

Pesquisas em Geociências

<http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias>

Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros

Lauren da Cunha Duarte, Pedro Luiz Juchem, Gênova Maria Pulz, Tânia Mara Martini de Brum, Nelson Chodur, Antônio Liccardo, Adriane Comin Fischer, Roberta Bonatto Acauan
Pesquisas em Geociências, 30 (2): 3-15, set./dez., 2003.

Versão online disponível em:

<http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/article/view/19585>

Publicado por

Instituto de Geociências



Portal de Periódicos **UFRGS**

UNIVERSIDADE FEDERAL
DO RIO GRANDE DO SUL

Informações Adicionais

Email: pesquisas@ufrgs.br

Políticas: <http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/about/editorialPolicies#openAccessPolicy>

Submissão: <http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/about/submissions#onlineSubmissions>

Diretrizes: <http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/about/submissions#authorGuidelines>

Data de publicação - set./dez., 2003.

Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil

Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros

LAUREN DA CUNHA DUARTE¹, PEDRO LUIZ JUCHEM², GÊNNOVA MARIA PULZ¹, TÂNIA MARA MARTINI DE BRUM², NELSON CHODUR³, ANTÔNIO LICCARDO⁴, ADRIANE COMIN FISCHER¹ & ROBERTA BONATTO ACAUAN⁵

¹ Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Caixa Postal 15001, Porto Alegre, RS, Brasil. CEP:91509-900. laurenduarte@bol.com.br

² Laboratório de Gemologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Caixa Postal 15001, Porto Alegre, RS, Brasil. CEP:91509-900.

³ Departamento de Geologia, Universidade Federal do Paraná, Caixa Postal 14001, Curitiba, PR, Brasil. CEP:81531-990

⁴ Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, Brasil. CEP 35400-000

⁵ Bolsista de IC, Curso de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Caixa Postal 15001, Porto Alegre, RS, Brasil. CEP:91509-900.

(Recebido em 02/03. Aceito para publicação em 09/2003)

Abstract - This paper presents results of SEM and EDS study in some Brazilian gemstones. Emerald from Campos Verdes (GO) contains several mineral inclusions as talc, dolomite, chromite, pyrite, magnetite, etc. Sylvite crystals was firstly identified by SEM/EDS. These salt inclusions suggest percolation of K-bearing fluids during emerald crystallization. Emerald from Campos Verdes present higher concentration of Cr³⁺ in the outer green zones than in the inner colourless zones, showing that ion is a chromophore in this gemstone. SEM and EDS results combined with optical microscopy analyses demonstrate that amethyst from Rio Grande do Sul State (RS) contain needle-like inclusions of goethite and not cacoxenite and rutile as suggest by other workers. By these techniques it was possible to identify pyrolusite and hollandite as late minerals inside agate and quartz geodes from RS. SEM and EDS data of corundum from Barra Velha (SC) show that silk effect is produced by diaspore inclusions. These techniques also reveal that the asterism in this corundum is produced by empty needle-like channels instead of the presence rutile inclusions as commonly observed in other worldwide deposits. Rounded zircon inclusions are common in corundum from Indaiá, Palmeiras, Caputira and Campo Belo (MG). Sillimanite and/or kyanite inclusions in corundum crystals of secondary deposits from Indaiá suggest a metamorphic origin to this gemstone. Corundum from Caputira also contains several rounded rutile inclusions, which are diagnostic for this occurrence.

Keywords - gemology, scanning electronic microscopy, energy dispersive system, emerald, amethyst, agate, corundum, Brazil.

INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos maiores produtores de gemas de cor, destacando-se esmeralda, água-marinha, turmalina, ametista, citrino, topázio e ágata, dentre outras (Svisero & Franco, 1991). As gemas brasileiras são muito apreciadas no mercado internacional por sua qualidade, variedade e dimensões, apresentando um volume comercializado superior a 8 mil ton/ano de gemas beneficiadas (Anuário Mineral Brasileiro, 1998). Na caracterização de minerais de interesse gemológico, o estudo das suas inclusões é de fundamental importância. O termo inclusão em gemologia, compreende todas as características encontradas no interior da gema, abrangendo, além das inclusões sólidas e fluidas, fraturas

secas e preenchidas, zonação de cor, linhas de crescimento, clivagem e geminados, dentre outras. O estudo das inclusões fornece subsídios para a distinção entre gemas naturais e sintéticas, informações sobre a gênese dos depósitos e auxilia na determinação da proveniência de uma gema natural, o que pode, por vezes, influenciar no seu valor comercial. O reconhecimento das inclusões contribui ainda na previsão de efeitos ópticos e indica quais técnicas empregar para melhoria da qualidade da gema, como tratamento térmico ou irradiação. A orientação cristalográfica ou arranjo espacial em que certas inclusões ocorrem, podem determinar as melhores posições para o corte e a lapidação da gema, visando realçar o seu brilho e cor, bem como efeitos ópticos especiais, como seda e asterismo.

A identificação e caracterização das inclusões sólidas são de grande importância no entendimento da gênese dos depósitos, uma vez que a paragênese mineral interna reflete as condições geológicas em que o mineral-gema se formou. Até poucos anos atrás, a maioria dos estudos sobre inclusões sólidas em gemas limitava-se à caracterização macro ou microscópica, que muitas vezes não era conclusiva. Alguns trabalhos apresentavam resultados por difração de raios X, quando era possível extrair a inclusão da gema hospedeira. Somente em trabalhos mais recentes é que se iniciou a utilização de equipamentos mais refinados, aumentando a preci-

são e a confiabilidade dos resultados, como o microscópio eletrônico de varredura (MEV), microsonda eletrônica e espectroscopia de micro Raman.

Vários depósitos de materiais gemológicos vêm sendo estudados no Brasil com o emprego do MEV/EDS como uma das técnicas utilizadas para a caracterização de inclusões nas gemas. Neste trabalho são descritos exemplos de estudos realizados em esmeralda, ametista, ágata e coríndon de diferentes localidades (Fig. 1), onde as aplicações dessas técnicas foram de fundamental importância para a caracterização das inclusões nessas gemas brasileiras.



Figura 1 - Mapa de localização dos depósitos e ocorrências das gemas deste estudo: 1 Campos Verdes, 2 Região do Alto Uruguai, 3 Santana do Livramento, 4 Salto do Jacuí e Campos Borges, 5 Barra Velha, 6 Caputira, 7 Campo Belo, 8 Plameiras e 9 Indaiá.

PRINCÍPIOS DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada em várias áreas do conhecimento, incluindo a mineralogia. O uso desta técnica vem se tornando mais freqüente por fornecer informações de detalhe, com aumentos de até 300.000 vezes. A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons no mineral, sob condições de vácuo (Fig. 2). A incidência do feixe de elétrons no mineral promove a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, *auger* e absorvidos, assim como de raios X característicos e de catodoluminescência (Reed, 1996). A imagem eletrônica de varredura representa em tons de cinza o mapeamento e a contagem de elétrons secundários (SE - *secondary electrons*) e retroespalhados (BSE - *backscattering electrons*) emitidos pelo material analisado.

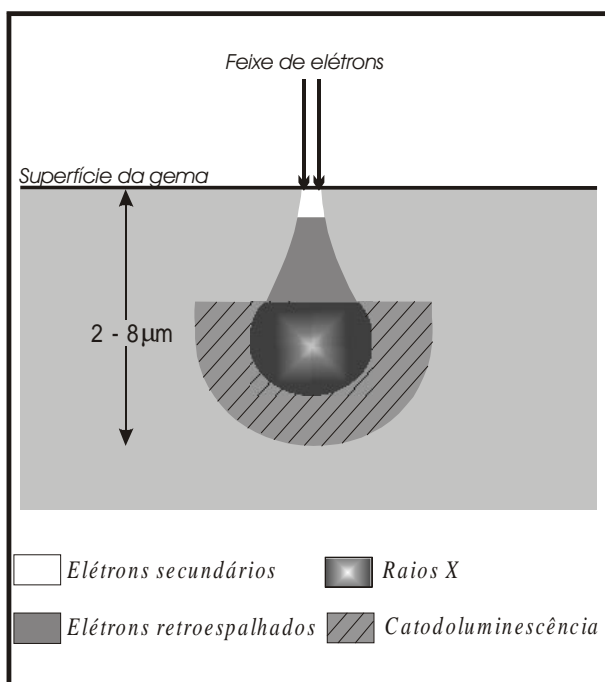


Figura 2 – Representação esquemática da região de ionização gerada na interação do feixe de elétrons com a superfície da gema.

