

# *Pesquisas em Geociências*

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

---

## **Revisão Sobre a Geoquímica do Berílio nos Materiais Naturais**

*Gênova Maria Pulz, Maria do Carmo Lima e Cunha, Milton Laquintinie Formoso*  
*Pesquisas em Geociências, 25 (2): 29-40, set./dez., 1998.*

Versão online disponível em:

<http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/article/view/21162>

---

Publicado por

## **Instituto de Geociências**

---



## **Portal de Periódicos**

# **UFRGS**

UNIVERSIDADE FEDERAL  
DO RIO GRANDE DO SUL

---

### **Informações Adicionais**

**Email:** [pesquisas@ufrgs.br](mailto: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., 1998.

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

## Revisão Sobre a Geoquímica do Berílio nos Materiais Naturais

GÊNNOVA MARIA PULZ; MARIA DO CARMO LIMA E CUNHA & MILTON L. LAQUINTINIE FORMOSO

Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica -CPGq-, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, Caixa Postal 15001- CEP 91509-900, Porto Alegre, RS, Brasil.

(Recebido em 05/98. Aceito para publicação em 10/98)

**Abstract** - During the middle of 60's decade an intense investigation about of the beryllium geochemistry was developed, particularly by soviet researchers. After this period only rare studies were carry out. Currently, the economic value combined the possible danger that this element represents to environment have got a research toward a critical review of the geochemistry of this element. The purpose of this article is assemble the dispersed data relative to a beryllium behaviour in geologic materials and evaluate its distribution in rocks, soil, water and plants. In addition, this paper comprises the chemistry, mineralogy and occurrence of beryllium in igneous, sedimentary and metamorphic rocks. As it is very important the speciations of Be in endogenous and exogenous processes are described. Some topics on possible impact in the environment and the importance of its biogeochemistry are emphasized. Also some analytical methods for Be are discussed.

**Key words:** beryllium geochemistry, beryl, lithogeochemistry, biogeochemistry.

### INTRODUÇÃO

Apesar do valor econômico do berílio, o conhecimento dos fatores que controlam sua distribuição na natureza é ainda pouco investigado. Neste sentido, uma revisão dos dados existentes pode ser vista como uma contribuição à sua reconhecida importância geoquímica como elemento farejador de ocorrências minerais, indicador petrológico, sua aplicabilidade industrial e sua significância como agente poluidor.

A proposta desta síntese é reunir informações dispersas na literatura especializada sobre a geoquímica do berílio nos minerais, rochas, solos e plantas. Nos processos de alteração hidrotermal o comportamento desse elemento é abordado sob o ponto de vista de sua mobilidade, durante a interação fluido/rocha, e nos processos de alteração intempérica é abordado sob a óptica do intercâmbio planta/solo.

No passado, o aproveitamento do berílio limitava-se ao uso de seus minerais, naturais ou sintéticos, com características de gemas, pela joalheria. Atualmente, o minério de berílio é considerado atômico, junto com os compostos de lítio, cádmio e tório. Com o advento da engenharia nuclear, o metal berílio passou a despertar interesse por suas propriedades de retardador de nêutrons e de refletor para o núcleo de reatores. Suas características físicas (dureza, densidade, elasticidade, resistência à corrosão, transparência em relação às radiações, etc.) possibilitam sua aplicação em diferentes ramos industriais. Por exemplo, este metal é usado em ligas de Cu, Ni e/ou

Al, destacando-se as de Cu-Be, que são empregadas em molas de grande resistência. O berílio também é aproveitado na forma de óxido para a fabricação de cadinhos refratários e porcelanas especiais. As possibilidades de emprego deste elemento são inúmeras e crescem à medida que a tecnologia avança, como exemplifica sua utilização em *microchips* de computadores e em janelas de tubos de raios X.

Nos últimos anos, o Brasil tem se tornado um dos mais importantes exportadores de minério bruto de berílio. Por exemplo, em 1995, o país produziu 30 toneladas de minério deste elemento, ocupando a terceira posição no *rank* mundial dos produtores de berílio (USGS, 1997).

### CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DO BERÍLIO

O berílio é um elemento do Grupo IIA, de número atômico 4, com um raio muito pequeno (0,35 Å) e considerado um metal leve por sua baixa densidade (1,83 g/cm<sup>3</sup>). Pode ocorrer na natureza em quatro formas isotópicas: 7, 8, 9 e 10, das quais somente o <sup>9</sup>Be é estável e abundante. Os isótopos estáveis são produtos de ação de raios cósmicos sobre átomos de carbono, oxigênio e nitrogênio na troposfera superior.

Este elemento apresenta dois potenciais de ionização muito altos, tendendo a ligações com apreciável caráter covalente. Mesmo com o flúor, o elemento mais eletronegativo conhecido, a ligação tem 79% de caráter covalente (Pauling, 1960).

Sob o ponto de vista geoquímico, o berílio é classificado como um elemento litófilo e refratário. De presença rara na natureza, não ultrapassa 0,027 ppm nos condritos carbonosos CI (Wasson & Kallemeyn, 1988). De acordo com Taylor & McLennan (1985), o teor médio de Be na crosta continental é de 1,5 ppm. Estes autores estimaram a proporção de Be nas porções inferiores da crosta continental em torno de 1 ppm, enquanto na porção superior pode atingir até 3 ppm. (Tab.1)

O raio pequeno e a carência de orbitais *d* (hibridização octaédrica), conduzem o berílio à coordenação tetraédrica. Por isso, seus minerais são de dureza elevada e apresentam alto ponto de fusão (ligações fortes e curtas). Ademais, o raio pequeno dificulta sua entrada na estrutura dos minerais, substituindo os íons dominantes.

### MINERAIS NATURAIS DE BERÍLIO

O berílio forma mais de 50 minerais naturais (Fleischer, 1980), embora seja um elemento pouco abundante na crosta terrestre. Estes minerais estão presentes como acessórios, principalmente em rochas ígneas félsicas diferenciadas e seus produtos de alteração metassomática. Os minerais deste elemento aparecem sob a forma de silicatos e, subordinadamente, como óxidos, aluminatos, boratos, antimonatos, fosfatos e carbonatos (Beus, 1956). Dos minerais de berílio, os mais comuns e, portanto, mais importantes petrológica e economicamente, são aqueles que podem ser projetados no sistema  $\text{BeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  (BASH) como ilustrado na figura 1.

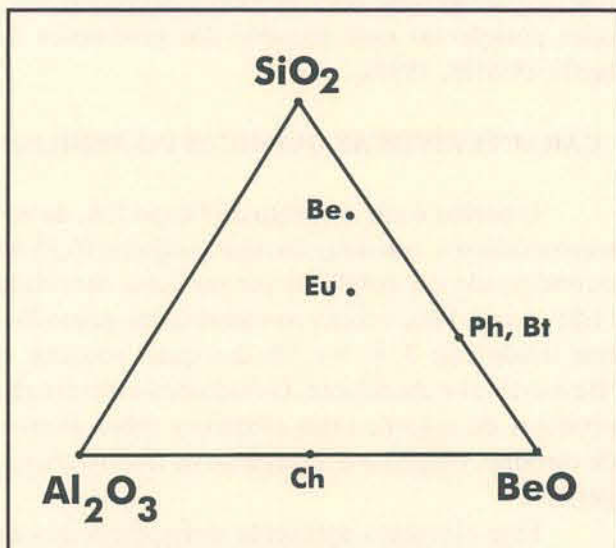


Figura 1 - Minerais no sistema  $\text{BeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  projetados a partir da  $\text{H}_2\text{O}$ . Abreviações: Bt= bertrandita ( $\text{Be}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$ ); Be= berilo ( $\text{Be}_3\text{Si}_2\text{Al}_6\text{O}_{18}$ ); Ch= crisoberilo ( $\text{BeAl}_2\text{O}_4$ ); Eu= euclásio ( $\text{BeAlSiO}_4(\text{OH})$ ); Ph= fenacita ( $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ ).

