amostras podem atingir proporções de elementos maiores em outras e vice-versa.

Muitas técnicas analíticas têm sido utilizadas para a determinação da composição química de minerais. A Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (*Instrumental Nuclear Activation Analysis – INAA*) tem sido reconhecida como uma das mais importantes ferramentas analíticas para a determinação de elementos maiores, menores e traço de *sistemas geológicos* (IAEA, 1987, 1990). Isto se deve a sua precisão, exatidão e sensibilidade para detecção e determinação de um grande número de elementos químicos em concentrações da ordem de partes por bilhão (ppb).

A análise por ativação neutrônica consiste na produção de radionuclídeos artificiais a partir de elementos estáveis por meio da irradiação da amostra sob um fluxo de nêutrons, em um reator nuclear, e posterior medida da atividade induzida mediante a detecção das radiações emitidas pelos radionuclídeos formados. Trata-se de uma reação nuclear na qual um nêutron choca-se com um núcleo atômico por meio de uma colisão ou choque inelástico, o que não significa que vai ocorrer a reação nuclear de captura, formando um isótopo radioativo.

Na ativação neutrônica, os isótopos estáveis são convertidos em isótopos radioativos, que podem decair com meias-vidas que variam de alguns segundos até anos. No processo de decaimento, eles emitem diferentes tipos de radiação eletromagnética, entre as quais

a radiação gama. Os raios gama emitidos, denominados de raios gama de decaimento, possuem energias que são características de cada radionuclídeo. Assim, quando detectados por espectroscopia gama, podem ser utilizados para identificar o elemento correspondente. A área do pico no espectro fornece informações sobre a quantidade deste elemento presente naquela amostra.

A técnica de ativação neutrônica vem alcançando grande aplicabilidade, pois apresenta muitas vantagens em relação aos outros métodos analíticos (IAEA, 1987, 1990; Ehmann & Vance, 1991), dentre as quais destacam-se:

Excelente sensibilidade para um grande número de elementos. A sensibilidade depende de muitos parâmetros experimentais que podem ser ajustados, bem como de parâmetros nucleares e do fluxo de nêutrons no reator. Devido a grande sensibilidade, pequenas quantidades de amostra são necessárias; em alguns são suficientes poucos miligramas. Isto é uma grande vantagem em análises de pequenas quantidades de amostras ou de amostras preciosas.

Grande número de elementos analisáveis. Cerca de 70% dos elementos químicos naturais tem propriedades nucleares adequadas para a ativação neutrônica.

Capacidade de análise multi-elementar. A irradiação da amostra e a espectroscopia gama são processos inerentemente multi-isotópicos; sendo assim é possível determinar cerca de 30 elementos simultaneamente. As amostras podem ser sólidas, líquidas, suspensões, pastas ou gases, uma vez que a reação nuclear (n,g) independe do estado físico da matriz.

Baixa ocorrência de interferências. Por ser possível diversas combinações de tempo de irradiação, decaimento e contagem, bem como seleção de diferentes energias gama para contagem e separações radioquímica e/ou química antes e após a irradiação, esta técnica geralmente é menos sujeita a interferências que as convencionais.

Impossibilidade de contaminação após a irradiação. A presença de impurezas após a irradiação no decorrer das manipulações por reagentes não afetam os resultados, pois, uma vez irradiada a amostra os seus componentes estão nuclearmente marcados.

Seletividade. Devido principalmente às propriedades nucleares diferentes para elementos com propriedades químicas semelhantes, existem elementos difíceis de serem analisados por técnicas analíticas convencionais mas que são relativamente fáceis por ativação neutrônica, destacam-se as terras raras, os metais preciosos e alguns tóxicos, como o antimônio e arsênio.

Método não destrutivo. A amostra não é visualmente e quimicamente alterada. Entretanto irradiações longas de alguns materiais, podem alterar a natureza química e a aparência da amostra, que poderão ser reaproveitadas, desde que o tempo de decaimento conveniente para que os radionuclídeos tenham atividades exigidas pela radioproteção seja respeitado.

A ativação neutrônica vem sendo largamente utilizada em todo o mundo, cada vez com maior frequência, tendo a maioria dos trabalhos caráter interdisciplinar. Esta técnica é realizada em reatores nucleares de pesquisas que geralmente são adquiridos por órgãos governamentais ou universidades com o objetivo de dar suporte às pesquisas interdisciplinares (IAEA, 1990). A análise por ativação neutrônica, quando adequadamente executada, é um dos métodos analíticos mais precisos e exatos. Isto a torna uma importante ferramenta analítica para certificação, calibração e intercomparação de amostras em teores traços e ultra-traços (IAEA, 1987, 1990).

Neste trabalho são apresentadas, pela primeira vez, a composição química de elementos maiores, menores e traço em variedades de berilo provenientes de diferentes depósitos brasileiros, utilizando-se a técnica de ativação por nêutrons (INAA). A importância do conhecimento da análise química elementar do berilo é apresentada a seguir.

Berilo: Composição Química E Estrutura Cristalina

As variedades minerais do grupo do berilo são silicatos de berílio e alumínio, representado pela fórmula cristaloquímica geral $Be_3Al_2Si_6O_{18}$, onde BeO @ 14%, Al_2O_3 @ 19% e SiO_2 @ 67% (Deer *et al.*, 1966) ou $R^{1+} Be_3 R^{3+} R^{2+} Si_6 O_{18}$, onde $R^{1+} = Na, K, Cs$; $R^{3+} = Al, Fe, Cr, Sc$ e $R^{2+} = Fe, Mn, Mg$ (Schaller *et al.*, 1962). Os elementos usuais são metais alcalinos (Na, Li, Cs, Rb, K) e $H_2O, Ca, Mg, Mn, Fe, Cr, CO_2, He$ e Ar (Beus, 1966). São comuns traços de Fe, Mg, Mn, Ti, V, Cr, P, Ba, Zr, Sr, Sc, Zn e Ca (Deer *et al.*, 1966).

As variações na composição química do berilo, particularmente o conteúdo de álcalis e H_2O estão intimamente relacionadas com as

características geoquímicas e paragenéticas dos sistemas geológicos onde as variedades de berilo são geradas (Beus, 1966). Deste modo, a variação no teor de álcalis do berilo pegmatítico tem sido a base para a classificação de pegmatitos portadores de berilo de Beus (1966), Èerný (1975) e Correia-Neves *et al.* (1984).

Devido à sua complexidade química e estrutural, existe um número expressivo de trabalhos envolvendo a fórmula estrutural, os elementos usualmente incorporados e localizações. Os principais trabalhos estão resumidos na Tabela 1, onde se pode observar que há controvérsias em relação à posição estrutural dos íons, principalmente dos metais alcalinos.

Tabela 1: Dados da literatura sobre fórmulas estruturais e elementos usualmente incorporados.