A imagem de SE fornece detalhes da superfície ionizada do mineral em tons de cinza. Os tons mais claros podem representar as faces do mineral orientadas para o detector, bem como defeitos da metalização e bordas do mineral. A resolução obtida em imagens de SE corresponde ao diâmetro do feixe de elétrons incidente (Fig. 2), e que pode variar de acordo com as especificações do equipamento utilizado na análise. Outro condicionante de resolu-

ção para a imagem de SE são as condições de calibração do aparelho, tal como a intensidade da corrente e condições de vácuo.

A imagem de BSE (*backscattering electrons*) é gerada pela emissão de elétrons retroespalhados e demonstra diferenças composicionais na região ionizada do mineral. Esta região possui formato de “pêra” e se estende desde a superfície até alguns micrômetros no interior do mineral (Fig. 2). O volume da região ionizada depende do número atômico (Z) médio da zona de interação do mineral com o feixe de elétrons. Por exemplo, a presença de Fe^{3+} ($Z=26$) na goethita desenvolve regiões de *backscattering* maiores que o Si^{4+} ($Z=14$) no quartzo. As imagens BSE são representadas em tons de cinza, onde os tons claros correspondem às porções constituídas por elementos com Z médio relativamente maior do que aquelas com tons mais escuros. Contudo, a resolução da imagem de BSE é menor que a de SE, pois as regiões de *back-scattering* abrangem uma área maior que aquelas de liberação de elétrons secundários na superfície analisada.

Ao MEV pode ser acoplado o sistema de EDS (*Energy Dispersive System*), o qual possibilita a determinação da composição qualitativa e semi-quantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos. O limite de detecção é da ordem de 1%, mas pode variar de acordo com as especificações utilizadas durante a análise, como o tempo de contagem, por exemplo. Dentre as vantagens do sistema EDS, destacam-se os perfis e mapas químicos que possibilitam o estudo da zonação das gemas. O perfil químico determina a variação da composição da gema ao longo de uma linha preestabelecida, como por exemplo, borda-núcleo-borda. O mapa químico quantifica a composição de uma área do mineral exposta ao feixe de elétrons. Desta forma, este mapa pode representar a distribuição dos elementos cromóforos em determinadas gemas. Uma das desvantagens do sistema EDS é a limitação da análise pelo Z médio da região ionizada, pois apenas os elementos com Z superior a 4 são detectados e quantificados por esta técnica.

Uma das vantagens da utilização do MEV/EDS é a rapidez e facilidade na preparação das amostras, que depende do objetivo da pesquisa. Para fins gemológicos, as amostras de minerais podem ser brutas, polidas ou até mesmo lapidadas, desde que as características morfológicas ou inclusões a serem estudadas (clivagem, fraturas, zonação, inclusões sólidas, etc.) estejam expostas na superfície

analisada, possibilitando sua interação com o feixe de elétrons. Deve-se levar em conta, que a superfície de certos minerais, como fosfatos ou gemas orgânicas, pode ser danificada pelo feixe de elétrons.

Os minerais não condutores de corrente elétrica para serem analisados no MEV/EDS devem ser previamente metalizados. A metalização consiste na precipitação, a vácuo, de uma película micrométrica de material condutor (*e.g.*, ouro ou carbono) sobre a superfície do mineral, possibilitando a condução da corrente elétrica.

CONDIÇÕES ANALÍTICAS

As imagens eletrônicas de varredura obtidas em esmeralda, coríndon (Campo Belo, MG), ametista e ágata apresentadas neste estudo foram obtidas com o equipamento *Jeol – JSM 5800 Scanning Microscope*, no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. As seguintes condições analíticas foram utilizadas para as análises de esmeralda, ametista e ágata: feixe de elétrons com resolução nominal de 0,0035 μm , regulável para tensões de 15 ou 20 kV; vácuo da análise de 10^{-4} Pa e vácuo da metalização de 10^{-5} bar. O tempo de contagem do EDS foi de 100 s por análise. O mapa químico do cristal de esmeralda de Campos Verdes (Goiás) foi obtido pela contagem de raios X característicos durante 1 hora e 20 minutos.

As análises em coríndon de Barra Velha (SC) e Palmeira (MG) foram realizadas por Chodur (1997) e Liccardo & Jordt-Evangelista (2000) com o equipamento *Philips XL-30* com dispositivo EDAX – DXY para a detecção de elementos leves, no Laboratório Central de Pesquisa e Desenvolvimento, na Universidade Federal do Paraná. O aparelho operou com feixe de elétrons regulável para tensões de 15 a 20 kV. O vácuo da análise foi de 4×10^{-6} mbar e o da metalização de 10^{-3} mbar.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As gemas brasileiras descritas neste trabalho já foram investigadas por diversas técnicas tradicionais, cuja integração com os dados de MEV e EDS, aqui obtidos, foram fundamentais para a caracterização mais precisa das inclusões. A integração dos dados destas gemas auxilia no estudo de suas inclu-

sões, contribuindo para um melhor entendimento da gênese dos minerais, além de fornecer subsídios para a distinção entre gemas de localidades distintas.

Esmeralda

As esmeraldas brasileiras geralmente apresentam muitas inclusões cristalinas, uma vez que ocorrem associadas com rochas metamórficas ultrabásicas, como em Campos Verdes (GO) e Itabira (MG), conforme registrado em Schwarz (1987). Esta característica levou vários pesquisadores a estudar e identificar as inclusões da esmeralda para obter informações sobre a origem dos depósitos, bem como para caracterizar a proveniência deste mineral.

Esmeralda de Goiás

A esmeralda proveniente de Campos Verdes, no Estado de Goiás (Fig. 1), ocorre em veios de quartzo e carbonato, assim como disseminada em lentes de talco-carbonato xistos e biotititos, da Sequência Santa Terezinha (Biondi, 1990). Estes litótipos estão deformados por dobramentos e zonas de cavalgamento, metamorfizados sob condições de fácies xistos verdes (D'el-Rey Silva & Giuliani, 1988). Dados de isótopos K-Ar e ^{40}Ar - ^{39}Ar obtidos em flogopita singenética à esmeralda, fornecem idades de $522 \pm 1\text{Ma}$ para o evento mineralizante (Ribeiro Althoff *et al.*, 1996).

A esmeralda de Campos Verdes contém um grande conjunto de inclusões, que foi caracterizado em diversos trabalhos, como Bank & Petsch (1982), Hänni & Kerez (1983), Cassedane & Sauer (1984), Borelli (1986), Lind *et al.* (1986), Barros & Kinnaird (1987), Schwarz (1987), Mendes & Svisero (1988), Pulz *et al.* (1998) e Acauan *et al.* (2001).

No presente estudo foram identificadas com MEV/EDS, dentre outras técnicas, algumas inclusões já descritas nos trabalhos acima citados, como pirita (FeS_2), pentlandita ($(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$), barita (BaSO_4) e cromita (FeCr_2O_4), que aparecem como regiões mais claras nas imagens de BSE (Fig. 3). Essas inclusões, por vezes, podem afetar a cor e a transparência da gema. Inclusões de dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) podem ocorrer preenchendo fraturas (Fig. 3E, F), diminuindo também a transparência da gema.