### a) Grupo do Berilo

Dentre os minerais do sistema BASH, predominam os ciclossilicatos, que constituem o grupo do berilo. Neste grupo, são conhecidas quatro variedades minerais de valor gemológico, incluindo a *esmeralda*, caracterizada por sua tonalidade verde-intensa; o *heliodoro*, tipificado por sua cor amarela ouro; a *água-marinha*, distinguida por seu matiz azul-oceano e a *vorobyevita* (ou *morganita*) que apresenta uma tonalidade rosa pálida.

A estrutura do berilo é hexagonal, constituída por seis anéis tetraédricos de  $\text{SiO}_4$ , paralelos ao eixo cristalográfico *c*, ligados a tetraedros de  $\text{BeO}_4$  e octaedros de  $\text{AlO}_6$ . O empilhamento dos anéis de  $\text{SiO}_4$  forma canalículos com diâmetros da ordem de 2,8 a 5,1 Å. Estes canalículos são abertos e podem ser preenchidos por cátions ou ânions capturados do fluido hidrotermal durante a cristalização do mineral (Aines & Rossman, 1984).

### b) Composição dos Minerais do Grupo do Berilo

O berilo é um alumino-silicato de  $\text{Be}^{2+}$ , cuja fórmula ideal corresponde a  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ . Estes minerais exibem variações composicionais, decorrente da introdução ou substituição de elementos na sua estrutura. A tabela 2 resume as possibilidades de substituição considerando a valência e o raio iônico dos elementos.

Em termos ideais, o berilo puro é constituído por 67,07% de  $\text{SiO}_2$ , 18,97% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 13,96% de  $\text{BeO}$ . Estas proporções raramente são observadas na natureza, pois a estrutura aberta destes minerais facilita a substituição de seus componentes principais e a introdução de cátions e ânions em seus canalículos (Aines & Rossman, 1984; Hawthorne & Cerný, 1977). Considerando as diferentes variedades naturais de berilo, verifica-se que a quantidade de  $\text{SiO}_2$  se situa entre 63,0 e 66,6%, enquanto a proporção de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  varia de 12,13 a 18,19% e a concentração de  $\text{BeO}$  oscila entre 10,29 e 14,28%.

Dentre os íons incorporados pelos minerais do grupo do berilo, o  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$  e o  $\text{Cs}^+$  (Cerný, 1972) são os mais comuns, perfazendo até 11% em peso de sua composição (Manier-Glavinaz *et al.*, 1989). O modo de incorporação desses elementos consiste na substituição do  $\text{Be}^{2+}$  pelo  $\text{Li}^+$ , concomitante à introdução do  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Cs}^+$  nos canalículos, a fim de compensar a deficiência de carga resultante da substituição (Belov, 1958).

O sódio tem sido detectado nas diversas variedades de berilo natural (Hall & Walsh, 1971; Hawthorne & Cerný, 1977) em proporções variando

de 0,10 a 2,63% Na<sub>2</sub>O (Bank, 1974; Barabanov, 1980). O lítio ocorre em menor proporção que o sódio, geralmente entre 0,003 e 1,33 % em peso de Li<sub>2</sub>O (Bakakin

Tabela 1 - Proporção de Be na crosta continental, nos condritos, nas rochas ígneas e metamórficas extraídos de (1) Beus, 1956; (2) Popolitov *et al.* 1967; (3) Wyman & Kerrich, 1989; (4) Rock, 1987; (5) Grundmann & Morteani, 1989; (6) Biondi, 1990; (7) McDonough & Sun, 1995; (8) Anders & Grevesse, 1989; (9) Palme, 1988; (10) Wasson & Kallemeyn, 1988; (11) Taylor & McLennan, 1985.

| ROCHAS ÍGNEAS                                 | Be (ppm)  |
|---|-----------|
| Ultrabásicas (1)                              | <0,2      |
| Básicas (1)                                   | 0,4       |
| Intermediárias (1)                            | 1,8       |
| Ácidas (1)                                    | 5         |
| Biotita granito (1)                           | 3         |
| Muscovita granito (1)                         | 9         |
| Granito a duas micas (1)                      | 9         |
| Alcalinas (1)                                 | 7         |
| Nefelina sienito2                             | 2,9       |
| Sienito2                                      | 1,4       |
| Pegmatitos sem evidências de albitização (1)  | 2-10      |
| Pegmatitos albitizados mas sem berilo (1)     | 10-25     |
| Pegmatitos contendo 0,01-0,1% de berilo(1)    | 15-57     |
| Pegmatitos contendo 0,2-0,5% de berilo (1)    | 100-250   |
| Lamprófios shoshoníticos (3)                  | 0,18-0,28 |
| Lamprófios cálcio-alcalinos (4)               | 7         |
| ROCHAS METAMÓRFICAS                           | Be (ppm)  |
| Antigorita serpentinito (5)                   | 1,9       |
| Talco xistos (5)                              | 0,1-0,5   |
| Talco-actinolita xisto (5)                    | 9,0-18,4  |
| Talco xisto não hidrotermalizados (6)         | <2        |
| Talco xisto hidrotermalizados (6)             | <2        |
| Anfibolito (5)                                | 0,8-4,9   |
| Biotita xisto(5)                              | 7,3-18,0  |
| Biotitito (hidrotermalizado) (6)              | <2        |
| Clorita xisto (5)                             | 2,8-5,1   |
| Muscovita xisto (5)                           | 10,7-71,9 |
| Muscovita xisto (hidrotermalizado) (6)        | <2        |
| Muscovita xisto (não hidrotermalizado) (6)    | <2        |
| Granada-mica xisto (5)                        | 2,2-5,9   |
| K-feldspato gnaiss (5)                        | 13,7-37,6 |
| Plagioclásio gnaiss (5)                       | 0,5-50,7  |
| Anfibólio gnaiss (5)                          | 2,6-14,6  |
| Granito-gnaiss (6)                            | 3         |
| Minério esmeraldífero (6)                     | 36-1260   |
| CONDRIOS                                      | Be (ppm)  |
| Condritos Carbonosos CI (7)                   | 0,025     |
| Condritos Carbonosos CI (8)                   | 0,025     |
| Condritos Carbonosos CI (9)                   | 0,025     |
| Condritos Carbonosos CI (10)                  | 0,027     |
| CROSTA CONTINENTAL                            | Be (ppm)  |
| Crosta continental superior (11)              | 3,0       |
| Crosta continental inferior (11)              | 1,0       |
| Concentração média na crosta continental (11) | 1,5       |

*et al.*, 1969; Barabanov, 1980). Em geral, a concentração de Na é maior que a de Li, e esta é maior que a de Cs, embora haja registros de berilo com até 6,68 % de Cs<sub>2</sub>O (Schaller *et al.*, 1962). A proporção de álcalis (Na, Li, Cs e K) no berilo foi adotada como critério de classificação deste mineral por Harthorne & Cerný (1977).

A presença de outros álcalis, tais como K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>, também é ocasionalmente registrada na literatura (Barabanov, 1980; Cerný & Simpson, 1977). Dúvidas permanecem quanto a sua concentração nos berilos, pois a raridade com que são detectados induz a questionar se os métodos analíticos empregados foram de baixa sensibilidade ou se houve contaminação por inclusões, tais como, filossilicatos ou carbonatos.

Dentre os álcalis com características de LILE - *Low Ionic Length Elements*, apenas o Rb tem sido comumente detectado. As concentrações deste são sempre inferiores às dos demais álcalis, situando-se na faixa compreendida entre 0,064 e 0,17% de Rb<sub>2</sub>O (Bakakin *et al.*, 1969).