Fórmula estrutural	Elementos usualmente incorporados (localização)	Referência(s)
$Be_3Al_2Si_6O_{18}.nH_2O$	Pode ocorrer até 15% de substituição $Li^+ \rightarrow Be^{2+}$	Belov, 1958
$R^{1+} Be_3 R^{3+} R^{2+} Si_6 O_{18}$	Substituição $Li^+ \rightarrow Be^{2+}$. Na^+ e Cs^+ (canais) $R^{1+} = Na, K, Cs$. $R^{3+} = Al, Fe, Cr, Sc$. $R^{2+} = Fe, Mn, Mg$	Bakakin & Belov, 1962 Schaller <i>et al.</i> , 1962
$Be_3 Al_2 Si_6 O_{18}$ (Na, Cs) $Be_2 Al$ (Al, Li) $Si_6 O_{18}$ (Na, K, Cs) $Be_3 R^{3+} R^{2+} Si_6 O_{18}$ $Be_3 Al_2 Si_6 O_{18}$	Série isomórfica $R^{3+} = Al, Fe, Cr, Sc$ $R^{2+} = Fe, Mn, Mg$	
$Be_3 Al_2 Si_6 O_{18}$	Álcalis (Na, Li, Cs, Rb, K) Ca, Mg, Mn, $Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cr, H_2O, CO_2, He, Ar$	Beus, 1966
$Be_3 Al_2 Si_6 O_{18}.nH_2O$	Álcalis (Li, Na, Cs, Rb, K) e H_2O $Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg, Mn, Ti, V, Cr, P, Ba, Zr, Sr, Sc, Zn, Ca$ n varia de 0 a 1, correspondendo a 4% em peso $H_2O \rightarrow$ sítios 2a (0,0,1/4) e 2b (0,0,0)	Deer <i>et al.</i> , 1966
$Be_3 Al_2 Si_6 O_{18}.nH_2O$	Substituição $Li^+ \rightarrow Al^{3+}$. Substituição $Al^{3+} \rightarrow Be^{2+}$. OH^- (canais) H_2O, Cs^+, K^+ e Rb^+ (sítio 2a). OH^- e Na^+ (sítio 2b) H_2O (sítio 2b). Na^+ (sítio 2a)	Bakakin & Belov, 1962; Deer <i>et al.</i> , 1966; Gibbs <i>et al.</i> , 1968; Wood & Nassau, 1968 Beus, 1966; Evans & Mrose, 1966 Sherriff <i>et al.</i> , 1991b Auriscchio <i>et al.</i> , 1994
$A_{2-3} B_2 [Si_5 (Si, Al)] O_{18}$	Metais alcalinos e de transição podem localizar-se intersticialmente entre dois Be^{2+} ou dois Al^{3+} H_2O e Cs^+ (sítio 2b). Na^+ (sítio 2a) As insuficiências dos íons Be^{2+}, Al^{3+} e Si^{4+} são preenchidas por H_2O e metais alcalinos A = Be, Mg, Fe. B = Al, Sc, Fe	Feklichev, 1963; Bakakin <i>et al.</i> , 1970 Hawthorne & Èerný, 1977 Schwarz, 1987
[A] $X_3 Y_2 T_6 O_{18}$	A (vacâncias e canais) = $H_2O, OH^-, Na^+, Ca^{2+}, Fe^{2+}, K^+, Cs^+, Rb^+, Li^+$ (?) X (sítio tetraédrico) = $Be^{2+}, Al^{3+}, Li^+, Si^{4+}$ Y (sítio octaédrico) = $Al^{3+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}, Ca^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{3+}, V^{5+}, Te^{4+}, Sc^{3+}$ T (sítio tetraédrico) = Si^{4+}	Gaines <i>et al.</i> , 1997 Gaines <i>et al.</i> , 1997
$Al_2 Be_3 Si_6 O_{18}.zH_2O$ $R_f Al_2 Be_2 Li Si_6 O_{18}.zH_2O$ $R_f Al Me^{2+} Be_3 Si_6 O_{18}.zH_2O$	berilo "normal", tipo I berilo "tetraédrico", tipo II berilo "octaédrico", tipo III $R_f = Cs, Rb, K, Na$ $Me^{2+} = Fe^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{4+}$	Solução sólida de sistema ternário Auriscchio <i>et al.</i> , 1988

A característica principal na estrutura do berilo consiste na presença de anéis hexagonais compostos de seis tetraedros de Si–O (Deer *et al.*, 1966), compostos de canais contínuos, paralelos ao eixo *c* do cristal e que podem estar preenchidos por íons (Aurischio *et al.*, 1994) e/ou moléculas (água, por exemplo). Para Deer *et al.* (1966), no interior dos anéis de cada grupo SiO₄, dois átomos de oxigênio são compartilhados por dois outros tetraedros de SiO₄ adjacentes, de modo que o radical dos anéis seja representado por [Si₆O₁₈]¹²⁻, com uma relação Si:O igual a 1:3. Os átomos de alumínio (Al³⁺) e berílio (Be²⁺) estão posicionados, alternadamente, entre os anéis, sendo cada átomo de alumínio coordenado por um grupo octaédrico de seis átomos de oxigênio [AlO₆]⁹⁻ e cada átomo de berílio coordenado por quatro átomos de oxigênio [BeO₄]⁶⁻, formando um tetraedro distorcido. Os oxigênios dos anéis [Si₆O₁₈]¹²⁻ vizinhos se unem tanto lateral como verticalmente pelo alumínio e berílio.

Para Gaines *et al.* (1997), a fórmula geral do grupo berilo poderia ser A₂₋₃B₂[Si₅(Si,Al)]O₁₈, onde o sítio A = Be, Mg, Fe e B = Al, Sc, Fe. Considerando-se as causas de cor do berilo, fator dominante de suas variedades gemológicas, sua fórmula cristaloquímica seria expressa por [A]X₃Y₂T₆O₁₈, associando as várias substituições isomórficas na estrutura do mineral e os elementos alcalinos sob a forma de íons mono e bivalentes. Dessa forma, o A representa os íons ou moléculas que ocupam as vacâncias e canais, tais como, H₂O, OH⁻, Na⁺, Ca²⁺, Fe²⁺, K⁺, Cs⁺, Rb⁺, Li⁺(?); o X os sítios tetraédricos de Be²⁺, Al³⁺, Li⁺, Si⁴⁺; o Y os sítios octaédricos de Al³⁺, Fe²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺, Ca²⁺, Mn²⁺, Cr³⁺, V⁵⁺, Te⁴⁺, Sc³⁺; e o T os sítios tetraédricos de Si⁴⁺. Três tipos de substituições são distinguidos: substituição octaédrica do Al³⁺, substituição tetraédrica do Be²⁺ e limitada substituição tetraédrica do Be²⁺ e substituição octaédrica do Al³⁺. Deficiência em Al³⁺ octaédrico é comum com substituições bivalentes resultando em ocupação do sítio A por compensação de carga. Berilo com alto teor em Al³⁺ tende a apresentar substituição significativa de Be²⁺ por Li⁺

enquanto que o de baixo teor em Al³⁺ tende a apresentar o sítio X completamente ocupado por Be²⁺. O Al³⁺, no caso de excesso, pelo seu caráter anfótero, entra nos tetraedros, substituindo Si⁴⁺ e Be²⁺, enquanto o Si⁴⁺, quando ocorre em excesso, pode substituir o Be²⁺ no tetraedro [BeO₄]⁶⁻.

Em certas variedades de berilo, além do Na⁺ e Li⁺ podem ser encontrados também íons de raio iônico maior, como K⁺ e Ca²⁺, mas, no entanto, o Rb⁺ é menos freqüente. Nos casos de berilo com álcalis, o Li⁺ substitui o Al³⁺ nas posições octaédricas e o Al³⁺ substitui algum Be²⁺ nas posições tetraédricas. A carga positiva adicional é, então, fornecida pelos cátions alcalinos de raios iônicos maiores situados nos canais da estrutura. Desta maneira, Schaller *et al.* (1962), consideraram o berilo como uma série isomorfa entre o Be₃Al₂Si₆O₁₈ e (Na,Cs)Be₂Al₁Li₁Si₆O₁₈.

Wood & Nassau (1968) e Aurischio *et al.* (1994) identificaram dois tipos de arranjos das moléculas de água nos canais estruturais de berilo. Tipo I quando o eixo de dipolo H–H está posicionado paralelo ao eixo *c* do berilo e, tipo II, se perpendicular ao eixo *c*. Este fato implica na presença de álcalis como impureza nos canais, produzindo a atração eletrostática que provoca a rotação da molécula de água, de forma que o íon O²⁻ fique ao lado do álcali.

A ampla variedade de cores em berilo (incolor, amarelo, azul, rosa, verde, vermelho) está relacionada principalmente à presença de metais de transição, tais como, Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, Cr³⁺ e V³⁺, que podem substituir o Al³⁺, o Be²⁺, ou ambos. Deficiência em Al³⁺ resulta na substituição e incorporação de íons mono e bivalentes (Gaines *et al.* 1997). Na morganita, a cor pode variar de rosa a salmão, devido à presença de Mn²⁺ (Wood & Nassau, 1968) ou Cs⁺ (Gandini *et al.*, 2001). O Fe é um dos principais cromóforos em berilo azul, verde e amarelo, cuja cor depende do estado de oxidação, posição na estrutura do mineral e da quantidade relativa entre Fe²⁺ e Fe³⁺ (Viana *et al.*, 2001a,b; 2002). As cores amarelo-dourada, amarelo-esverdeada, amarelo-acastanhada ou

âmbar (Gandini *et al.*, 2001) do heliodoro são atribuídas à transferência de carga entre Fe^{3+} e seus oxigênios vizinhos ($\text{O}^{2-} \text{®} \text{Fe}^{3+}$) (Loefler & Burns, 1976; Goldman *et al.*, 1978), provocando uma forte absorção do azul do espectro visível (Mathew *et al.*, 1998).

A cor azul ou azul-esverdeada da água-marinha está relacionada à presença de íons Fe^{2+} associados ou não a Fe^{3+} (Wood & Nassau, 1968; Price *et al.*, 1976; Parkin *et al.*, 1977; Goldman *et al.*, 1978; Blak *et al.*, 1982; Fontan & Fronsotet, 1982; Mathew *et al.*, 1998) devido à substituição no sítio octaédrico do Al^{3+} , ou à substituição no sítio tetraédrico do Be^{2+} , encaixados nos canais da estrutura, ou como resultado da transferência de carga entre íons $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ adjacentes, em qualquer um dos sítios citados.