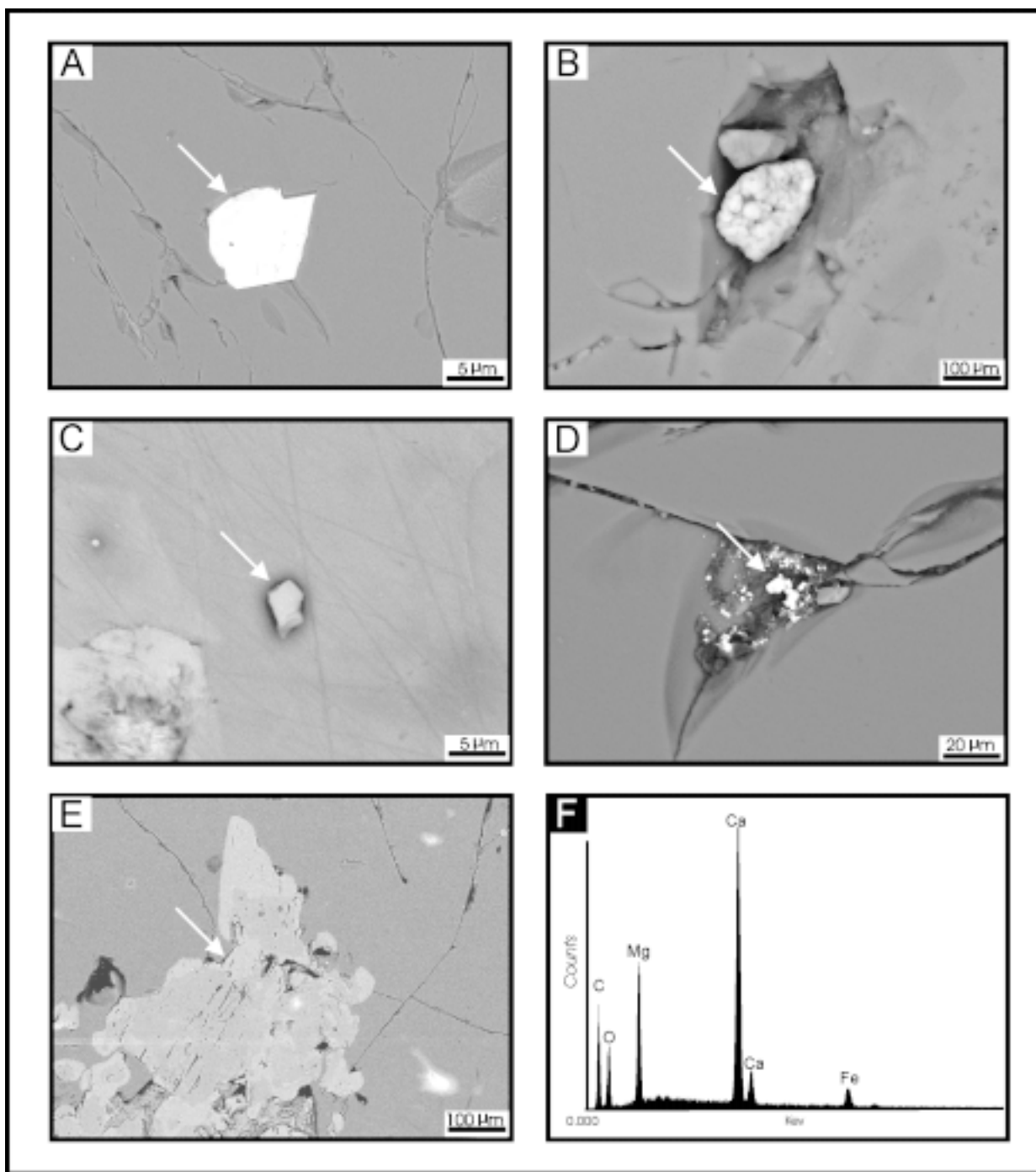


Figura 3 - Imagens BSE de inclusões sólidas (seta) nas esmeraldas de Campos Verdes (A até E) e Monte Santo (F). A) cromita subédrica. B) pirita alojada em cavidade. C) pentlandita subédrica. D) cristais de barita em cavidade e fraturas da gema. E) dolomita preenchendo fraturas. F) espectro de EDS da dolomita mostrada na Figura 3E.

Utilizando-se MEV/EDS, foram identificadas pela primeira vez inclusões de silvita (KCl) na esmeralda de Campos Verdes (Duarte *et al.*, 2001). Barros & Kinnaird (1987) já haviam sugerido a presença de sais de KCl dissolvidos nas inclusões fluidas desta gema, a partir de ensaios microtermométricos. Nas imagens de BSE, a silvita ocorre como cristais cúbicos

(Fig. 4A), que geram picos de K e Cl nos espectros de EDS (Fig. 4B). A identificação desta inclusão auxilia na distinção da esmeralda de Campos Verdes daquelas provenientes de outras ocorrências brasileiras, exceto da esmeralda de Socotó (Quadro 1). A presença de inclusões de silvita indica a percolação de fluidos ricos em K durante a formação desta gema.

Quadro 1 - Quadro das inclusões sólidas em esmeraldas de Goiás (Campos Verdes e Pirenópolis), Bahia (Socotó), Minas Gerais (Itabira) e Tocantins (Monte Santo). Dados compilados de Pulz *et al.*(1998), Fischer *et al.* (2000) e este estudo.

inclusão	Campos Verdes	Socotó	Itabira	Pirenópolis
silvita				
cromita				
pirita				
barita				
pentlandita				
talco				
flogopita/biotita				
berilo				
esmeralda				
dolomita				
rutilo				
quarzo				
magnetita				
picotita				
anfíbólio				
ilmenita				
hematita				
apatita				
limonita				
goethita				
granada				
feldspato				
clorita				
tremolita				
actinolita				
alanita				
calcita				
breunerita				
turmalina				
molibdenita				
lepidocrocita				
ralstonita				
andesina				
pirrotita				
zircão				
magnetita				
prata nativa				
Fe/Mn hidróxido				
Garnierita				

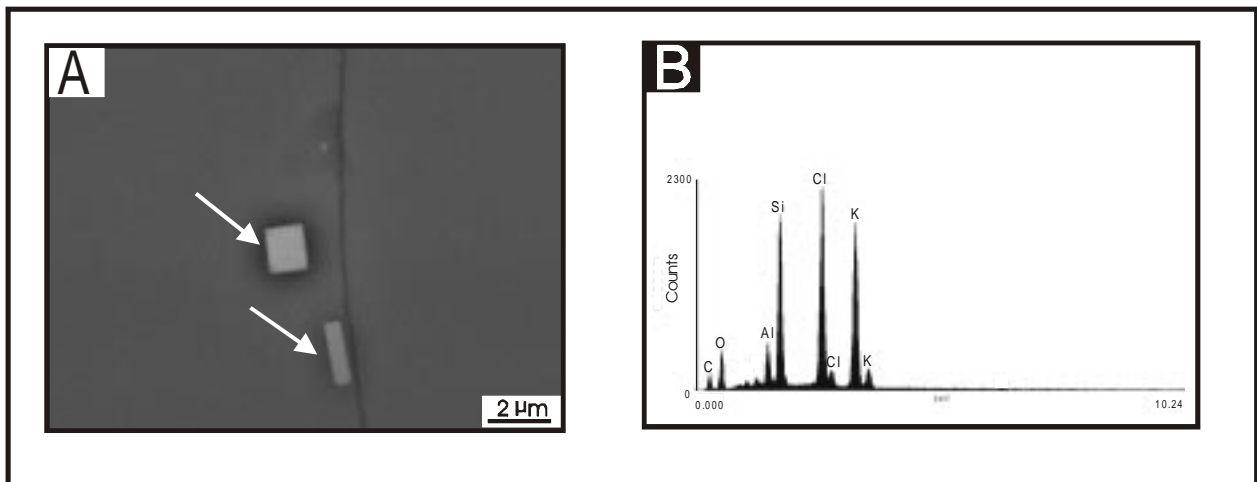


Figura 4 - Esmeralda de Campos Verdes. A) imagem BSE de inclusão de silvita (seta). B) espectro de EDS da inclusão de silvita mostrada em (A). Os picos de Si, Al e O sugerem que a região de ionização abrangeu em parte a gema hospedeira, enquanto o pico de C está relacionado com a película de carbono utilizada na metalização da amostra.