Dos elementos com características de HFSE - *High Field Strength Elements*- foram detectados o P, Nb, Zr, Y e Ti em minerais do grupo do berilo, em proporções bem menores que os álcalis. Schrandt (1983) mostrou que a proporção de Zr, Y, La e Ti é da ordem de ppm.

Por outro lado, os elementos de transição, principalmente o Cr, Fe, V, Ni, Zn e/ou Sc, substituem o Al<sup>3+</sup> no sítio octaédrico do berilo. O cromo aparece desde quantidades traço até 1,54% de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no berilo verde (Schwarz, 1987).

Do mesmo modo que o cromo, o ferro apresenta um amplo intervalo de variação no berilo, abrangendo desde quantidades traço até 2,0% em peso. Sua introdução na estrutura do mineral é ainda hoje controvertida. A partir de dados de espectrografia de Mössbauer, Goldman *et al.* (1978) concluíram que o ferro tanto pode ocupar posições nos canalículos, como substituir o Al<sup>3+</sup>. Segundo Wood & Nassau (1968), o Fe<sup>2+</sup> é introduzido nos canalículos do berilo, enquanto o Fe<sup>3+</sup> substitui o Al<sup>3+</sup>.

Na bazzita, Be<sub>3</sub>(Sc,Al)<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>, o escândio substitui cerca de dois terços do alumínio. Há registros de berilo com concentrações de Sc, variando entre 10 - 1000 ppm (Neumann, 1961) a até 1,5% de Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ofstedal, 1943). Por exemplo, Frondel (1970) obteve 0,53% de Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no berilo proveniente do riolito de Thomas Range (EUA).

O vanádio foi detectado em concentrações de 0,04 e 0,06% em peso em variedades de berilo verde (Schrandt, 1983). Proporções inferiores a 0,4% em peso de MnO e o NiO foram determinadas nos mine-

rais do grupo do berilo. Do mesmo modo, o zinco ocorre em teores negligenciáveis, exceto quando as análises de berilo são contaminadas por inclusões de espinélio.

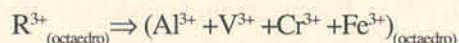
Além dos cátions supracitados, o berilo também pode incorporar pequenas quantidades de ânions. Os resultados de espectroscopia de infravermelho, neste mineral, têm mostrado a presença de espécies moleculares aquosas e carbônicas (Plyusina, 1964; Aurischio *et al.*, 1994; Wood & Nassau, 1967). Por exemplo, no berilo de Campos Verdes (Goiás), Pulz *et al.* (1997) determinaram, em ordem decrescente de abundância, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, além das vibrações produzidas pelos cátions da estrutura do mineral.

Em geral, nas diversas variedades de berilo, o conteúdo de água não ultrapassa 2,5 a 2,9%, isto é, 1 mol por fórmula unitária com 6 Si. Alguns autores sugerem que há uma relação entre a quantidade de H<sub>2</sub>O e o conteúdo de íons alcalinos, da ordem de 2:1 (Harthworne & Cerný, 1977). As moléculas de água foram classificadas por Wood & Nassau (1968), em tipo-I e tipo-II, quando o vetor de simetria da molécula de H<sub>2</sub>O dispõe-se, respectivamente, perpendicular ou paralelo ao eixo cristalográfico c. Nos espectrogramas de infravermelho dos minerais do grupo do berilo, a água do tipo-I é identificada pelas vibrações em 1542 cm<sup>-1</sup>, 3555 cm<sup>-1</sup> e 3694 cm<sup>-1</sup>, enquanto a água do tipo-II produz picos em 1628 cm<sup>-1</sup>, 3592 cm<sup>-1</sup> e 3655 cm<sup>-1</sup>. A água do tipo-I é encontrada em muitas amostras de berilo, incluindo aquelas isentas de álcalis, enquanto a água tipo-II está diretamente relacionada à presença de álcalis nos canalículos estruturais.

### c) Mecanismos de Substituição no Berilo

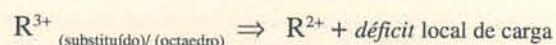
A tabela 2 resume as possibilidades de substituição nos minerais do grupo do berilo, em função da valência e do raio iônico dos elementos, destacando-se:

1- Substituições no Sítio Octaédrico (Al<sup>3+</sup>)- Uma característica comum a todas variedades de berilo consiste na correlação negativa entre o Al<sup>3+</sup> e os elementos de transição tri- ou divalentes. Os cátions trivalentes que habitualmente substituem o Al<sup>3+</sup> são o Cr<sup>3+</sup>, o V<sup>3+</sup> e o Fe<sup>3+</sup>, através de uma troca catiônica homovalente que pode ser expressa pela seguinte relação:



Os cátions divalentes, Mg<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup>, também apresentam uma correlação negativa com o Al<sup>3+</sup>, sugerindo relações de substituição heterovalentes. A deficiência de cargas resultante é

compensada pela introdução de álcalis nos canalículos estruturais do berilo. Este tipo de substituição pode ser expressa através da seguinte relação:



2. Substituições no Sítio Tetraédrico (Be<sup>2+</sup>)- Compreendem a substituição do Be<sup>2+</sup> por íons de metais de transição divalentes ou por Li<sup>+</sup>, acompanhados da introdução de íons de outros álcalis nos canalículos para suprir a deficiência de cargas.

3. Canalículos Estruturais- O diâmetro relativamente grande dos canalículos estruturais nos minerais do grupo do berilo possibilita a introdução predominante de cátions monovalentes de raio iônico grande (Tab.2), tais como Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> e Cs. Cátions divalentes como Ca<sup>2+</sup> também ocorrem em menor frequência. O balanço de cargas nos canalículos segue a seguinte relação:

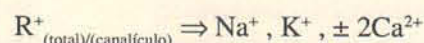


Tabela 2 - Possibilidades de substituição na estrutura do berilo. (Raio iônico em ångstrons)

| ÍONS ESTRUTURAIIS   | RAIO IÔNICO     |
|---------------------|-----------------|
| Be <sup>2+</sup>    | 0,35            |
| Al <sup>3+</sup>    | 0,51            |
| Si <sup>4+</sup>    | 0,42            |
| ÍONS ALCALINOS      | RAIO IÔNICO     |
| Li <sup>+</sup>     | 0,68            |
| Na <sup>+</sup>     | 0,94            |
| K <sup>+</sup>      | 1,33            |
| Rb <sup>+</sup>     | 1,48            |
| Cs <sup>+</sup>     | 1,67            |
| METAIS DE TRANSIÇÃO | RAIO IÔNICO     |
| Mn <sup>2+</sup>    | 0,80            |
| Fe <sup>2+</sup>    | 0,74            |
| Fe <sup>3+</sup>    | 0,64            |
| Cr <sup>3+</sup>    | 0,63            |
| V <sup>3+</sup>     | 0,74            |
| MOLÉCULAS           | DIMENSÕES       |
| H <sub>2</sub> O    | 2,8 x 3,2 x 3,7 |
| CO <sub>2</sub>     | 2,8 x 2,8 x 5,0 |

## ABUNDÂNCIA DO BERÍLIO NAS ROCHAS

### a) Rochas Ígneas

Beus (1956) obteve uma correlação positiva entre SiO<sub>2</sub> e Be, concluindo que apenas as rochas áci-

das e as rochas alcalinas são portadoras de teores relevantes desse elemento, conforme ilustrado na tabela 1. Nesta tabela são também mostrados, para fins de comparação, os teores de Be em diferentes tipos de rocha. Nos granitos, por exemplo, o Be varia de 3 a 9 ppm, enquanto nos nefelina sienitos situa-se em torno de 2,9 ppm. Nas rochas ultrabásicas, seu conteúdo médio é menor que 0,25 ppm, enquanto nas rochas básicas (basaltos e gabros), os teores variam de 0,4 a 1 ppm.