Na literatura há divergências em relação à posição estrutural dos íons ferro que causam as cores azul e verde da água-marinha. Wood & Nassau (1968) afirmam que a cor azul é resultante da presença de 0,1 a 0,3% (em peso) de Fe^{2+} no sítio B (000) dos canais axiais, o Fe^{2+} no sítio A ($00\frac{1}{4}$) dos canais ou substituindo o Al^{3+} , que não produz cor no berilo e o Fe^{3+} substituindo Al^{3+} causa cor verde ou amarela. Schmetzer *et al.* (1974) propuseram que além dos íons ferro produzirem cor na água-marinha, o íon Mn^{2+} no sítio octaédrico pode também ser cromóforo desta espécie mineral. Parkin *et al.* (1977) e Goldman *et al.* (1978) propuseram que a transferência de carga $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ causa cor azul. Blak *et al.* (1982) mostraram que, em berilo azul, o Fe^{3+} substitui o Al^{3+} e, em berilo verde, o Fe^{3+} está localizado nos canais estruturais entre os anéis de silício.

Viana *et al.* (2001a,b; 2002) observaram que os íons Fe^{2+} podem estar localizados em sítios octaédricos substituindo o Al^{3+} , em sítios tetraédricos substituindo o Be^{2+} e/ou em canais estruturais. Enquanto os íons Fe^{3+} muito provavelmente ocupam sítios octaédricos substituindo o Al^{3+} . Concluíram que as cores azul e verde de água-marinha podem ser explicadas pelas proporções relativas de Fe^{3+} , em coordenação octaédrica, e de Fe^{2+} em canais

da estrutura do berilo. Conseqüentemente, as amostras de cor azul escuro têm pouco Fe^{3+} , enquanto que as amostras de cor verde mais intenso têm mais Fe^{3+} octaédrico ou menos Fe^{2+} em canal.

Esta interpretação pode auxiliar a elucidar o tratamento térmico de água-marinha verde, utilizado para viabilizar a mudança de verde para azul. Goldman *et al.* (1978) e Blak *et al.* (1982) têm proposto que o aquecimento proporciona a redução de Fe^{3+} para Fe^{2+} . Como o Fe^{2+} octaédrico não produz cor intensa, o verde desaparecerá e o azul será melhorado por esta redução (Viana *et al.* 2001a,b; 2002).

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras das variedades de berilo foram selecionadas seguindo dois critérios básicos: qualidade gemológica e homogeneidade de cor. Cuidados especiais foram tomados para separar amostras multicoloridas e, principalmente, para selecionar amostras sem impurezas e sem inclusões aparente.

Após a limpeza e caracterização macroscópica, os fragmentos de berilo no estado bruto foram agrupados com base na localização dos depósitos e na variação das tonalidades e intensidades das cores amarelo (AM), amarelo ouro (AO), azul (AZ), azul *Maxixe* (MX), incolor (IN), rosa (RS) e verde (VD), identificadas nos códigos das amostras pelas siglas entre parênteses. Assim foram selecionadas vinte e quatro amostras das variedades água-marinha azul (10), água-marinha azul *Maxixe* (01), água-marinha verde (05), heliodoro (04), goshenita (02) e morganita (02). A distribuição geológica e geográfica das amostras é ampla, uma vez que foram provenientes de depósitos localizados em Águas Vermelhas (MG), Cubati (PB), Equador (RN), Junco do Seridó (PB), Malta (PB), Nova Palmeira (PB), Padre Paraíso (MG), Quixeramobim (CE), Santa Luzia (PB), Santa Maria de Itabira (MG), São Vicente do Seridó (PB), Taperoá (PB) e região Nordeste de Minas Gerais, representados nos códigos das amostras, respectivamente, pelas siglas DB, CB,

EQ, JS, MA, NP, PP, QX, SL, SM, SV, TP e MG (BC ou MM).

Preparação Das Amostras

As amostras de berilo foram lavadas com solução de ácido nítrico e ácido sulfúrico, na qual foi gotejado peróxido de hidrogênio. Posteriormente foram lavadas com uma solução diluída de NH_4OH e ainda, com uma mistura de álcool, acetona e água destilada. Após lavagem as amostras foram investigadas ao microscópio óptico com o objetivo de verificar a eventual presença de minerais inclusos e nenhum deles foi detectado. Em seguida foram pulverizadas em uma granulometria de aproximadamente 100 *mesh*, utilizando-se Gral de Ágata. Moagem em recipientes que contém carbureto de tungstênio não foram utilizadas, evitando a possibilidade de contaminação com W, Co e Ta.

Irradiação Das Amostras

A análise por ativação neutrônica foi realizada no Laboratório *Pierre Süe*, *Centre d'Etude de Saclay*, França. Cerca de 150mg de amostra e de materiais de referência certificados foram embalados em folha de alumínio e acondicionados em recipiente de cádmio. As irradiações foram realizadas no Reator *Osiris*, sob um fluxo de nêutron epitérmico de $1,1 \times 10^{13}$ nêutrons.cm².s⁻¹ por um período de 8 horas. Os procedimentos de irradiação, medida dos espectros gama, limites de detecção adotados estão descritos na literatura (Joron *et al.*, 1997, Maghraoui *et al.*, 1999). Após um tempo de decaimento de uma semana, amostras e materiais de referência certificados foram transferidos para tubos de plásticos apropriados. Em seguida, foram realizadas duas seqüências de contagem. A primeira (radionuclídeos de meia vida média), após uma semana de decaimento, cujo tempo de contagem foi de aproximadamente 3.000 segundos, permite a determinação do ¹⁴⁰La, ¹⁵³Sm, ²³⁹Np, ^{99m}Tc, ²⁴Na, ⁷⁶As, ⁸²Br, ¹⁸⁷W e ¹⁹⁸Au. A segunda (radionuclídeos de meia vida longa), após um mês de decaimento, por um tempo de contagem de aproximadamente 30.000 segundos permite a determinação do ⁴⁶Sc, ⁵⁴Mn, ⁵⁸Co, ⁶⁰Co, ⁵¹Cr, ⁶⁵Zn, ⁸⁵Sr, ⁸⁶Rb,

⁹⁵Zr, ¹¹⁰Ag, ¹²⁴Sb, ¹³⁴Cs, ¹³¹Ba, ¹⁴¹Ce, ¹⁴⁷Nd, ¹⁵²Eu, ¹⁶⁰Tb, ¹⁶⁹Yb, ¹⁸¹Hf, ¹⁸²Ta, ¹⁹²Ir e ²³³Pa.

Os espectros gama foram medidos em um detector *HP Ge Canberra*, com uma eficiência relativa em torno de 15% e resolução entre 1,70 e 1,95 para a energia de 1332 keV do ⁶⁰Co, acoplado a microcomputador por eletrônica apropriada. A determinação das áreas de cada pico foi realizada usando um programa computacional de deconvolução espectral desenvolvido pelo Grupo de Ciência e da Terra do Laboratório *Pierre Süe*.

As análises foram acompanhadas por materiais de referência certificados, visando à garantia da qualidade das análises e monitorar o fluxo de nêutrons. No Laboratório *Pierre Sue* são utilizados para validação dos resultados analíticos de materiais geológicos os padrões geoquímicos internacionais *GXR-4* (*United States Geological Survey – USGS*), *GXR-5* (*USGS*), *Soil-7* (*International Atomic Energy Agency – IAEA*), *BE-N* (*Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques – CPRG, Nancy, França*) e *AC-E* (*CRPG*). O padrão geoquímico *GS-N* (*CRPG*) é rotineiramente usado para monitorar o fluxo de nêutrons.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise por ativação neutrônica instrumental, foi usada na investigação de elementos maiores, menores e traço em 24 amostras naturais (sem tratamento térmico) de berilo amarelo, amarelo ouro (heliodoro), azul (água-marinha), incolor (goshenita), rosa (morganita) e verde (água-marinha). Foram investigados mais de 30 elementos e detectados Na, Rb, Cs, Sc, La, Sm, Eu, Tb, U, Hf, Ta, Mo, W, Fe, Co, Ni, Au, Zn, Sb e Br (Tabela 2). A investigação dos elementos Sr, Ba, Ce, Nd, Yb, Th, Zr, Cr, Ag e As foi prejudicada devido às interferências ocasionadas pelas elevadas concentrações de Cs. Na Tabela 2 é possível identificar também a simbologia adotada, a cor e a procedência de cada amostra de berilo.

Tabela 2: Elementos maiores, menores e traço em variedades de berilo, obtidos em análise por ativação neutrônica instrumental (INAA) *.