Uma característica peculiar de alguns cristais de esmeralda de Campos Verdes é a zonação, basal ou lateral, definida pela variação de tons de verde ou pela graduação de zonas verdes para incolores (Pulz *et al.*, 1998). Na maioria dos cristais, esta zonação confere um tom verde mais intenso às bordas que envolvem o núcleo, de tonalidades mais claras a incolor. Com o intuito de caracterizar esta zonação, foi realizado mapeamento químico de um cristal de esmeralda de borda verde e núcleo incolor. A imagem de BSE obtida neste cristal sugere a presença de elementos na borda com número atômico maior do que aqueles que formam o núcleo. Esta diferença composicional é demonstrada por tons

distintos de cinza em imagem BSE (Fig. 5A). Os principais elementos cromóforos desta gema, como o Cr, Fe e V (Nassau, 1983; Schwarz, 1987; Laurs & Dillers, 1996), foram analisados buscando conhecer sua distribuição nas zonas de crescimento do cristal. O mapeamento do cromo mostra que este elemento concentra-se na borda verde do cristal, enquanto no núcleo incolor a concentração é bem menor (Fig. 5B). As distribuições de ferro e vanádio mostraram-se homogêneas na superfície analisada, indicando que não há relação direta entre estes elementos e a cor verde desta esmeralda. Estas características, em conjunto, indicam que o Cr é o principal agente cromóforo da esmeralda de Campos Verdes.

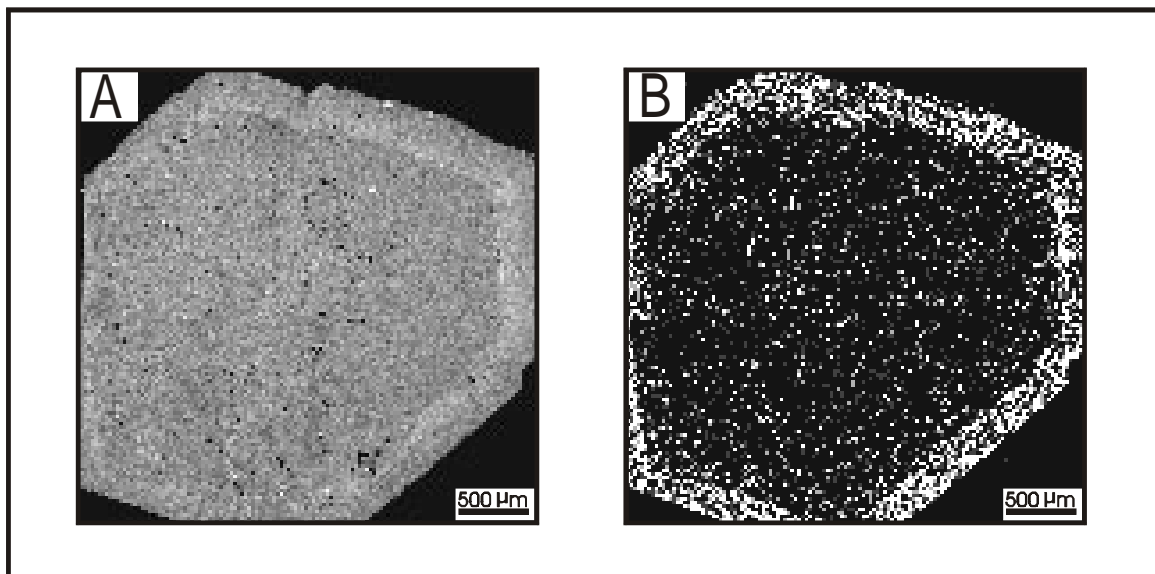


Figura 5 - Esmeralda de Campos Verdes. A) imagem BSE destacando a zonação basal nesta gema. A região mais clara corresponde à borda verde, enquanto a mais escura ao núcleo incolor. B) mapa químico obtido com sistema de análise EDS mostrando a distribuição do elemento Cr, representado por pontos brancos.

Ágata e Ametista do Rio Grande do Sul

No Estado do Rio Grande do Sul, há várias ocorrências de ágata e ametista preenchendo geodos nos derrames basálticos da Formação Serra Geral (Jurássico-Cretáceo) da Bacia do Paraná (Gomes, 1996; Scopel, 1997; Juchem, 1999). Apesar do grande número de ocorrências, a principal área de exploração de ametista situa-se na região denominada de Alto Uruguai, enquanto a ágata é principalmente extraída no município de Salto do Jacuí (Fig. 1).

Inclusões na ametista

Na região do Alto Uruguai geodos métricos a decimétricos são extraídos do basalto inalterado em galerias horizontais subterrâneas. Os geodos estão parcialmente preenchidos por uma camada, milimétrica a centimétrica, de calcedônia maciça,

por vezes bandada. Esta camada é sucedida por pacotes centimétricos de quartzo macrocristalino, incolor a leitoso, que grada para ametista. Calcita, gipsita (selenita) e barita podem ocorrer como minerais tardios.

Segundo Juchem (1999) e Juchem *et al.* (2002), a goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$) é a principal inclusão na ametista desta região, podendo ocorrer também calcita e agregados globulares de calcedônia. A goethita ocorre principalmente, como cristais aciculares a fibrosos, em agregados radiados, marcando zonação de crescimento. Os cristais têm dimensões microscópicas a milimétricas, permitindo sua observação, por vezes, à vista desarmada (Fig. 6A). A indicação de inclusões de cacoxenita ($\text{Fe}_4(\text{PO}_4)(\text{OH})_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) na ametista de Artigas, Uruguai (Bossi & Caggiano, 1974) e o fato de algumas inclusões aciculares exibirem, às vezes, cor