Nos silicatos formadores de rocha, há um limite de saturação de Be específico para cada espécie mineral. A muscovita é o mineral cuja estrutura acomoda proporções mais elevadas de  $Be^{+2}$ , seguida em ordem decrescente pelo anfibólio, biotita, feldspato e quartzo (Beus, 1956; Popolitov *et al.*, 1967). Conseqüentemente, os muscovita granitos tendem a apresentar proporções mais elevadas de Be do que as variedades de granitóides carentes neste mineral. Por exemplo, nos biotita granitos, o valor médio é em torno de 3 ppm, enquanto nos muscovita granitos ou granitos a duas micas pode atingir até 10 ppm. Nas variedades greisenizadas e albitizadas, o conteúdo de  $Be^{+2}$  é ainda maior.

É interessante observar que durante os estágios finais da cristalização magmática, a substituição das paragéneses precoces pode ocorrer por mecanismos de substituição diadógica do  $Be^{+2}$  no sítio do Ti, Zr, ETR, Y, Ta-Nb. Nestes casos, o berílio fica disseminado, por exemplo, na estrutura do feldspato, da alanita e dos minerais de Ta-Nb (como fergusonita). Assim, a rocha apresentará um elevado teor de berílio, apesar da ausência ou baixa proporção de minerais deste elemento.

#### b) Rochas Sedimentares e Solos

Com exceção das acumulações detríticas, há poucos dados sobre a concentração e o comportamento geoquímico do berílio nas rochas sedimentares. Wedepohl (1967) apresenta para as rochas carbonáticas valores entre 1 e 4 ppm, e para concreções limoníticas e nódulos de manganês, teores de até 12 ppm.

Em sedimentos argilosos e folhelhos, que têm alta capacidade de adsorção de cátions, a concentração de Be oscila entre 2 e 6 ppm; já nos solos, sua abundância é relativa, apresentando um teor médio de 1,6 ppm e uma distribuição que varia entre 1 a 15 ppm (Kabata-Pendias & Pendias, 1984). Teores significativos, entre 5 a 60 ppm, foram registrados em depósitos de bauxita (Gordon & Murata, 1952; Krauskopf, 1956).

Com relação ao comportamento geoquímico do Be em ambientes supérgenos, Kabata-Pendias & Pen-

dias (1984) afirmam que, nas rochas submetidas à alteração intempérica, o elemento tende a permanecer nos minerais autigênicos, embora seu comportamento possa variar em função de suas propriedades químicas (raio iônico pequeno e ionização e eletronegatividade relativamente altas).

#### c) Rochas Metamórficas

Os estudos sobre o teor médio de Be em rochas metamórficas sugerem uma relativa ligação entre a proporção deste elemento e o grau metamórfico no qual as rochas recristalizaram. Por exemplo, Domanik *et al.* (1989) apresentaram os resultados das análises de muscovita por microsonda iônica que parecem confirmar a existência de uma relação entre o teor de Be deste mineral e grau metamórfico. Autores como Hörmann & Wedepohl (1969) e Rösler & Lange (1976) constataram que a estrutura do talco pode conter até 2 ppm de Be, enquanto a estrutura da actinolita pode reter até 50 ppm desse elemento (Tab.3).

Hörmann & Wedepohl (1969) estimaram o valor médio de Be nas rochas metamórficas em torno de 3,5 ppm (intervalo de 0,5 a 8 ppm). Ottaway *et al.* (1994) detectaram  $2 \pm 0,5$  ppm de Be nos folhelhos carbonosos da região de Muzo (Colômbia). Grundmann & Morteani (1989), baseados em 68 análises de xistos e gnaisses derivados de rochas vulcânicas e sedimentares do distrito esmeraldífero de Habachtal (Áustria), concluíram que o teor médio de Be em rochas metamórficas é da ordem de 16 ppm. No entanto, este valor não retrata uma verdadeira média, já que os resultados analíticos obtidos por estes autores variam de modo significativo, dependendo da composição da rocha. Por exemplo, nos talco xistos, a variação de Be situou-se entre 0,1 a 0,5 ppm, enquanto nos talco-actinolita xistos, o valor situou-se

Tabela 3 - Conteúdo máximo de Be em diferentes minerais conforme Hörmann & Wedepohl (1969) e Rösler & Lange (1976).

| MINERAL     | Be (ppm) |
|-------------|----------|
| Muscovita   | 120      |
| K-Feldspato | 80       |
| Albita      | 50       |
| Actinolita  | 50       |
| Biotita     | 20       |
| Quartzo     | 7        |
| Clorita     | 5        |
| Talco       | 2        |
| Antigorita  | 1        |

na faixa dos 9 aos 18 ppm. Já nos metapelitos contendo proporções dominantes de muscovita, este elemento pode atingir até 72 ppm, enquanto naqueles em que predomina a biotita, o teor de Be não ultrapassa aos 18 ppm, teores estes compatíveis com aqueles apresentados por Hörmann & Wedepohl (1969) e Rösler & Lange (1976).

Para o distrito mineiro de Santa Teresinha de Goiás (Brasil), Biondi (1989) refere-se a valores entre 2 a 1260 ppm de Be no minério contendo esmeralda, teores < 2 ppm em hidrotermalitos e de até 3 ppm em granitos distantes cerca de 3 km da região mineralizada.

A estabilidade dos minerais de berílio no espaço pressão-temperatura (Fig.2) foram modeladas por Barton (1986), a partir de cálculos termodinâmicos, possibilitando o emprego destes minerais como geotermômetros de metamorfismo. Por exemplo, a ocorrência de crisoberilo em paragênese com o quartzo indica condições de metamorfismo da fácies anfibolito a granulito, exceto sob baixa pressão de voláteis. Do mesmo modo, paragêneses contendo bertrandita, indicam condições de fácies xistos verdes inferior.

## ESPECIAÇÃO DO BERÍLIO

### a) Processos Endógenos

O comportamento do berílio nos processos endógenos foi intensamente estudado por pesquisadores da antiga União Soviética, cuja contribuição permite afirmar que o enriquecimento deste elemento nos granitos albitizados e muscovitizados ocorre devido à sua remobilização da estrutura dos minerais formadores dos granitóides, seguido de sua redeposição num estágio tardio de greisenização e/ou de formação de pegmatitos. Portanto, esse elemento é concentrado no final da cristalização das rochas ácidas, geralmente por alteração metassomática dos minerais precocemente cristalizados.

Nos silicatos das rochas ígneas, a dispersão do berílio depende tanto de fatores cristaloquímicos quanto das condições físico-químicas de cristalização do magma (Popolitov *et al.*, 1967). Para estes autores, o  $Be^{2+}$  é consumido pelos minerais no decorrer da seqüência de cristalização magmática. Por exemplo, os piroxênios e anfibólios que cristalizam antes da biotita, tendem a acumular mais  $Be^{2+}$