Amostra	Cor do Berilo	Procedência	(ppm)														(ppb)				
			Na	Rb	Cs	Sc	La	Sm	Eu	Tb	U	Hf	Ta	Mo	W	Fe	Co	Ni	Zn	Sb	Br
AMPP01	amarelo	Padre Paraíso (MG)	1277	13	482	13,8	0,57	0,01	-	-	-	0,11	1,2	-	3100	-	5,6	37	0,03	-	6,2
AOEQ01C	amarelo ouro	Equador (RN)	1763	48	235	0,09	-	-	-	0,12	-	0,02	0,37	1,3	1760	-	-	393	0,23	-	13,6
AOEQ01E	amarelo ouro	Equador (RN)	4760	82	354	81	0,10	0,08	-	0,05	0,66	0,32	-	0,83	8760	2,8	-	285	0,15	-	79,8
AONP01	amarelo ouro	Nova Palmeira (PB)	1696	50	231	0,06	0,16	-	0,49	-	-	0,05	-	0,9	1720	-	1,8	375	0,04	-	7,3
<i>Teor médio 1</i>			2374	48	326	23,7	0,21	0,02	0,12	0,01	0,2	0,12	0,38	0,76	3835	0,7	1,9	273	0,11	-	26,7
AZBC01	azul	Nordeste de MG	5600	168	1189	312	0,32	-	-	-	-	-	-	-	12960	-	-	274	-	-	6,1
AZEQ01	azul	Equador (RN)	2192	26	66	1,4	0,12	-	0,2	0,09	-	0,05	-	0,38	2420	0,13	-	329	-	0,17	17
AZJS01	azul	Junco do Seridó (PB)	3178	144	1811	1,2	3,6	0,02	-	-	-	-	-	-	4060	-	-	274	-	-	106,3
AZMA01	azul claro	Malta (PB)	1286	32	1142	124	0,14	0,01	-	-	-	-	-	-	4230	-	-	-	-	-	28,5
AZPP01	azul	Padre Paraíso (MG)	3296	-	4235	249	-	-	-	-	-	-	-	-	3710	-	-	-	-	-	41
AZQX01	azul	Quixeramobim (CE)	2963	49	118	0,3	0,45	-	-	16,7	6	-	1,96	1,18	5560	-	-	333	-	-	10,4
AZSL01	azul	Santa Luzia (PB)	2476	59	1168	154	4,3	-	-	-	-	-	0,58	-	6240	-	-	194	-	-	10,9
AZSM01	azul	S. Maria Itabira (MG)	1745	30	210	17,7	0,07	-	-	-	-	-	-	1,37	7870	-	-	372	-	-	228,4
AZSM02	azul	S. Maria Itabira (MG)	1745	23	1162	18	-	-	-	-	-	0,06	-	-	8620	-	16	79	0,1	-	-
AZTP01	azul	Taperoá (PB)	6234	234	2428	55	-	-	-	-	-	-	-	-	6770	-	-	435	-	-	406
MXEQ01	azul Maxixe	Equador (RN)	2915	103	771	0,1	-	0,02	-	-	-	-	-	-	3100	0,48	-	277	-	-	16
<i>Teor médio 2</i>			3057	79	1300	84,8	0,82	-	0,02	1,53	0,55	0,01	0,23	0,27	5958	0,06	1,5	233	0,01	0,02	79,1
INCB01	incolor	Cubati (PB)	9380	1124	6693	0,3	-	-	0,71	-	-	5,9	-	-	530	2,8	-	903	0,6	-	-
INPP01	incolor	Padre Paraíso (MG)	477	18	53	202	0,11	-	-	-	-	-	-	1,2	3200	-	-	107	-	-	8,2
<i>médio 3</i>			4929	571	3373	101	0,06	-	0,36	-	-	2,9	-	0,62	1865	1,4	-	505	0,3	-	4,1
RSEQ01	rosa claro	Equador (RN)	8230	-	26645	2,6	-	-	2,1	-	-	-	-	87	-	-	-	-	-	-	-
RSM01	rosa claro	Nordeste de MG	8920	354	21059	2,5	-	-	-	-	-	3,0	-	-	-	-	-	-	1,1	-	-
<i>Teor médio 4</i>			8575	177	23852	2,6	-	-	1,1	-	-	1,5	-	43,5	-	-	-	-	0,55	-	-
VDBC01	verde	Nordeste de MG	843	55	1091	33	0,61	0,02	-	-	-	-	-	-	5160	-	-	125	-	-	-
Vddb01	verde	Águas Vermelhas (MG)	2973	114	6502	158	-	-	0,8	-	-	-	-	-	4030	5,6	-	47	-	-	-
VDPP01	verde	Padre Paraíso (MG)	2335	56	1649	223	-	-	-	-	-	-	-	-	2890	-	-	120	-	-	-
VDSM01	verde	S. Maria Itabira (MG)	5270	52	101	2,0	-	0,01	0,2	-	-	-	-	39,7	10240	0,46	-	76	0,42	-	542
VDSV01	verde	S. Vicente Seridó (PB)	2520	83	314	2,4	-	-	-	-	-	-	-	-	2820	0,49	-	236	-	-	84,2
<i>Teor médio 5</i>			2788	72	1931	83,7	0,12	0,01	0,2	-	-	-	-	7,94	5028	1,3	-	121	0,08	-	125,2

A exatidão dos resultados foi avaliada por intermédio de análises de materiais de referência certificados *Soil-7*, *GXR-4*, *GXR-5*, *BE-N* e *AC-E*, seguindo os procedimentos de rotina do Laboratório *Pierre Süe* (Joron *et al.*, 1997; Maghraoui *et al.*, 1999). Os teores medidos e valores recomendados apresentam uma boa concordância (Tabela 3), o que garante confiabilidade e precisão para os resultados analíticos das 24 amostras investigadas.

De todos os resultados obtidos, apenas 4 teores são de elementos maiores: os de Fe nas amostras de água-marinha AZBC01 (azul) e VDSM01 (verde) e os de Cs nas morganitas RSEQ01 e RSMM01. Destacam-se como típicas de elementos menores, as concentrações de Na em 22 (91,7%) amostras analisadas e, as de Fe, em 10 (90,9%) análises de água-marinha azul, 4 (80%) de água-marinha verde e 4 (100%) de heliodoro. O Cs tem teores de elementos menores em 7 amostras (63,6%) de água-marinha azul, 3 (60%) de água-marinha verde e 1 (50%) de goshenita. A exceção dos 1.124ppm na goshenita INCB01, os teores de Rb são de elementos-traço em 23 (95,8%) amostras. O restante são teores menores que 0,1%, a maioria deles em concentrações na faixa de ppb, e, portanto, de elementos-traço.

Todas as amostras revelaram a presença de Cs e Na em teores elevados o que justifica classificá-las como berilo rico em Cs e Na da classificação de Beus (1966) e modificada por Èerný (1975). Segundo dados da literatura, em variedades de berilo os metais alcalinos, principalmente o íon Cs⁺, podem atingir até 5%. Essa porcentagem é função da natureza genética e do teor de outros elementos presentes. Conforme pode ser observado na Tabela 2 e na Figura 1, as concentrações de Cs são mais elevadas nas variedades de cor rosa, incolor, verde e azul. Se considerados os conteúdos médios de Cs nas amostras analisadas, a morganita tem 23.852ppm (~2,4%), a goshenita 3.373ppm, a água-marinha verde 1.931ppm, a água-marinha azul 1.300ppm e o heliodoro 326ppm, sendo que, os teores variam de um mínimo de 53ppm a um máximo de 26.645ppm (~2,7%).

Sherriff *et al.* (1991a) mostraram que dentro dos canais, os metais alcalinos Cs⁺, K⁺ e Rb⁺ localizam-se no sítio D₆, de notação Wyckoff 2a (0,0,1/4), a 5.1Å do plano do anel, enquanto que o Na⁺ e o OH⁻ localizam-se no sítio C_{6h}, de notação de Wyckoff 2b (0,0,0), a 2.8Å dos planos do anel Si₆O₁₈. Hawthorne & Èerný (1977) confirmaram que a molécula de água e o íon Cs⁺ posicionam no sítio C_{6h} (2b) e o Na⁺ posiciona no sítio D₆ (2a) e interage com a molécula de água.

Na Figura 1 merecem destaque as altas concentrações de Cs nas amostras de morganita RSEQ01 (26.645ppm) e RSMM01 (21.059ppm); goshenita INCB01 (6.693ppm); água-marinha verde VDDB01 (6.502ppm); água-marinha azul AZPP01 (4.235ppm), AZTP01 (2.428ppm) e AZJS01 (1.811ppm) e água-marinha verde VDPP01 (1.649ppm). Por outro lado, o Cs apresenta baixas concentrações nas amostras de goshenita INPP01 (53ppm); água-marinha azul AZEQ01 (66ppm); água-marinha verde VDSM01 (101ppm) e água-marinha azul AZQX01 (118ppm).