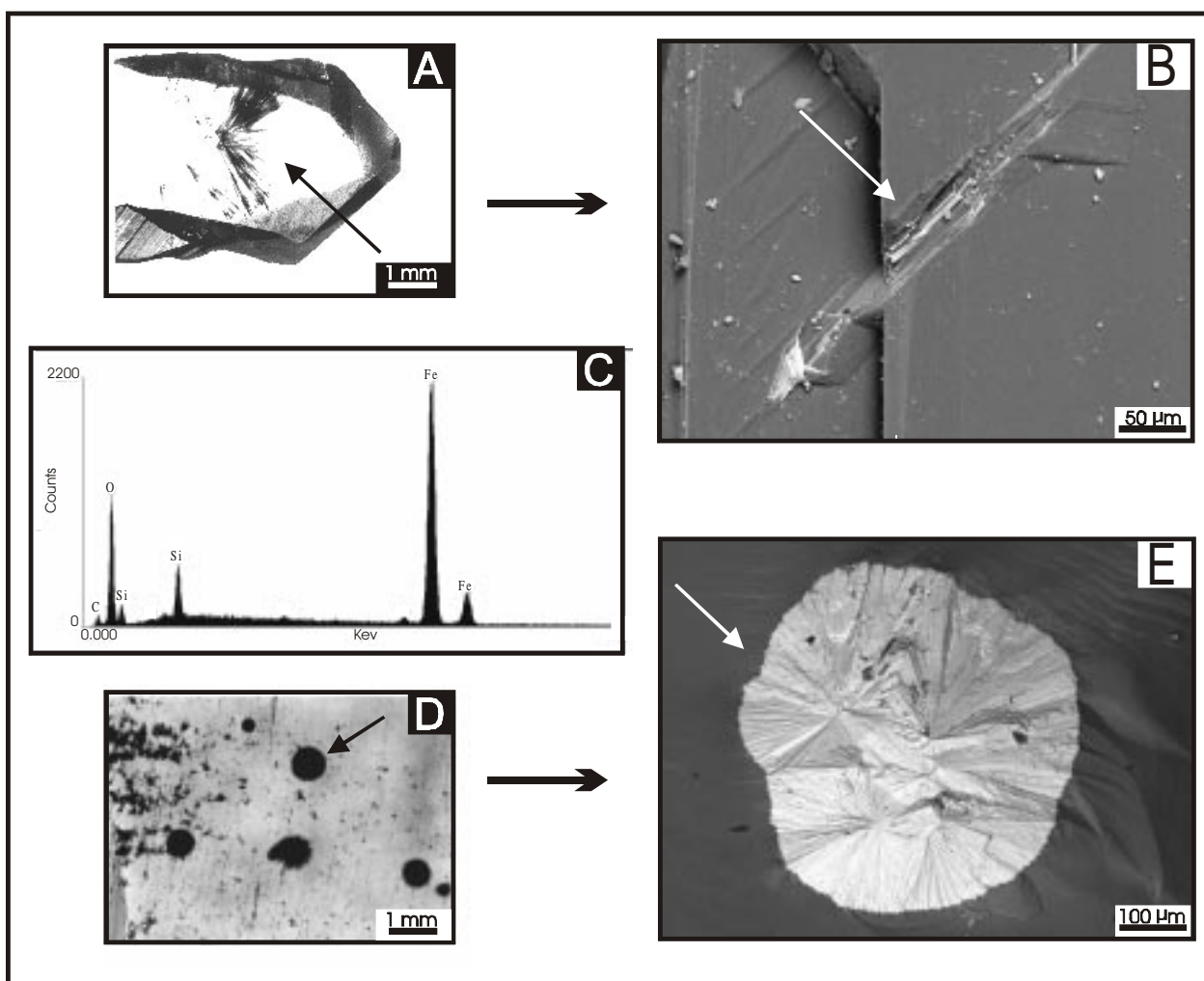


Figura 6 - Ametista do Rio Grande do Sul. A) fotografia de lupa mostrando inclusões aciculares (seta) na ametista do Alto Uruguai. B) imagem BSE de uma inclusão de goethita (seta) na ametista do Alto Uruguai. C) espectro de EDS da inclusão de goethita, o Si quantificado é proveniente da contaminação da análise por quartzo da ametista hospedeira. D) fotografia de lupa mostrando inclusões esferulíticas de goethita (seta) na ametista do Alto Uruguai. E) imagem BSE das inclusões de esferulíticas de goethita (seta) na ametista de Santa do Livramento.

amarela, lembrando rutilo (TiO_2), levaram a pesquisar a presença destes dois minerais como possíveis inclusões na ametista do Alto Uruguai. O hidrogênio dos minerais não é detectado por EDS, devido a seu baixo Z. Por isso, a identificação precisa da goethita requer a combinação de outras técnicas analíticas. Com auxílio do MEV foram obtidas imagens eletrônicas destas inclusões (Fig. 6B), cujos espectros de EDS apontam somente a presença de Fe como constituinte (Fig. 6C), o que somado às características dos cristais ao microscópio metalográfico, possibilitou determinar que o mineral investigado é goethita (Juchem, 1999).

Nos cristais de ametista da região do Alto Uruguai, bem como nas gemas provenientes de Santana do Livramento e Campos Borges (Fig. 1), foram observadas inclusões de minúsculas esferas, visualizadas somente com equipamento óptico (Fig. 6D). Quando observadas em grande aumento ou ao MEV (Fig. 6E), verifica-se que estas esferas são constituídas de agregados esferulíticos de cristais aciculares a fibrosos. As características determinadas por MEV/EDS e ao microscópio metalográfico confirmaram que estes agregados são constituídos de cristais de goethita.

Minerais de manganês em geodos de ágata e quartzo

Na região do município de Salto do Jacuí, geodos centimétricos preenchidos por calcedônia maciça ou bandada, são extraídos de um basalto andesítico intemperizado, em lavras a céu aberto. Segundo Heemann (1997), os geodos também são preenchidos, por vezes, por cristais de quartzo hialino, ametista e citrino, além de calcita criptocrystalina, zeolitas e minerais opacos.

Alguns geodos centimétricos dessa região contêm agregados de cristais aciculares, milimétricos, de cor preta e brilho metálico, crescidos sobre as fases silicosas (Fig. 7A). Dados de MEV combinados com espectros de EDS destes cristais, sugerem tratar-se de duas espécies de minerais de manganês. Uma é caracterizada por cristais aciculares alongados, que apresenta picos de Mn no espectro de EDS (Fig. 7B). Considerando que os picos de Si observados na figura 7B devem representar contaminação das análises pelo quartzo que recobre o geodo, e após análises complementares ao microscópio metalográfico, verificou-se que essa fase mineral corresponde a pirolusita (MnO_2).

A outra espécie mineral ocorre como tufo de cristais fibro-radiados crescidos principalmente

sobre os cristais de pirolusita, correspondendo a uma fase mais tardia (Fig. 7A). Dados de EDS mostram que esta espécie mineral é caracterizada por Mn e Ba (Fig. 7C), sendo o Si presente neste espectro também devido à contaminação pelo quartzo que recobre o geodo. O hábito deste mineral, o tipo de agregado e a composição química levam a supor que se trata de hollandita ($\text{MnBaMn}_6\text{O}_{14}$). O diminuto tamanho dos cristais e a pequena quantidade de amostra impediram análises complementares, porém este mineral apresenta semelhanças texturais com as inclusões de hollandita em quartzo descritas por Fritsch (2001).

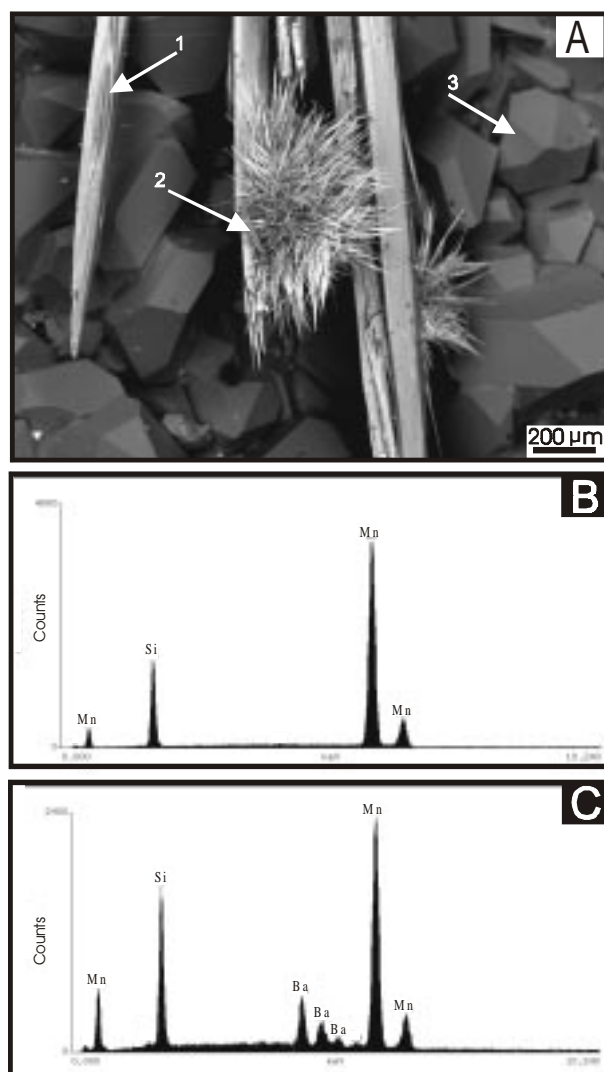


Figura 7 - Geodos de quartzo e ágata do Rio Grande do Sul. A) imagem BSE de MEV mostrando cristais aciculares de pirolusita (1), agregados de hollandita (2) e cristais de quartzo ao fundo (3). B) espectro de EDS mostrando picos de Mn no mineral acicular (1). C) espectro de EDS de hollandita fibro-radiada (2) mostrada em (a). Nos espectros de EDS os picos de Si correspondem à contaminação da análise pelo quartzo hospedeiro.