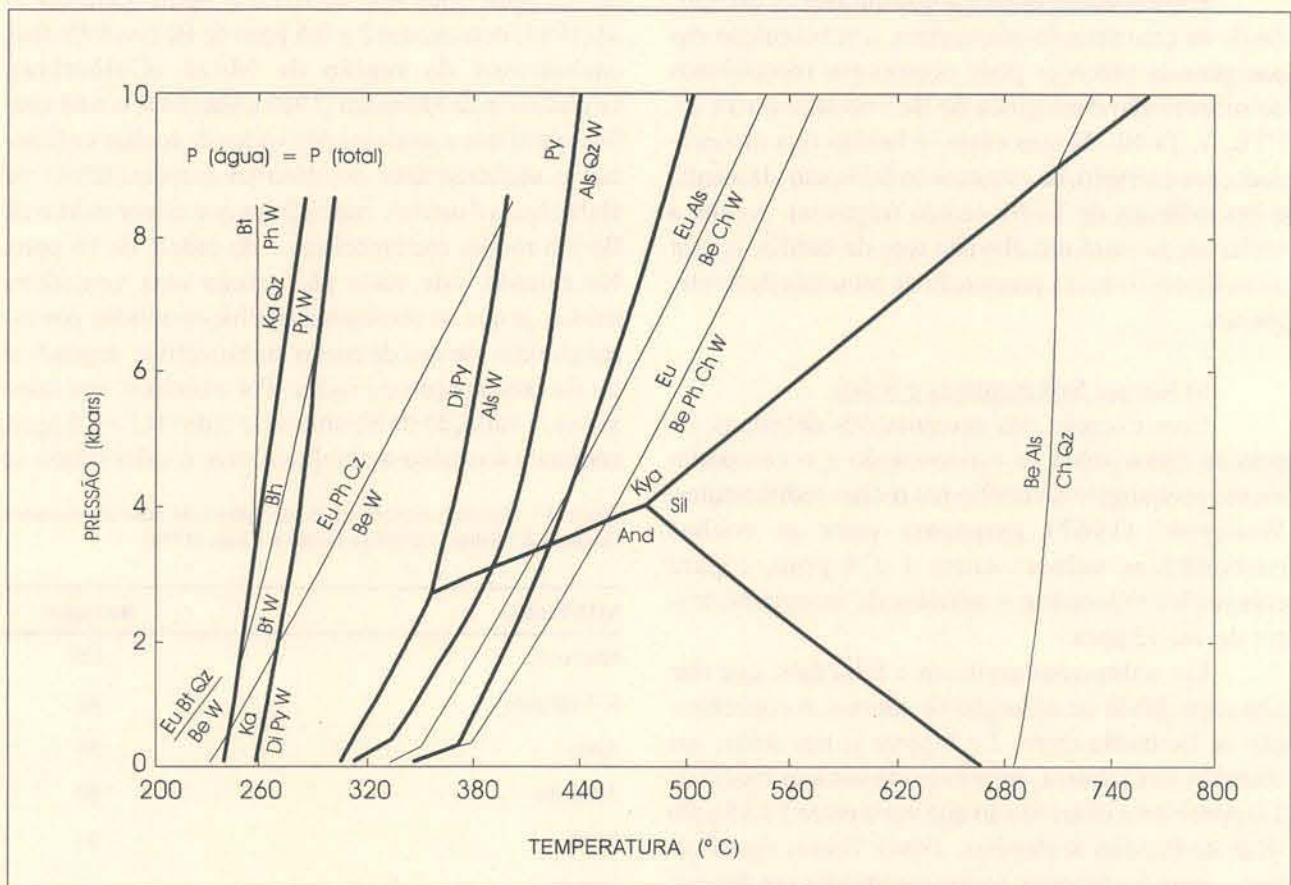


Figura 2 - Relações das fases saturadas em água no sistema BeO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (modificado de Barton 1986). Abreviações: Als= aluminossilicatos (Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>); And= andalusita (Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>); Bh= beoita (Be(OH)<sub>2</sub>); Bt= bertrandita (Be<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub>); Be= berilo (Be<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>18</sub>); Bl= berilita (Be<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub>(OH).H<sub>2</sub>O); Br= bromelita (BeO); Ch= crisoberilo (BeAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); Co= corindon (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); Di=Diásporo (AlO(OH)); Eu= euclásio (BeAlSiO<sub>4</sub>(OH)); Gb= gibsitita (Al(OH)<sub>3</sub>); Ka= caolinita (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>); Kya= cianita (Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>); Ph= fenaquita (Be<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>); Py= pirofilita (Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>); Qz= quartzo (SiO<sub>2</sub>); Sil= Silimanita (Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>).

que este filossilicato. A similaridade dos complexos tetraédricos de  $(\text{BeO}_4)^{-6}$  com os complexos do tipo  $(\text{AlO}_4)^{-5}$  e  $(\text{SiO}_4)^{-4}$  favorecem a dispersão do berílio na estrutura dos silicatos. A dispersão ou concentração do Be nas rochas ígneas é controlada também pela composição da fusão. Por exemplo, fusões com alta atividade de álcalis favorecem a dispersão do  $\text{Be}^{2+}$ , ou seja, o Be é consumido pelos silicatos; já as fusões ricas em voláteis favorecem a separação do  $\text{Be}^{2+}$  da fusão e sua acumulação nos diferenciados tardios. Visto que a concentração de voláteis nos magmas depende da pressão total ( $P_{\text{fluidos}} + P_{\text{litosfática}}$ ), a proporção de Be fixada na rocha está condicionada, indiretamente, à profundidade de cristalização da rocha.

Nas rochas alcalinas, o Be encontra-se disperso por se fixar nos silicatos formadores de rocha (Popolitov *et al.*, 1967). Para Beus (1966), a concentração de  $\text{Be}^{+2}$  e a formação de minerais de berílio, neste caso, ocorre somente se houver um retrabalhamento pós-magmático (autometassomatismo) destas rochas.

As primeiras paragênese dos magmas, ao cristalizarem, são constituídas por minerais cuja estrutura inibe a captura do berílio da fusão. Por isso, o seu enriquecimento só se dá nos termos mais diferenciados, especialmente nos estágios finais de cristalização dos pegmatitos. Nas fases finais, há uma supersaturação de  $\text{SiO}_2$  e acumulação de álcalis e voláteis (principalmente  $\text{OH}^-$ ), possibilitando a formação de minerais de berilo, através da substituição dos minerais precoces. Por exemplo, a alteração do microclínio por uma solução alcalina contendo Be possibilita a formação de albita+ muscovita+ quartzo+ berilo  $\pm \text{H}_2\text{O} \pm$  complexos solúveis de Cl<sup>-</sup> e F<sup>-</sup>.

Durante os processos magmáticos, o  $\text{Be}^{2+}$  pode ser transportado por diferentes íons e complexos. O flúor forma complexos do tipo  $[\text{BeF}_4]^{2-}$  e  $\text{Na}_2\text{F}_2$  em temperaturas de 490-550 °C, os quais reagem com o K-feldspato, que é substituído por albita e berilo (Beus & Sobolev, 1963), devido à interação da rocha original com soluções hidrotermais contendo sódio, flúor e elementos raros, como o Be.

Ottaway *et al.* (1994) sugerem que o Be adsorvido na matéria orgânica de folhelhos carbonosos pode ser liberado para soluções hidrotermais durante a interação da rocha com fluidos oxidantes. Segundo estes autores, a alteração de um folhelho carbonoso por um fluido contendo espécies  $\text{SO}_4^{2-}$  origina reações que consomem a matéria orgânica e reduzem o pH da solução, produzindo  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{OH}^-$ .

#### b) Processos Exógenos

No ambiente exógeno, a solubilidade do berílio é influenciada por fatores, dentre os quais o Eh e o pH

(Brookins, 1988) determinam campos de estabilidade de suas diferentes espécies químicas (Fig. 3).

O conteúdo de berílio nas águas superficiais situa-se entre 0,5 - 17 ppb (Wedepohl, 1978). Em águas de subsuperfície, Machacek *et al.*, 1966 (*apud* Wedepohl, 1978) registraram de 0,5 - 78 ppb deste elemento. Nas águas dos rios, sua proporção é cerca de  $10^3$  vezes maior que na água do mar. Merrill *et al.* (1960) apresentaram dados de 0,05 a 0,57 ppb de Be para águas dos rios Hudson e Delaware (EUA), enquanto no Oceano Pacífico, situam-se entre 0,0002 a 0,0009 ppb. Amostras de água deste oceano, filtradas através de microporo 0,45  $\mu$ , têm 50% do teor de berílio retidos pelo filtro. Segundo Goldberg & Arrhenius (1958) o tempo de residência do berílio em águas oceânicas é de centenas de anos. Krainov *et al.* (1966) encontraram proporções de berílio variando de dezenas a centenas de ppb em águas associadas a ocorrências de berílio.