As concentrações de Cs da água-marinha azul AZEQ01 (66ppm), heliodoro AOEQ01C (235ppm), heliodoro AOEQ01E (354ppm), água-marinha azul Maxixe MXEQ01 (771ppm) e morganita RSEQ01 (26.645ppm), todas elas provenientes do mesmo depósito em Equador (RN), evidenciam que as quantidades de Cs estão vinculadas às diferentes variedades de berilo (Figura 2). Da mesma forma, nas quatro amostras de Padre Paraíso (MG), goshenita INPP01 (53ppm), heliodoro AMPP01 (482ppm), água-marinha verde VDPP01 (1.649ppm) e água-marinha azul AZPP01 (4.235ppm), confirma-se esta interpretação. Isto é válido, também, para as concentrações das amostras de água-marinha verde VDSM01 (101ppm) e de água-marinha azul AZSM01 (210ppm) e AZSM02 (1.162ppm), que foram extraídas no Garimpo do Jatobá, Santa Maria de Itabira (MG).

A maior concentração de Rb foi registrada na goshenita INCB01 (1.124ppm), seguida pela

Tabela 3: Materiais de referência certificados e limites de detecção utilizados para avaliar os resultados das análises.

Materiais de referência certificados	(ppm)														Au* (ppb)					
	Na	Rb	Cs	Sc	La	Sm	Eu	Tb	U	Hf	Ta	Mo	W	Fe		Co	Ni	Zn	Sb	Br
Valor medido	2297	51	5,5	8,9	28	5,1	1,1	0,6	2,5	5,1	0,9	2,1	1,1	26320	9,1	27	93	2,3	-	-
Valor certificado	2400	51	5,4	8,3	28	5,1	1,0	0,6	2,6	5,1	0,8	2,5	-	25700	8,9	26	104	1,7	-	7
Intervalo de confiança	2300-2500	47-56	4,9-6,4	6,9-9,0	27-29	4,8-5,5	0,9-1,3	0,5-0,9	2,2-3,3	4,8-5,5	0,6-1,0	0,9-5,1	-	25200-26300	8,4-10,1	21-37	101-113	1,4-1,8	-	3-10
Valor medido	6640	139	2,2	7,7	63,3	6,5	1,46	0,51	6,0	6,1	0,84	380	32,2	30220	14,7	40,8	67,3	5,7	0,466*	-
Valor recomendado	7100	160	2,8	7,7	64,5	6,6	1,63	0,36	6,2	6,3	0,79	310	30,8	30900	14,6	42	73	4,8	0,470*	0,5
Valor medido	7142	34	2,03	6,9	17,5	3,3	0,89	0,42	1,87	4,4	0,54	40	1,25	33370	28,7	65	50	2,99	10,4*	-
Valor recomendado	7800	41	2,16	7,4	18,9	3,2	0,95	0,46	2,07	4,6	0,48	31	1,11	33800	29,9	75	49	1,63	16*	7,8
± incerteza	700	3	0,16	0,4	1,0	0,4	0,06	0,07	0,21	0,3	0,05	7	0,26	2700	1,2	8	9	0,28	13*	0,4
Valor medido	518700	132	2,5	0,31	61,1	26,2	2,2	4,6	4,8	29,4	7,8	2,8	1,68	176300	0,21	-	194	0,56	-	-
Valor recomendado	493000	152	3	0,11	59	24,2	2	4,8	4,6	27,9	6,4	2,5	1,5	177000	0,2	1,5	224	0,4	-	0,5
Valor medido	263600	44	0,65	24,8	82,5	12,5	3,7	1,2	2,6	6,0	6,4	3,1	31,8	903600	64,5	275	124	0,30	-	-
Valor recomendado	236000	47	0,8	22	82	12,2	3,6	1,3	2,4	5,6	5,7	2,8	29	896000	60	267	120	0,26	-	-
Limites de detecção **	14	0,07	1,6*	2,4*	0,02	1,8*	5,9*	0,7*	6,9*	7,2*	0,5*	0,06	0,05	5	3,9*	0,09	0,27	0,9*	0,02	0,12*

(**) Valores obtidos a partir de procedimentos analíticos do Laboratório Pierre Süe (Joron *et al.*, 1997).

morganita RSMM01 (354ppm) e pelas amostras de água-marinha azul AZTP01 (234ppm), AZBC01 (168ppm) e AZJS01 (144ppm). O conteúdo médio de Rb das amostras de goshenita (571ppm) supera os das outras variedades, uma vez que morganita, água-marinha azul, água-marinha verde e heliodoro apresentaram, respectivamente, 177, 79, 72 e 48ppm de Rb.

No caso do Na (Figura 1), as maiores concentrações foram encontradas nas amostras de goshenita INCB01 (9.380ppm); morganita RSMM01 (8.920ppm) e RSEQ01 (8.230ppm); água-marinha azul AZTP01 (6.234ppm) e AZBC01 (5.600ppm); água-marinha verde VDSM01 (5.270ppm); e heliodoro AOEQ01E (4.760ppm). Em termos de conteúdo médio de Na por variedade de berilo, os valores seriam: morganita 8.575ppm, goshenita 4.929ppm, água-marinha azul 3.057ppm, água-marinha verde 2.788ppm e heliodoro 2.374ppm.

Talvez exista alguma correlação entre as cores amarela, azul e verde do berilo e o teor de Na, uma vez que Schwarz (1987) descreve que a insuficiência de íons substitucionais dá origem a vacâncias na estrutura, que são preenchidas por H₂O e íons alcalinos. A soma das cargas (Na⁺ + H₂O = Na(OH)H⁺) contrabalança a deficiência das cargas na estrutura. Tais vacâncias podem produzir centros de cor. Por outro lado, as amostras de berilo incolor INCB01 e INPP01 apresentaram o mais alto (9.380ppm) e o mais baixo (477ppm) teores de Na, respectivamente.

Os conteúdos de Rb e Na das amostras INCB01, RSMM01, AZTP01 e AZBC01 permitem estabelecer uma correlação direta destes elementos nestas amostras (Figura 1), embora sejam de variedades e depósitos diferentes.

A caracterização de três metais alcalinos que ocupam os canais dos berilos – Cs, Na e Rb –

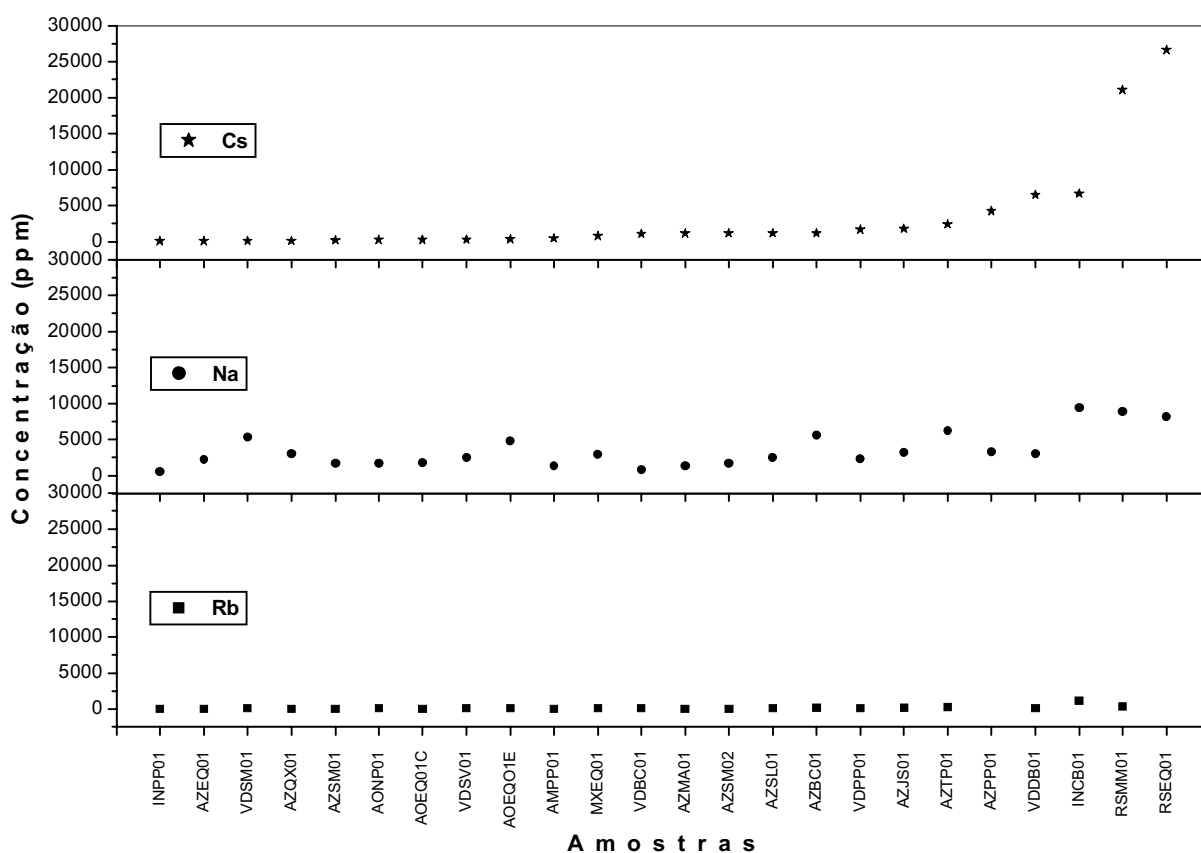


Figura 1: Variação das concentrações dos metais alcalinos Cs, Na e Rb, com Cs em ordem crescente, em berilo amarelo (AM), amarelo ouro (AO), azul (AZ), azul *Maxixe* (MX), incolor (IN), rosa (RS) e verde (VD).

permite algumas correlações entre as procedências das amostras analisadas (Figura 2) e os teores desses elementos com a cor (Figura 3).