Coríndon

O coríndon, com suas importantes variedades gemológicas, rubi e safira, é ainda pouco conhecido no Brasil, o que torna a sua caracterização e o conhecimento de sua gênese importantes no cenário gemológico brasileiro. Dois estados se destacam em relação à presença dessas gemas: Santa Catarina, com as ocorrências de Barra Velha, e Minas Gerais com as ocorrências de Indaiá, Caputira e Campo Belo, entre outras (Fig. 1).

Coríndon de Santa Catarina

Cristais de coríndon, nas variedades rubi e safira, ocorrem em depósitos sedimentares inconsolidados, ao longo da bacia de drenagem do Rio Itapocu e afluentes, próximo à cidade de Barra Velha (SC). São depósitos colúvio-aluvionares formados por fluxos gravitacionais de encosta, descontínuos e pouco espessos, mas com grande distribuição geográfica. Estão associados ao Complexo Granulítico de Santa Catarina e são constituídos de fragmentos de quartzo leitoso, quartzito e fragmentos líticos quartzo-feldspáticos, distribuídos em uma matriz areno-argilosa (Chodur *et al.*, 1993; Chodur, 1997).

As inclusões cristalinas identificadas no coríndon estudado foram biotita, clorita, zircão, rutilo, monazita, coríndon, pirita e óxidos de ferro (Chodur, 1997). A maioria destas inclusões pode ser identificada por microscopia óptica, tendo sido utilizado o MEV como uma importante técnica de análise complementar. Já na identificação da monazita, o MEV e EDS foram técnicas que forneceram dados diagnósticos, uma vez que ao microscópio petrográfico os cristais são equidimensionais, de cor castanha, lembrando granada (Fig. 8A). A figura 8B mostra a imagem BSE de um destes cristais e o espectro de EDS correspondente (Fig. 8C), cujos picos de O, P, Th, Ca, La, Ce e Nd demonstram tratar-se de um fosfato complexo de terras raras, pertencente ao grupo da monazita.

Inclusões de rutilo sob a forma de agulhas, dispostas em arranjo trigonal perpendicular ao eixo cristalográfico “c” são comuns em coríndon de jazidas de outros continentes. Esta característica confere aos cristais o efeito óptico de asterismo, o que valoriza muito a pedra lapidada (Webster, 1983; Schmetzer, 1986). No coríndon de Barra Velha, inclusões de rutilo foram observadas apenas como cristais isolados em todas as amostras analisadas.

Embora seja comum a presença de finíssimas agulhas microscópicas em arranjos trigonais (Fig. 8D), observações ao microscópio petrográfico e microscópio metalográfico, assim como em microsonda eletrônica, não identificaram a presença de rutilo. Somente após a análise ao MEV, constatou-se que as “agulhas” são canais ocos (Fig. 8E), indicando que provavelmente haviam inclusões de rutilo, que foram dissolvidas por um processo posterior (Chodur, 1997). Por causa desta característica, o asterismo nos cristais de coríndon estudados é pouco definido e de difícil visualização.

Observações ao microscópio petrográfico mostram que os planos de geminação romboédrica do coríndon estudado estão preenchidos por um material muito fino (Fig. 8F). A integração das imagens de MEV com dados de EDS indica que este material é formado por diásporo (Fig. 8G). Estas inclusões de diásporo são responsáveis pelo efeito seda, prateado ou dourado, bastante comum nos cristais de coríndon estudados (Chodur, 1997).

Coríndon de Minas Gerais

Amostras de rubi e safira azul, das ocorrências de Indaiá, Palmeiras e Caputira, e de safira azul, proveniente de Campo Belo foram analisadas neste estudo.

As ocorrências de coríndon de Indaiá, Palmeiras e Caputira ocorrem em depósitos secundários alojados em terrenos metamórficos de alto grau, nos Complexos Juiz de Fora e Mantiqueira (Liccardo *et al.*, 2001). Segundo estes autores, são depósitos formados por fluxos torrenciais em vales encaixados, com mecanismo de concentração por armadilha de relevo. A presença de um polimorfo de Al_2SiO_5 , provavelmente silimanita ou cianita como inclusão sólida no coríndon de Indaiá (Fig. 9A e 9B), é a principal evidência para a origem metamórfica desta gema (Liccardo & Jordt-Evangelista, 2000). A presença de inclusões arredondadas de zircão é comum em cristais de coríndon destas localidades, como ilustrado pela ocorrência de Palmeiras (Fig. 9C). Em Caputira foram identificadas ainda, inclusões arredondadas de rutilo. Esse aspecto pode ser considerado diagnóstico na identificação da proveniência dessa gema, pois normalmente o rutilo se apresenta na forma de agulhas em coríndon de outras localidades. A quantidade elevada combinada ao tamanho dessas inclusões é um possível fator limitante para tratamento térmico dessa gema.

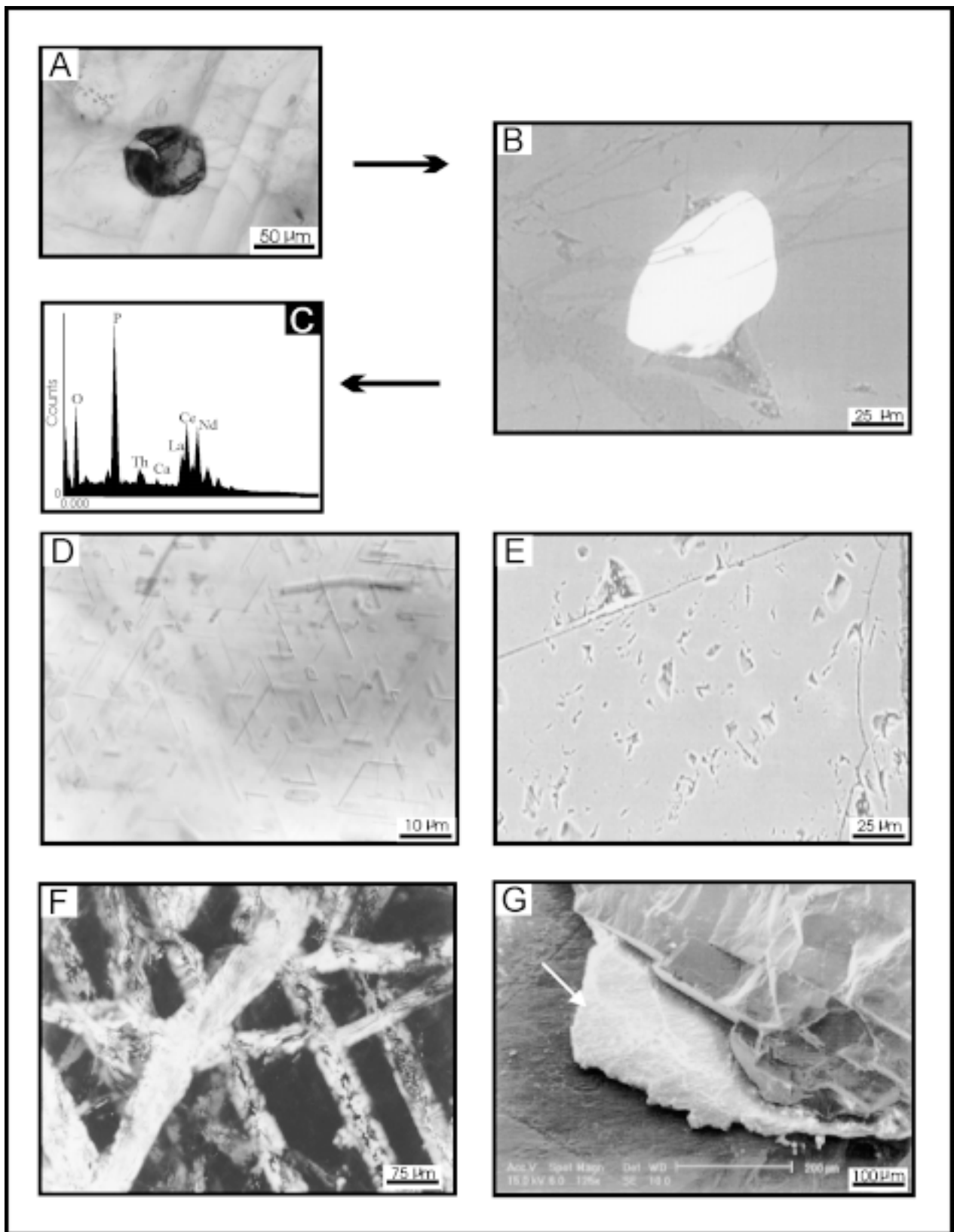


Figura 8 - Coríndon de Santa Catarina. A) fotomicrografia de monazita inclusa no coríndon de Barra Velha. B) imagem BSE da inclusão de monazita. C) espectro de EDS da inclusão de monazita. D) fotomicrografia de feições aciculares observadas no coríndon catarinense. E) imagem BSE das estruturas apresentadas em (D). F) fotomicrografia mostrando fraturas preenchidas com diásporo. G) detalhe de uma fratura preenchida com diásporo (seta) mostrada em (F) obtida por BSE.