O alto potencial iônico do  $\text{Be}^{2+}$  facilita sua fixação em partículas dispersas (Merrill *et al.*, 1960). Durante o intemperismo, o Be é mobilizado em importantes proporções e fixado em argilominerais. Shilin & Tsareva (1957) mostraram que a concentração de berílio em argilominerais, derivados da altera-

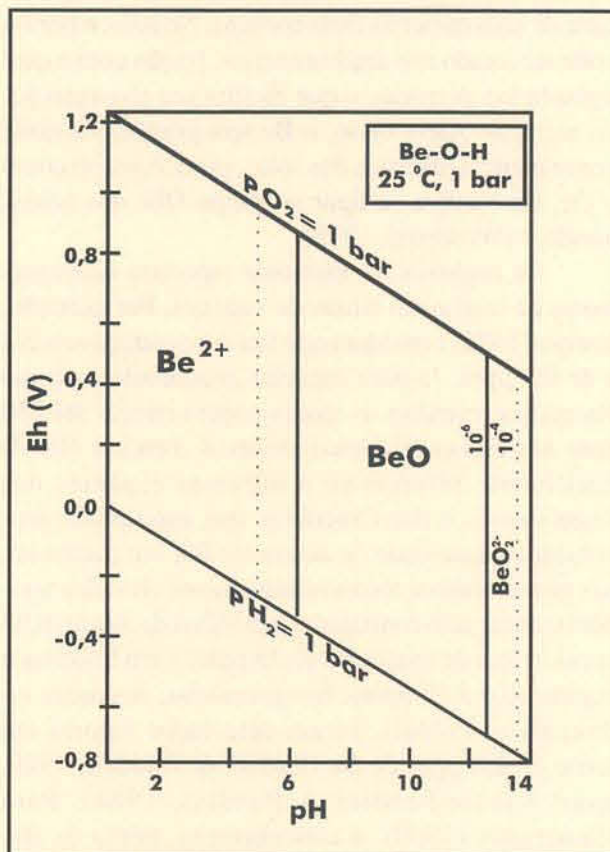


Figura 3 - Diagrama de Eh-pH para algumas espécies de berílio a 25°C e 1 bar, considerando a atividade deste elemento dissolvido igual a  $10^{-6}$  e  $10^{-4}$  (modificado de Brookins, 1988).



ção de rochas alcalinas, atingiu 60 vezes a sua abundância nas rochas inalteradas.

Nas águas dos rios, o Be pode ser fixado nos materiais em suspensão como argilominerais, hidróxidos de Fe e Mn e matéria orgânica. Além disso, nas águas de minas, o berílio pode ser removido por co-precipitação com os óxidos/hidróxidos de ferro e manganês (Beus, 1966).

### BIOGEOQUÍMICA DO BERÍLIO

Genericamente, a presença de elementos metálicos na estrutura dos vegetais reflete a sua ocorrência no solo. No entanto, não existe uma relação direta entre o conteúdo dos elementos químicos na forma assimilável pela planta e seu conteúdo total no substrato. De um modo geral, somente cerca de 1% dos íons metálicos ocorre nos solos como componentes solúveis (cloretos, sulfatos ou bicarbonatos). Este valor, porém, pode atingir mais de 10% quando os íons estão associados a partículas coloidais, ou seja, formas com alta capacidade de troca de cátions, sendo estas as principais fontes de nutrientes para os vegetais (Malyuga, 1964).

No caso do berílio, via de regra, sua disponibilidade para as plantas é baixa, visto a baixa solubilidade de seus minerais mais comuns. No solo, o berílio pode ser fixado nos argilominerais, fração com a qual a planta faz as trocas, o que facilita sua absorção pelas mesmas. Além disso, o Be tem grande afinidade com a matéria orgânica dos solos, porque, assim como o Ge, ele tende a se ligar ao grupo OH<sup>-</sup> dos ácidos húmicos (Wedepohl, 1978).

Os registros na literatura reportam diferentes teores de berílio em cinzas de vegetais. Por exemplo, Brooks (1972) considera que sua concentração média é de 0,7 ppm. Já para espécies acumuladoras como *Vaccinium myrtillus* os teores podem chegar até 250 ppm nas cinzas. Kabata-Pendias & Pendias (1984) igualmente referem-se a algumas espécies das Leguminosas e das Crucíferas que apresentam pronunciada capacidade de acumular Be, em particular, nas raízes, embora teores relativamente elevados também tenham sido constatados em folhas de alface (0,05 ppm), frutos de tomateiro (0,35 ppm) e em briófitas e líquens (0,6 a 13 ppm). Em gramíneas, das áreas industriais na Polônia, foram detectados valores em torno de 2,8 ppm de Be (Padzik & Wlodek, 1979, *apud* Kabata-Pendias & Pendias, 1984). Para Vinogradov (1950), a concentração média de Be, tanto nas cinzas de plantas, como nos solos, é de 3 ppm, sendo portanto o Coeficiente Planta/Solo (PSC) igual a 1.

Kovalevskii (1979) estabeleceu este coeficiente biogeoquímico para diferentes elementos em suas diversas formas de ocorrência, com o objetivo de demonstrar sua disponibilidade e intensidade de absorção pelas plantas. Para o berílio, quando sob a forma de helvita, genthelvita, fenaquita, bertrandita e NM (formas minerais não determinadas ou inclusões isomórficas), esta razão apresentou um valor de 1,0; quando como fenaquita e bertrandita, valor de 0,1; como berilo ou fenaquita, valor de 0,01 e como berilo disseminado, valor de 0,001. Concluiu este autor que, pelos exemplos por ele estudados, o PSC aumenta quando os elementos ocorrem em rochas mineralizadas ou solos, como compostos facilmente solúveis, e diminui quando se encontram como compostos fracamente solúveis (por exemplo, turmalina, ouro nativo, zinco adsorvido por hidróxidos de ferro, etc) ou na forma de disseminações de granulometria grossa.

Gough *et al.* (1979) confirmam os dados acima apresentados, ao afirmarem que os teores de Be na planta podem variar de < 2 a 100 ppm (peso em cinzas), quando este elemento encontra-se na forma solúvel (cloreto, fluoreto e sulfato).

Por outro lado, características inerentes à planta, como idade, e condições físicas do meio, como incidência da luz solar, também podem justificar as diferenças encontradas nos teores de Be em determinadas espécies. Por exemplo, no que refere à idade da planta, alguns registros apontam uma maior concentração em exemplares mais jovens. Com relação à insolação, Grabovskaya, 1965 (*apud* Beus & Grigorian, 1977) observou que folhas de coníferas, coletadas no lado mais iluminado da planta, continham 5 ppm de Be, enquanto as folhas do lado menos iluminado apresentaram um teor de 1,5 ppm.

Além disso, as plantas são seletivas no processo de absorção dos elementos, em especial daqueles indispensáveis ao seu metabolismo. No entanto, no caso do berílio, os dados obtidos por Kovalevskii (1984) parecem comprovar que a sua disponibilidade (mais do que a seletividade da planta) é o fator predominante no processo de absorção. Este autor, analisando 226 espécies e/ou órgãos vegetais, observou que apenas 5% destas absorveram o berílio de modo proporcional a sua concentração no solo; 10% apresentaram baixa absorção; 30%, uma muito fraca absorção e 55% não absorveram o elemento.