O Sc teve as suas maiores concentrações registradas nas amostras de água-marinha azul AZBC01 (312ppm), AZPP01 (249ppm) e AZSL01 (154ppm), água-marinha verde VDPP01 (223ppm), goshenita INPP01 (202ppm), água-marinha verde VDDDB01 (158ppm). Como as amostras AZPP01, VDPP01 e INPP01 são provenientes de um mesmo depósito, isto poderia sugerir que o conteúdo de Sc está associado ao depósito e não às variedades de berilo, porque as três têm aproximadamente o mesmo conteúdo, mas, por outro lado, a amostra de heliodoro AMPP01 tem apenas 13,80ppm de Sc e é do mesmo depósito. Comportamento similar observa-se nas amostras de morganita

RSEQ01 (2,60ppm), água-marinha azul AZEQ01 (1,44ppm) e heliodoro AOEQ01C (0,09ppm) e AOEQ01E (81ppm). Da mesma forma, podem ser consideradas as baixas concentrações de Sc da água-marinha verde VDSM01 (2,00ppm) e das amostras de água-marinha azul AZSM01 (17,7ppm) e AZSM02 (18,0ppm), uma vez que as três são provenientes de um mesmo depósito.

Os conteúdos médios de Fe nas variedades água-marinha azul (5.958ppm), água-marinha verde (5.028ppm), heliodoro (3.835ppm) e goshenita (1.865ppm), na ordem, confirmam a influência do elemento Fe na cor destas variedades. Com destaque para os conteúdos de Fe acima de 10.000ppm (ou >1,0%) registrados nas amostras de água-marinha azul AZBC01 (12.960ppm) e de água-marinha verde VDSM01 (10.240ppm). Entretanto, deve ficar bem claro que não é a

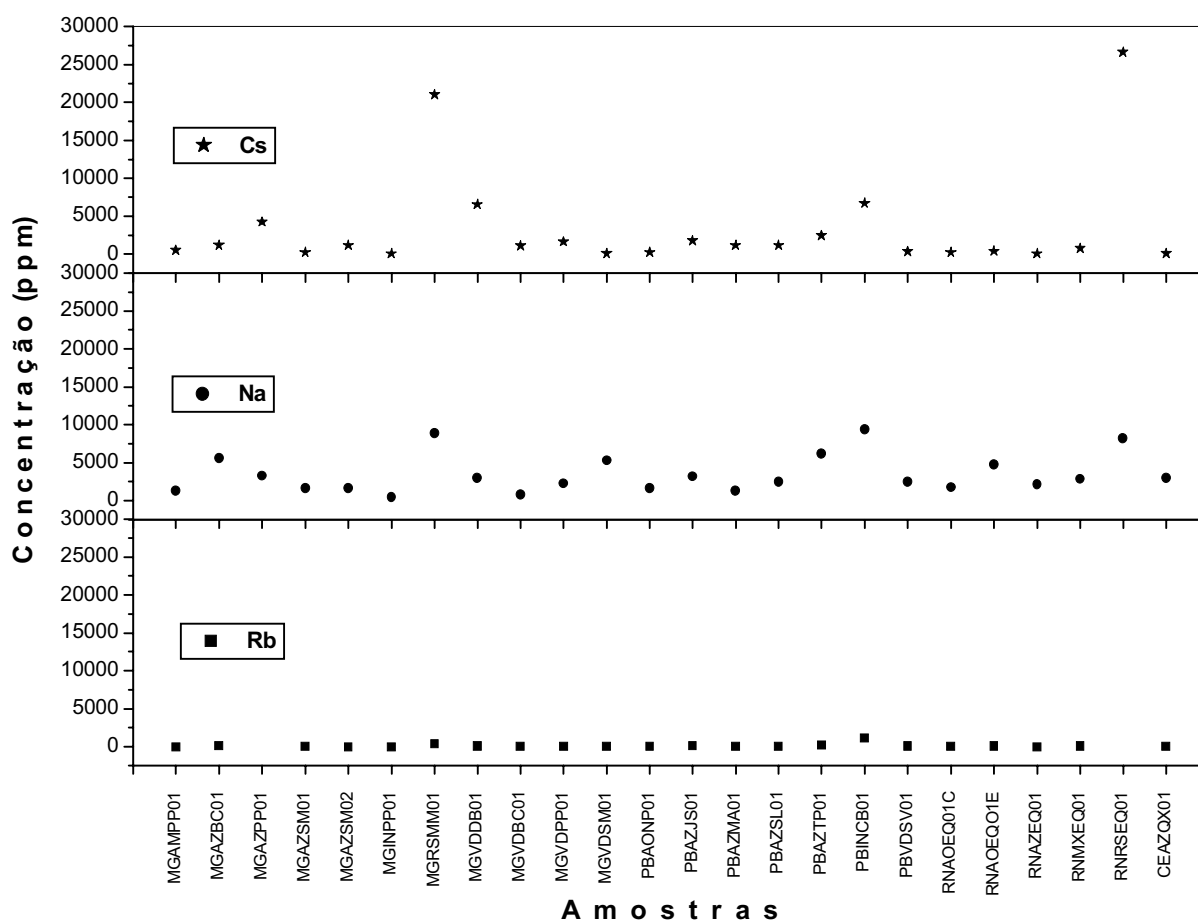


Figura 2: Variação das concentrações dos metais alcalinos Cs, Na e Rb por ocorrências minerais de berilo amarelo (AM), amarelo ouro (AO), azul (AZ), azul *Maxixe* (MX), incolor (IN), rosa (RS) e verde (VD), provenientes de Minas Gerais (MG), Paraíba (PB), Rio Grande do Norte (RN) e Ceará (CE).