Em Campo Belo, região sudoeste de Minas Gerais, o coríndon azulado também é encontrado em aluviões e solos, sendo as litologias encaixantes, metamórficas de médio a alto grau, com presença de intrusões ultramáficas e granitóides na região (Liccardo & Jordt-Evangelista, 2001). Cristais de zircão, por vezes arredondados, foram identificados por MEV/EDS, sendo uma inclusão comum desta gema (Fig. 9D).

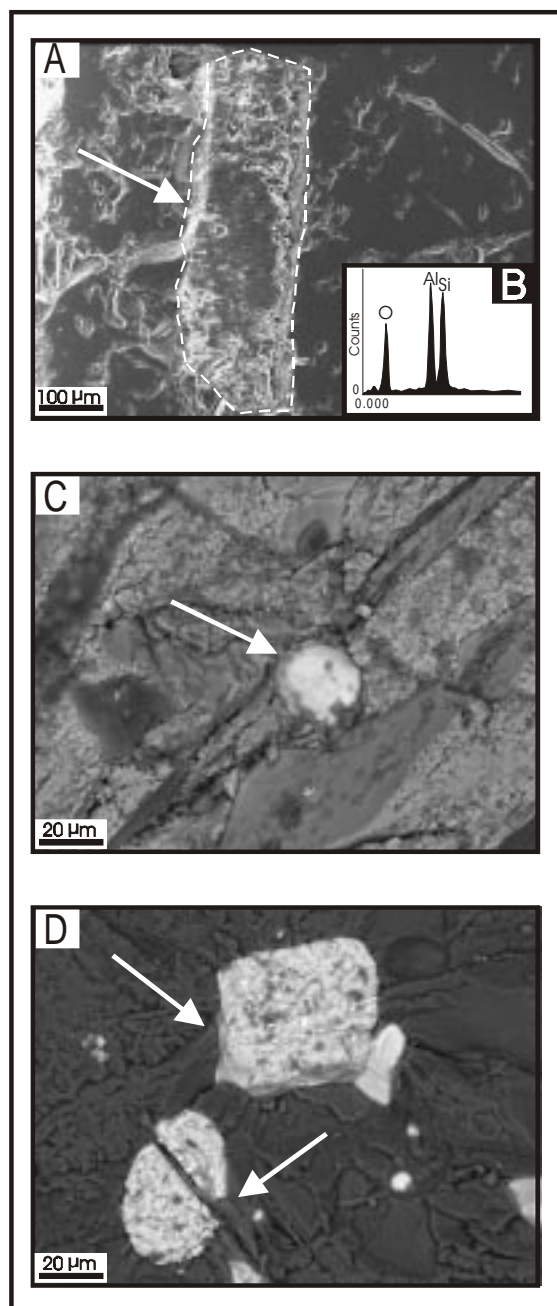


Figura 9 - Coríndon de Minas Gerais. A) imagem SE de silimanita (seta) incluída no coríndon de Indaiá. B) espectro de EDS da inclusão de silimanita mostrada em (A). C) inclusões de zircão arredondado (seta) no coríndon de Palmeiras. D) inclusões de zircão (seta) no coríndon de Campo Belo.

CONCLUSÕES

A utilização das imagens eletrônicas de MEV, associadas a dados químicos semi-quantitativos de EDS, possibilitam o aprimoramento de estudos gemológicos, principalmente na caracterização de inclusões nos minerais-gema. A magnificação obtida com as imagens eletrônicas de varredura, proporciona uma observação detalhada da morfologia das inclusões, enquanto as análises de EDS fornecem uma estimativa composicional, conferindo uma precisão que não era possível através de outras técnicas tradicionais. Nos exemplos citados neste trabalho, apesar da utilização de microscopia óptica (microscópio petrográfico, metalográfico e gemológico), a correta identificação de algumas inclusões sólidas só foi possível com o emprego do MEV/EDS. Como toda técnica analítica, o MEV/EDS apresenta suas limitações, como na identificação de polimorfos (*e.g.* silimanita e cianita, citados no texto), uma vez que a análise química é semi-quantitativa. Além disso, elementos com baixo Z (< 4) não são identificados pelo detector EDS, o que pode dificultar a identificação de determinadas fases minerais. Como uma vantagem adicional, pode-se citar a facilidade na seleção e preparação das amostras, uma vez que é possível utilizar-se desde fragmentos de amostras brutas não polidas, até lâminas delgadas e inclusive amostras lapidadas se for necessário. Como é um método não destrutivo, as amostras podem ser arquivadas para estudos posteriores ou direcionadas para outras análises complementares. A facilidade de preparação das amostras para análise e a rapidez na aquisição de dados, confere ainda um baixo custo a este método de análise.

Estas técnicas também fornecem informações sobre os efeitos ópticos e agentes cromóforos em gemas.