Cowgill (1973), visando ao estudo do ciclo biogeoquímico em ambiente aquático, compara a concentração de Be em macrófitas aquáticas com o teor nos sedimentos, água e rochas associadas, em ambientes lacustres no Estado de Connecticut, EUA. Este autor concluiu que: (a) o teor de Be na água dos lagos

estudados, quando comparado à média dos rios, é extremamente baixo; (b) os sedimentos de águas mais profundas são mais ricos em Be que os de águas mais rasas; (c) a concentração nas plantas, embora baixa (0,45ppm) tem distribuição regular e mais alta nos ramos e caules que nas folhas; (d) a razão Be/Li para as espécies analisadas é de 0,92, enquanto para a bacia é de 0,03, sugerindo que a disponibilidade do Be para as plantas é maior que a do Li. Esta mesma situação prevaleceu para a razão Be/Mg, na qual o Be mostrou-se 100 vezes mais enriquecido que o Mg nos vegetais.

Quanto aos mecanismos que regem a absorção do Be pelas plantas, autores como Kabata-Pendias & Pendias (1984) sugerem ser estes similares ao do  $Mg^{2+}$  e do  $Ca^{2+}$ , podendo o Be, inclusive, competir com estes cátions pelos sítios de absorção, a nível de raiz. A razão Be/Mg obtida por Cowgill (1973), para macrófitas aquáticas, comprova este fato. Entretanto, devem ser levadas em consideração as importantes diferenças de raio e eletronegatividade do  $Be^{2+}$  em comparação com o  $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$ , especialmente com o último.

Juntamente com o Hg, Cu, Co e Cd, o berílio é considerado um elemento metálico bastante tóxico pela sua afinidade com o grupo dos fosfatos (a formação de fosfato de berílio promove a imobilização do fósforo) e pelos grupos da ADP (adenosina difosfato) ou da ATP (adenosina trifosfato).

Romney e Childress (1965) cultivaram plantas em soluções contendo 2 a 16 ppm de Be, em solos com capacidade de troca de cátions de 4%. Os resultados obtidos foram: (a) inibição no crescimento da planta; (b) maior concentração nas raízes que nas folhas, e estas concentrando mais que ramos ou frutos; (c) aumento na absorção do P e decréscimo na absorção do Ca e do Mg; (d) os efeitos foram observados nas diferentes espécies submetidas ao tratamento. Além disso, os autores perceberam que o crescimento das plantas não é afetado quando o Be ocorre na forma de  $BeCO_3$  e  $BeO$ , ao contrário do  $Be(NO_3)_2$  e  $BeSO_4$ , comprovando que somente quando solúvel no solo este elemento altera o desenvolvimento das plantas. Com relação a influência do pH, foi observado que os efeitos inibidores do crescimento são menos severos quando o pH da solução encontra-se acima de 6,0 devido à precipitação do berílio como fosfato.

#### EFEITOS TÓXICOS DO BERÍLIO NO MEIO AMBIENTE

Segundo registros na literatura, a saúde humana pode ser afetada quando a concentração de vapores de Be, no ar, excede a 100  $g/m^3$ . Estudos relativos à poluição causada por este elemento mostram que

sua concentração no ar varia de 0,9 a 4  $ng/m^3$  na Alemanha Oriental; de 5 a 100  $ng/m^3$ , no Japão, e de 0,1 a 0,3  $ng/m^3$ , na América do Norte (Kabata-Pendias & Pendias, 1984). Dados compilados por Gough *et al.* (1979) revelam que a inalação de poeira com valores em torno de 45 mg de Be pode causar a beriliose crônica, que se manifesta por fibrose pulmonar.

No entanto, estudos mais recentes, com o objetivo de ampliar o conhecimento sobre a concentração e a especiação dos elementos-traço no meio natural, parecem se contrapor aos dados acima apresentados. Puchelt & Nöltner (1990) realizaram experimentos visando a proteção ambiental de áreas agrícolas do Sul da Alemanha, cujos solos são sobrejacentes a depósitos de folhelhos pirobetuminosos (Posidonia Shale). O objetivo principal do trabalho foi o de elucidar a importância e o papel das diferentes fases minerais no potencial de liberação dos elementos-traço tóxicos, para a fase aquosa, e, conseqüentemente, sua possível passagem para a cadeia alimentar. Amostras do folhelho foram submetidas a diferentes tratamentos termais, em pH entre 3 e 9. Os resultados obtidos mostraram que elementos como o Be, Ga, Th e U não foram lixiviados sob as diferentes condições de pre-tratamento, demonstrando, portanto, sua baixa mobilidade. Por exemplo, para o Be, a concentração na amostra fresca é de 1,39 ppm; na amostra submetida a processo de oxidação (*cold plasma asher*), o valor obtido foi de 1,48 ppm; a 500 °C, 1,76 ppm e a 1000 °C, 2,45 ppm.

#### METODOLOGIA ANALÍTICA PARA O BERÍLIO

##### a) Minerais e Rochas

Pelas suas características refratárias, o berilo, assim como a cromita, ilmenita, esfeno, monazita, topázio, zircão e turmalina, necessita um tratamento analítico diferenciado, através de abertura das amostras que foge do padrão. Um dos métodos empregados envolve a mistura da amostra com peróxido de sódio, a 420 °C, com posterior dissolução com HCl (6N). Este método permite a dissolução de pequenas quantidades de amostras, a baixas temperaturas. No caso de concentrados de esmeralda, as amostras são submetidas a uma digestão em multi-ácidos (Crock *et al.*, 1983).

Para rochas silicáticas, Ramsey *et al.* (1995), visando a uma maior precisão analítica, relacionam a abundância crustal dos elementos traço com o método de máximo limite de detecção (MMDL) e comprovam que aqueles elementos cuja abundância na crosta é de 1 a 1000 ppm podem ser determinados por ICP-AES, com decomposição ácida. Além disso, afirmam

que para o Li, Be e o B este método é particularmente vantajoso, dada sua alta sensibilidade.

Contrariamente, métodos analíticos por Fluorescência de Raios X e Microsonda Eletrônica, não têm aplicabilidade na quantificação de elementos de baixo número atômico, dada sua pouca sensibilidade para estes.

#### b) Substâncias Orgânicas

É difícil obter-se com exatidão a concentração de Be e também do Li, Cs, Ba, Sc, Y, Zr, Nb, W, Ag, Cd, Hg, Ga, Ge, Se e ETR porque estes, de um modo geral, ocorrem em baixas concentrações nos organismos. Além disso, existem divergências entre os especialistas em química analítica, no que se refere à sensibilidade do equipamento, limite de detecção, acuracidade, etc, para a determinação de elementos traço e menores.

O resíduo inorgânico resultante da calcinação de material biológico, em geral, é constituído por uma mistura de óxidos em que os elementos maiores são predominantes, seguidos da presença de alguns menores e muitos traços. Nas cinzas, os elementos maiores constituem a matriz, cujo sinal analítico tende a mascarar as fracas emissões dos demais. Portanto, na escolha do método de análise, a natureza do material e as características do elemento são determinantes na técnica a ser utilizada.