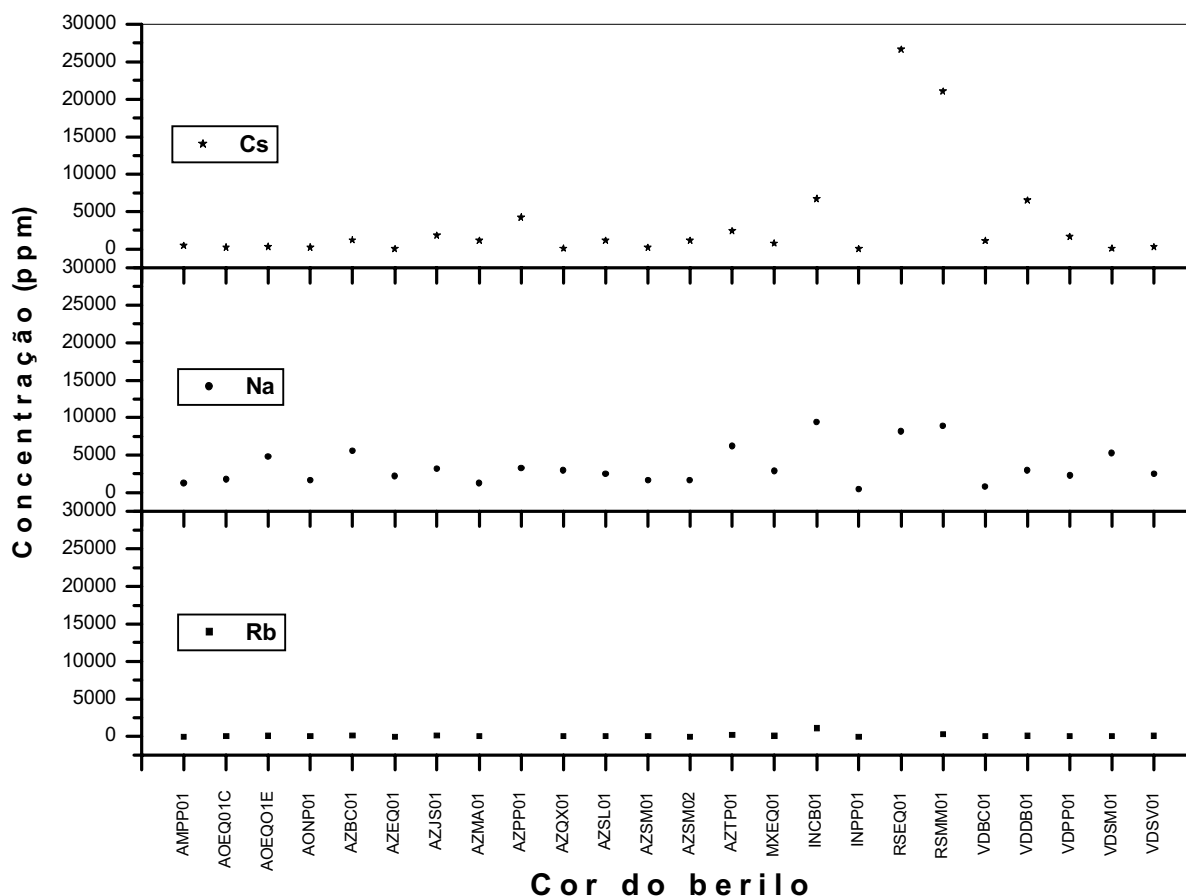


Figura 3: Variação das concentrações dos metais alcalinos Cs, Na e Rb em berilo amarelo (AM), amarelo ouro (AO), azul (AZ), azul *Maxixe* (MX), incolor (IN), rosa (RS) e verde (VD).

quantidade do elemento Fe que determina a saturação da cor na variedade. Por exemplo, as amostras de heliodoro AOEQ01C (amarelo ouro claro) e AOEQ01E (amarelo ouro escuro) apresentam 1.760ppm e 8.760ppm de Fe, respectivamente. Por outro lado, chama a atenção o que ocorreu com as 2 amostras de morganita, muito ricas em Cs e que não foram detectadas concentrações de Fe.

As amostras de água-marinha azul AZSM01 e AZSM02 e de água-marinha verde VDSM01 contém 7.870ppm, 8.620ppm e 10.240ppm de Fe, respectivamente. Neste caso, as cores são diferentes (azul e verde) porque o elemento cromóforo Fe tem estados de valência diferentes (Fe^{2+} e Fe^{3+}) e, em quantidades relativas diferenciadas, ocupam posições diferentes na estrutura do berilo (Viana, 2002; Viana *et al.*, 2001a,b, 2002). Os conteúdos de Fe das amostras de água-marinha azul AZPP01

(3.710ppm), goshenita INPP01 (3.200ppm), heliodoro AMPP01 (3.100ppm) e água-marinha verde VDPP01 (2.890ppm) embora muito próximos, definem quatro cores diferentes para quatro variedades de berilo de Padre Paraíso (MG). Portanto, para determinar a causa das cores em berilo, proporcionadas pelo ferro, é necessário utilizar técnicas complementares que permitem estabelecer a posição estrutural, a coordenação e o estado de oxidação deste elemento (se Fe^{2+} e/ou Fe^{3+}), bem como a quantidade e a posição de cada íon na estrutura do berilo.

As amostras das variedades goshenita, heliodoro, água-marinha azul e água-marinha verde, contém, em média, 505, 273, 233 e 121ppm de Zn, respectivamente. Com destaque para as amostras de goshenita INCB01 (903ppm), de água-marinha azul AZTP01 (435ppm), de heliodoro AOEQ01C (393ppm)

e AONP01 (375ppm), e, também, para as amostras AZSM01 e AZSM02 que apresentaram teores de Zn bem diferentes, 372 e 79ppm cada uma.

Merecem destaques, também, os conteúdos de U na água-marinha azul AZQX01 (16,7ppm), de Ta na goshenita INCB01 (5,87ppm) e na morganita RSMM01 (2,96ppm), bem como de La nas amostras de água-marinha AZSL01 (4,32ppm) e AZJS01 (3,60ppm) e de W nas amostras de morganita RSEQ01 (87,0ppm) e água-marinha verde VDSM01 (39,7ppm).

Verifica-se, também, que os teores dos elementos U, Ta, Cs, Rb, Na, Sc, Fe e Au da amostra de heliodoro AOEQ01C, que apresenta cor amarelo ouro claro, são sempre menores que os da amostra AOEQ01E, de cor amarelo ouro escuro. Isto poderia sugerir uma correlação direta entre as quantidades destes elementos e a saturação da cor amarelo ouro nesta variedade de berilo, entretanto, para Sb, W e Zn, ocorre exatamente o contrário.

CONCLUSÕES

A análise por ativação neutrônica instrumental foi importante para a investigação de elementos maiores, menores e traço em amostras de berilo incolor e colorido. Foram investigados 30 elementos, sendo possível detectar Na, Rb, Cs, Sc, La, Sm, Eu, Tb, U, Hf, Ta, Mo, W, Fe, Co, Ni, Au, Zn, Sb e Br. Os elementos Sr, Ba, Ce, Nd, Yb, Th, Zr, Cr, Ag e As, não puderam ser investigados devido às interferências ocasionadas pelas elevadas concentrações de Cs.

Os resultados permitem inserir correlações entre os teores de Cs, Na e Rb e a cor do berilo. Os conteúdos de Cs e Na são expressivos em quase todas as amostras analisadas, principalmente nas de morganita, goshenita e água-marinha azul e verde, o que justifica classificá-las como ricas em Cs e Na. As concentrações de Cs estão vinculadas às diferentes variedades de berilo e, embora de concentração menor que 1,0% em amostras das

variedades heliodoro, água-marinha e goshenita, têm proporções de elementos maiores em morganita. A quantidade média de Na diminui gradativamente na seqüência morganita, goshenita, água-marinha azul, água-marinha verde e heliodoro. Nas amostras de goshenita, o teor médio de Rb supera o da morganita, água-marinha azul, água-marinha verde e heliodoro.

Os conteúdos médios de Fe detectados em água-marinha azul, água-marinha verde e heliodoro, especialmente os detectados nas águas-marinhas, confirmam a influência desse elemento na cor destas variedades, embora não seja a sua quantidade que determina a saturação da cor. Portanto, para determinar a causa das cores em berilo, proporcionadas pelo ferro, é necessário utilizar técnicas complementares que permitem estabelecer a posição estrutural, a coordenação e o estado de oxidação deste elemento (se Fe^{2+} e/ou Fe^{3+}), bem como a quantidade e a posição de cada íon na estrutura do berilo.

Os teores de U, Ta, Cs, Rb, Na, Sc, Fe e Au no heliodoro de cor mais clara, são sempre menores que os de cor mais escura. Isto poderia sugerir uma correlação direta entre as quantidades destes elementos e a saturação da cor amarelo ouro, entretanto, para Sb, W e Zn, ocorre exatamente o contrário.

Com o objetivo de contribuir com os estudos da composição multi-elementar das variedades água-marinha azul, água-marinha verde, goshenita, heliodoro e morganita, as análises e interpretações feitas têm como base apenas os elementos investigados, entretanto, existem outros elementos importantes que não foram ou não puderam ser determinados com a metodologia utilizada. Por exemplo, a investigação do ^{51}Cr (meia-vida $t_{1/2} = 27,7$ dias) foi prejudicada provavelmente devido a sua concentração baixa e a interferência ocasionada pela elevada concentração de ^{134}Cs (meia-vida $t_{1/2} = 2,062$ anos). Os elementos V e Ti possivelmente, nas variedades em estudo, se encontram em teores de traço ou ultratraço. Assim, ^{52}V (meia-vida $t_{1/2} = 3,75$ minutos) e ^{51}Ti (meia-vida $t_{1/2} = 5,76$ minutos) não foram

investigados supondo que a alta concentração Al, cujo radionuclídeo ^{28}Al (meia-vida $t_{1/2} = 2,2406$ minutos), deve interferir na detecção do V e Ti. Entretanto, definindo tempos de irradiação, decaimento e contagem convenientes, provavelmente permitiria a determinação do teor de Mn, cujo radionuclídeo ^{56}Mn tem meia-vida $t_{1/2} = 2,5785$ horas. Assim, a possibilidade de tais elementos também influírem na cor do berilo, deve ser ressaltado que, sem uma investigação elementar completa, o estudo realizado ainda não pode ser considerado como concluído.

AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos à Universidade Federal de Ouro Preto, ao Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear e ao CNPq pela oportunidade e suportes necessários para a realização deste trabalho. Ao *Groupe des Sciences de la Terre, Laboratoire Pierre Süe, Commissariete des Energie Atomice (CEA), Saclay*, França, pela realização das análises e, em especial, a Jean Louis Joron pela importante colaboração nas irradiações das amostras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AURISICCHIO, C.; FIORAVANTI, G.; GRUBESSI, O.; ZANAZZI, P.F. (1988) Reappraisal of the crystal chemistry of the beryl. *Am. Mineral.*, 73:826-837.
- AURISICCHIO, C.; GRUBESSI, O.; ZECCHINI, P. (1994) Infrared spectroscopy and crystal chemistry of the beryl group. *Can. Mineral.*, 32(1):55-68.
- BAKAKIN, V.V. & BELOV, N.V. (1962) Crystal chemistry of beryl. *Geokhimiya*, 5:420-433.
- BAKAKIN, V.V.; RYLOV, G.M.; BELOV, N.V. (1970) X-Ray diffraction data for identification of beryl isomorphs. *Geochemistry International*, 7(6):924-933.
- BELOV, N.V. (1958) Essays on structural mineralogy, IX. *Mineral. Sbornik Geol. Soc. Lvov*, 12:15-42.
- BEUS, A.A. (1966) *Geochemistry of beryllium and genetic types of beryllium deposits*. San Francisco, W. H. Freeman and Company, 401p. (English translation)
- BLAK, A.R.; ISOTANI, S.; WATANABE, S. (1982) Optical absorption and electron spin resonance in blue and green natural beryl. *Phys. Chem. Minerals*, 8:161-166.
- CARAVACA, G. (1999) Magmas. <http://www.vulcanoticias.hpg.com.br/magma.html>. 16p.
- ÈERNÝ, P. (1975) Alkali variations in pegmatitic beryls and their petrogenetic implications. *N. Jb. Miner. Abh.*, 123(2):198-212.
- CORREIA-NEVES, J.M.; MONTEIRO, R.L.B.B.; DUTRA, C.V. (1984) Composição química de berilos pegmatíticos do Brasil e seu significado petrológico e metalogenético. *Rev. Bras. Geoc.*, 14(3):137-146.
- DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J. (1966) *An introduction to the rock-forming minerals*. Vol. 1. London, Longman Group Limited. p. 80-83. (Twelfth impression, 1980)
- EHMANN, W.D., VANCE, D.E. (1991) *Radiochemichemistry and Nuclear Method of Analysis*. New York: John Wiley, 531 p. (Serie: Chemical Analysis).
- EVANS, H.T., Jr. & MROSE, M.E. (1966) Crystal chemical studies of cesium beryl. *Geological Society of America Special Paper 101, Abstracts for 1966*, 63p.
- FEKLIČHEV, V.G. (1963) Chemical composition of minerals of the beryl group, character of isomorphism, and position of principal isomorphous elements in the crystal structure. *Geochemistry*, v. 4, p. 410-421.

- FONTAN, F. & FRONSOLET, A. M. (1982) L \hat{e} beryl bleu riche em Mg, Fe et Na de la mine de Lassur, Ari \hat{e} ge, France. *Bull. Mineral.*, 105:615-620.
- GAINES, R. V.; SKINNER, H.C.W.; FOOR, E.E.; MASON, B.; ROSENZWEIG, A. (1997) Dana's new mineralogy. 8. Ed. New York, John Wiley & Sons, 1819p.
- GANDINI, A.L.; ACHTSCHIN, A.B.; MARCIANO, V.R.P.R.O.; BELLO, R.M.S.; PEDROSA-SOARES, A.C. (2001) Berilo. *In*: Castañeda, C.; Addad, J.E.; Liccardo, A. (org.). Gemas de Minas Gerais: esmeralda, turmalina, safira, topázio, quartzo, água-marinha, alexandrita. SBG, Núcleo de Minas Gerais, cap. 5, p. 100-127.
- GIBBS, G.V.; BRECK, D.W.; MEAGHER, E.P. (1968) Structural refinement of hydrous and anhydrous synthetic beryl and emerald $Al_2Be_3Si_6O_{18}$, $Al_{1.9}Cr_{0.1}Be_3Si_6O_{18}$. *Lithos*, 1:275-285.
- GOLDMAN, D.S.; ROSSMAN, G.R.; PARKIN, K.M. (1978) Channel constituents in beryl. *Phys. Chem. Minerals*, 3:225-235.
- HAWTHORNE, F.C. & ÈERNÝ, P. (1977) The alkali metal position in Cs-Li beryl. *Can. Mineral.*, 15:414-421.
- IAEA (1987) Comparison of Nuclear Analytical Methods with Competitive Methods. Vol. 1. Vienna, International Atomic Energy Agency. (IAEA-TECDOC 435)
- IAEA (1990) Practical aspects of operating a neutrons activation analysis laboratory. Vienna, International Atomic Energy Agency, 250p. (IAEA-TECDOC-564)
- JORON, J.L.; TREUIL, M.; RAIMBAULT, L. (1997) Activation analysis as a geochemical tool: Statement of its capabilities for geochemical trace element studies. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 216(2):229-235.
- LOEFFLER, B.M. & BURNS, R.G. (1976) Shedding light on the color of gems and minerals. *American Scientist*, 64:636-647.
- MAGHRAOUI, M.E.; JORON, J.-L.; ETOUBLEAU, J.; CAMBON, P.; TREUIL, M. (1999) Determination of Forty Four Major and Trace Elements in GPMA Magmatic Rock Reference material using X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF) and Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA). *Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 23(1):59-68.
- MATHEW, R.V.; KARANTH, T.K.; GUNDU, R.; DESPHANDE, R.S. (1998) Maxixe type colour center in natural colourless beryl from Orissa, India: an ESR and OA investigation. *J. Gemm.*, 26(4):238-251.
- NASSAU, K. (1994) Gemstone Enhancement: history, science and state of the art. 2nd ed. Oxford, Butterworth-Heinemann Ltd., 252p.
- PARKIN, K.M.; LOEFFLER, B.M.; BURNS, R.G. (1977) Mössbauer spectra of kyanite, aquamarine, and cordierite showing intervalence charge transfer. *Phys. Chem. Minerals*, 1:301-311.
- PRICE, D.C.; VANCE, E.R.; SMITH, G.; EDGAR, A.; DICKSON, B.L. (1976) Mössbauer effect studies of beryl. *J. Phys. Colloquium C6, Supplement 12*, 37:811-817.
- ROLLINSON, H.R. (1993) Using geochemical data: evaluation, presentation and interpretation. New York, John Wiley & Sons, 352p.
- SCHALLER, W.T.; STEVENS, R.E.; JAHNS, R.H. (1962) An unusual beryl from Arizona. *Am. Mineral.*, 47:672-699.
- SCHMETZER, K.; BERDESINSKI, W.; BANK, H. (1974) Über die mineralart und absorptionspectra. *Zeitschrift der Deutschen Gemmologischen Gesellschaft*, 23:5-39.

- SCHWARZ, D. (1987) Esmeraldas: inclusões em gemas. Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Imprensa Universitária, 439p.
- SHERRIFF, B.L.; GRUNDY, H.D.; HARTMAN, J.S. (1991a) The relationship between ²⁹Si MAS NMR chemical shift and silicate mineral structure. *Eur. J. Mineral.*, 3:751-768.
- SHERRIFF, B.L.; GRUNDY, H.D.; HARTMAN, J.S.; HAWTHORNE, F.C.; ÈERNÝ, P. (1991b) The Incorporation of alkalis in beryl: Multi-nuclear MAS NMR and Crystal- Structures Study. *Can. Mineral.*, 29:271-285.
- VIANA, R.R. (2002) Estudo comparativo de pegmatitos dos distritos de Araçuaí e Governador Valadares (MG): geocronologia e caracterização físico-química de água-marinha e moscovita. Tese de Doutorado. Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, 123p.
- VIANA, R.R.; COSTA, G.M.; GRAVE, E.; JORDT-EVANGELISTA, H.; STERN, W.B. (2001a) The unusual Mössbauer spectrum of beryl. *Hyperfine Interactions*, 1-5:5p.
- VIANA, R.R.; JORDT-EVANGELISTA, H.; COSTA, G.M. (2001b) Caracterização químico-mineralógica e espectroscopia Mössbauer de água-marinha da região de Pedra Azul, nordeste de Minas Gerais. *Rev. Bras. Geoc.*, 31(1):89-94.
- VIANA, R.R.; JORDT-EVANGELISTA, H.; COSTA, G.M.; STERN, W.B. (2002) Characterization of beryl (aquamarine variety) from pegmatites of Minas Gerais, Brazil. *Phys. Chem. Minerals*, 29:668-679.
- WOOD, D.L. & NASSAU, K. (1968) The characterization of beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy. *Am. Mineral.*, 53(5/6):777-800.

(Footnotes)

To whom the correspondence should be sent: Departamento de Geologia, Escola de Minas – UFOP, *Campus* Morro do Cruzeiro, CEP 35400-000, Ouro Preto (MG)