Agradecimentos - Os autores agradecem a Miriam Souza Santos e a Msc. Eng. Francis Farret Darsie, operadoras do MEV, no Centro de Microscopia Eletrônica (UFRGS), bem como a coordenação e funcionários do Centro de Microscopia Eletrônica (UFPR). Da mesma forma, os autores estendem seus agradecimentos à Prof.ª Dr.ª Ruth Hinrichs, pela revisão e sugestões ao texto sobre os princípios do MEV. A primeira autora também agradece a CAPES/IG/UFRGS pela bolsa de mestrado, assim como a última autora agradece a PROPESQ/UFRGS pela bolsa de Iniciação Científica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Acauan, R. B.; Pulz, G. M.; Brum, T. M. M.; Juchem, P. L. & Fischer, A. 2001. Inclusões sólidas e fluidas nas esmeraldas de Campos verdes, Estado de Goiás, Brasil Central. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 8., 2001, Anais..., Curitiba, PR. Curitiba, CBG. 1CD-ROM
- Anuário Mineral Brasileiro**, 1998. Brasília, DNPM, v.27, 404p.
- Bank, H. & Petsh, E. 1982. Über ein neues Vorkommen von Smaragd bei Santa Teresinha, Goyaz, Brasilien. **Zeitschrift der Deutschen Gemmologischen Gesellschaft**, **31** (1/2): 89-90.
- Barros, J. G. C. & Kinnaird, J. A. 1987. Inclusões fluidas em esmeraldas e berilos verdes do Estado de Goiás. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA PARA O PROGRESSO DA CIÊNCIA, 32., Brasília, DF. **Anais...**, Brasília, SBPC, p. 643.
- Biondi, J. C. 1990. Depósitos de esmeralda de Santa Teresinha (GO). **Revista Brasileira de Geociências**, **20** (1-4): 7-24.
- Borelli, A. 1986. Osservazioni sulle inclusioni solide degli smeraldi de Santa Teresinha de Goiás (Brasile). **La Gemologia**, **11** (3): 6-10.
- Bossi, J. & Caggiano, W. 1974. Contribucion a la geologia de los yacimientos de ametista del departamento de Artigas (Uruguai). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 28., 1974, Porto Alegre, RS. **Anais...** Porto Alegre, SBG. p. 301-317
- Cassedane, J. P. & Sauer, D. A. 1984. The Santa Teresinha de Goiás emerald deposit. **Gems & Gemology**, **20**: 9-14
- César-Mendes, J. & Svisero, D. P. 1988. As inclusões cristalinas e fluidas da esmeralda de Santa Teresinha de Goiás e seu significado geológico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 35., 1988, Belém, PA. **Anais...**, Belém, SBG. v.1, p. 398-412.
- Chodur, N. L.; Giannini, P. C. F.; Kogut, J. S. & Bartosiewicz, A. 1993. Sedimentologia dos depósitos rudáceos com coríndon em aluviões quaternários da bacia de drenagem do Rio Itapocu, SC: considerações preliminares. In: SIMPÓSIO SUL-BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 6., 1993, Curitiba, PR. **Boletim de Resumos e Programas...** Curitiba, SBG. p. 93.
- Chodur, N. L. 1997. **Mineralogia e Geologia dos depósitos de coríndon da região de Barra Velha, Santa Catarina**. São Paulo, 210p. Tese de Doutorado em Geociências, Instituto de Geociências/Universidade de São Paulo.
- Chodur, N.L. & Liccardo, A. 2001. Coríndon em terrenos granulíticos nos estados de Santa Catarina (Barra Velha) e Minas Gerais (Indaial), Brasil. **Boletim Paranaense de Geociências**, **48**: 35-41.
- D'el-Rey Silva, L. J. H. & Giuliani, G. 1988. Controle estrutural da jazida de esmeraldas de Santa Teresinha de Goiás: Implicações na gênese, tectônica regional e no planejamento da lavra. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 35, 1988, Belém, PA. **Anais...**, Belém, SBG. v.1, p. 413-427.
- Duarte, L.; Pulz, G. M.; Acauan, R. B.; Brum, T. M. M. & Juchem, P. L. 2001. Inclusões sólidas e fluidas da esmeralda de Campos Verdes, Estado de Goiás, Brasil Central: dados de microscopia eletrônica de varredura e de luz transmitida. In: CONGRESSO LATINOAMERICANO, 11 de CONGRESSO URUGUAIO DE GEOLOGIA, 3. 2001. **Actas...**, Montevideu, Sociedad Uruguai de Geologia - DINAMIGE. 1CD-ROM.
- Fischer, A., Brum, T. M. M., Pulz, G. M., Juchem, P. L. & Barboza, E. S. 2000. Caracterização Gemológica das inclusões da esmeralda de Pirenópolis (Estado de Goiás, Brasil Central). In: CONGRESSO DE MINERALOGIA Y METALOGENIA, 2000, La Plata. **Publicación...**, La Plata, 6, p.137-142.
- Fritsch, E. 2001. Spider quartz. **Gems & Gemology**, **37**: 238.
- Giuliani, G.; Cheilietz, A.; Zimmermann, J. L.; Ribeiro Althoff, A. M.; France Lanord, C & Feraud, G. 1997. Les gisements d'émeraude du Brésil: genèse et typologie. **Chronique de la Recherche Minière**, **526**: 17 - 61.
- Gomes, M. E. B. 1996. **Mecanismos de resfriamento, estruturação e processos pós-magmáticos em basaltos da Bacia do Paraná - região de Frederico Westphalen (RS) - Brasil**. Porto Alegre. 264p. Tese de Doutorado em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Hänni, H. A. & Kerez, C. J. 1983. Neues von Smaragd vorkommen von Santa Teresinha de Goiás, Brasilien. **Zeitschrift der Deutschen Gemmologischen Gesellschaft**, **32** (1): 50-58.
- Heemann, R. 1997. **Geologia, controles e guias prospectivos dos depósitos de ágata na região do Salto do Jacuí (RS)**. Porto Alegre, 107p. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Minas, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Juchem, P. L. 1999. **Mineralogia, geologia e gênese dos depósitos de ametista da região do Alto Uruguai, Rio Grande do Sul**. São Paulo, 225p. Tese de Doutorado em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- Juchem, P. L.; Brum, T. M. M.; Fischer, A. C. & Svisero, D. P. 2002. The amethyst from Alto Uruguai Mining District - Parana Basin, Brazil: mineralogical and chemical signature. In: GENERAL MEETING OF THE INTERNATIONAL MINERALOGICAL ASSOCIATION, 18, 2002, Edinburgh. **Programme with Abstracts...** Edinburg, IMA. p. 146.
- Laurs, B. M. & Dillers, J. H. 1996. Emerald mineralization and metassomatism of amfhibolite, Khaltaro granitic pegmatite-hydrothermal vein system, Haramash Mountains, Northern Pakistan. **The Canadian Mineralogist**, **34**: 1253-1286.
- Lind, T.; Henn, U. & Bank, H. 1986. Smaragde von Santa Teresinha de Goiás, Brasilien, mit relativ hoher Lichtbrechung. **Zeitschrift der Deutschen Gemmologischen Gesellschaft**, **35**: 186-187.
- Liccardo, A. & Jordt-Evangelista, H. 2000. Ocorrências de coríndon na porção leste de Minas Gerais. **Geonomos**, **8** (1): 39-45.
- Liccardo, A. & Jordt-Evangelista, H. 2001. Coríndon. In: Castaneda, C.; Addad, J.; Liccardo, A.(eds.) **Gemas de Minas Gerais**, Belo Horizonte, SBG. p. 234-259.
- Liccardo A.; Addad J. E.; Chodur, N. L.; Jordt-Evangelista, H. & César-Mendes, J. 2001. Tipologia dos depósitos de coríndon em Minas Gerais, Brasil. In: CONGRESSO LATINOAMERICANO, 11 de CONGRESSO URUGUAIO DE GEOLOGIA, 3. 2001. **Actas ...**, Montevideu, Sociedad Uruguai de Geologia - DINAMIGE. 1CD-ROM.
- Nassau, K 1983. **The Physics and Chemistry of Color. The Fifteen Causes of Color**. New York, John Wiley & Sons. 454 p.
- Pulz, G. M.; D'el-Rey, L. J. H.; Barros Neto, L. S.; Brum, T. M. M.; Juchem, P. L.; Santos, C. A.; Pereira, V. P. & Silva, J. J. 1998. The chemical signature of emeralds from Campos Verdes - Santa Teresinha Mining District, Goiás, Brazil. **The Journal of Gemology**, **26** (4): 252-261.
- Reed, S. J. B. 1996. **Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology**, New York, Cambridge University Press. 201 p.
- Ribeiro-Althoff, A. M.; Cheilietz, A.; Giuliani, G.; Féraud, G.; Zimmermann, J. L.; Barbosa Camacho, G. & Robert, P. 1996. Datações K-Ar e ⁴⁰Ar/³⁹Ar de mineralizações de esmeralda do Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 39., 1996, Salvador, BA. **Anais...**, Salvador, SBG. p. 324-328.
- Schmetzer, K. 1986. **Natürliche und Synthetische Rubine - Eigenschaften und Bestimmung**. Stuttgart, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung. 131 p.
- Schwarz, D. 1987. **Esmeraldas - Inclusões em Gemas**. Ouro Preto, Imprensa Universitária. 439 p.
- Scopel, R. M. 1997. **Estudo dos derrames basálticos portadores de ametista da região de Ametista do Sul, RS - Brasil. Alteração pós-magmática**. Porto Alegre. 219 p. Tese de Doutorado em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Svisero, D. P. & Franco, R. R. 1991. A província gemológica brasileira. In: Schobbenhaus, C; Queiroz, E. T.; Coelho, C. E. S. (eds). **Principais depósitos minerais do Brasil 4 - Gemas e Rochas Ornamentais (parte A)**. Brasília, DNPM. p. 9-16.
- Webster, R. 1983. **Gems**. London. Butterworth & Co (Publishers) Ltd. 4 ed. 1006 p.