A determinação de Be, segundo diferentes autores, pode ser feita tanto por Espectrofotometria de Absorção Atômica (AAS) como por Espectrografia Óptica de Emissão. No entanto, sua determinação por AAS pode ser prejudicada pela interferência do Al que diminui a intensidade do pico de absorção desse elemento. Para Fletcher (1981), os elementos associados a minerais mais resistentes ou que têm uma sensibilidade inadequada para serem determinados por AAS, como o Be, Nb, W, entre outros, apresentam resultados mais satisfatórios quando determinados por Espectrografia Óptica de Emissão. Neste método, os eletrodos de carbono, quando aquecidos, atingem temperaturas superiores àquela da chama do AAS. Como consequência, a proporção de átomos excitados, mesmo dos elementos alcalinos, é maior, ficando o seu espectro mais rico em linhas que o espectro obtido por chama. Além disso, elementos que ocorrem na natureza a baixas concentrações, quando analisados por métodos que envolvem solubilização da amostra, estão mais sujeitos a uma diluição na sua concentração, com conseqüente diminuição de seu sinal analítico. Para amostras com menos de 100 ppm de elementos traço e menores, Levinson (1974) sugere o emprego da Espectrografia Óptica de Emissão.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

A reunião dos registros sobre a mineralogia e a geoquímica do berílio permitiu condensar as informações mais recentes relativas a sua mobilidade nos fluidos hidrotermais e supergênicos, a sua especiação e as suas implicações na poluição do meio ambiente, informações estas, em geral, dispersas na literatura geológica. A reunião dos dados acima reportados permite concluir que:

1. a entrada isomórfica do Be nos minerais (micas, anfibólio, feldspato e outros) é determinada pelas propriedades do íon  $\text{Be}^{2+}$  e pela estrutura do mineral e propriedades dos íons que estão sendo substituídos;

2. dentre os vários minerais de Be, os mais comuns são os do grupo do berilo ( $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ), os quais geralmente não são estequiométricos, devido a substituições no sítio octaédrico, ocupado pelo  $\text{Al}^{3+}$ , ou no sítio tetraédrico, ocupado pelo  $\text{Be}^{2+}$  ou, ainda, pela entrada de íons nos canalículos estruturais destes minerais;

3. nas rochas ígneas, o  $\text{Be}^{2+}$  forma minerais próprios ou substitui isomorficamente os minerais da rocha. Em termos quantitativos, teores significativos deste elemento ocorrem nas rochas ácidas e alcalinas;

4. nas rochas metamórficas, o teor médio de Be está diretamente relacionado com o grau metamórfico e com a composição da rocha, possibilitando o emprego de seus minerais como geotermômetros;

5. nos processos ígneos, a concentração do Be depende da composição do magma e de seu conteúdo de voláteis, da profundidade de cristalização e da paragéneses da rocha. O Be é inicialmente disperso nos minerais formadores de rocha e, em seguida, é reconcentrado por autometassomatismo dos minerais precocemente cristalizados, possibilitando a formação de seus minerais;

6. o Be pode ser mobilizado e transportado por íons e complexos solúveis de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{OH}^-$ ;

7. no ambiente exógeno, o Be é transportado por águas continentais e marinhas, e sua deposição ocorre por adsorção em argilominerais, hidróxidos de Fe e Mn e matéria orgânica;

8. no que se refere à biogeoquímica do Be, os vários registros existentes na literatura confirmam que este elemento não só é absorvido pelos vegetais, a despeito de seu potencial altamente tóxico, como também pode se concentrar nesses, a despeito de sua baixa mobilidade e de sua pequena quantidade no meio natural. No entanto, acredita-se que, sob condições ambientais ordinárias, dificilmente o Be pode afetar de modo significativo o desenvolvimento normal das plantas, sabendo-se que:

a) poucas estruturas cristalinas permitem a sua presença em altas concentrações, dado o seu pequeno raio iônico, baixo número de coordenação e de sua eletronegatividade;

b) a concentração do Be nos vegetais depende das particularidades das espécies (seletividade, idade, entre outras) e da competição do elemento com outros cátions pelos sítios de absorção a nível de raiz;

c) a maior ou menor disponibilidade do berílio para a matéria orgânica viva é condicionada pela dinâmica geoquímica do meio;

Portanto, diante do exposto, pode-se concluir que, somente quando sob condições geoquímicas muito particulares, a concentração de berílio nas plantas poderá indicar uma maior concentração do elemento no substrato, possibilitando assim que as mesmas sejam empregadas como um guia prospectivo e/ou como bioindicadoras de sua toxicidade.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aines, R.D. & Rossman, G.R. 1984. The high temperature behavior of water and carbon dioxide in cordierite and beryl. *American Mineralogist*, **69**:319-327.
- Anders, E. & Grevesse, N. 1989. Abundances of the elements: meteoritic and solar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**:197-214.
- Aurischchio, C.; Grubessi, O. & Zecchini, P. 1994. Infrared spectroscopy and chemistry of the beryl group. *Canadian Mineralogist*, **32**:55-68.
- Bakakin, V.V.; Rylov, G.M. & Belov, N.V. 1969. Crystal structure of a lithium-bearing beryl. *Doklady Academy of Science USSR*, **188**:659-662.
- Bank, H. 1974. The emerald occurrence of Miku, Zambia. *Journal of Gemmology*, **14**:8-15.
- Baranov, V.F. 1980. Géochimie et typomorphisme des aigues-marines zonées. *Bulletin of Mineralogy*, **103**:79-87.
- Barton, M.D. 1986. Phase equilibria and thermodynamic properties of minerals in the BeO-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (BASH) system, with petrologic applications. *American Mineralogist*, **71**:277-300.
- Belov, N.V. 1958. Essays on structural mineralogy. IX Mineral. Sbomik, *Geological Society Lvov*, **12**:15-42.
- Beus, A.A. 1956. Geochemistry of beryllium. *Geochemistry*, **5**:511-531.
- Beus, A.A. 1966. Geochemistry of beryllium. *Freeman & Co.*, London, 250p.
- Beus, A.A. & Sobolev, B.P. 1963. Geochemistry of beryllium in high temperature postmagmatic mineralization. *Geochemistry*, **8**:316-323.
- Beus, A.A. & Grigorian, S.V. 1977. Geochemical Exploration Methods for Mineral Deposits. *Applied Publishing*, Illinois, USA, 287p.
- Biondi, J.C. 1990. Depósitos de esmeralda de Santa Terezinha (GO). *Revista Brasileira de Geociências*, **20**:7-24.
- Brooks, R.R. 1972. Geobotany and Biogeochemistry in Mineral Exploration. *Harper & Row*, New York, 290p.
- Brookins, D.G. 1988. Eh-pH Diagrams for Geochemistry. *Springer-Verlag*, New York, 176p.
- Cerný, P. 1972. The Tanco pegmatite at Bemis Lake, Manitoba. VIII Secondary minerals from the spodumene-rich zone. *Canadian Mineralogist*, **11**:714-726.
- Cerný, P. & Simpson, F.M. 1977. The Tanco pegmatite at Bemis Lake, Manitoba. IX Beryl. *Canadian Mineralogist*, **15**:489-499.
- Cowgill, U.M. 1973. Biogeochemical Cycles for the Chemical Elements in *Nymphaea Odorata* Ait. and the Aphid *Rhopalosiphum Nymphaea* (L.) Linving in Linsley Pond. *The Science of the Total Environment*, **2**:259-303.
- Crock, J.G.; Lichte, F.E. & Briggs, P.H. 1983. Determination of elements in National Bureau of Standards Geological Reference Materials SRM 278 obsidian and SRM 688 basalt by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Geostandards Newsletter*, **7**:335-340.
- Domanik, K.J.; Hervig, R.L. & Peacock, S.M. 1993. Beryllium and boron in subduction zone minerals: An ion microprobe study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**:4997-5010.
- Fletcher, W.K. 1981. Analytical Methods in Geochemical Prospecting. In: Govett, G.J.S. (ed.). *Handbook of Exploration Geochemistry*, VI. Elsevier, New York, 255p.
- Fleischer, M. 1980. Glossary of minerals species. Mineralogical Record, Tucson, Arizona.
- Frondel, C. 1970. Scandium-rich minerals from rhyolite in the Thomas Range, Utah. *American Mineralogy*, **55**:1058-1060.
- Goldberg, E. D. & Arrhenius, G.O.S. 1958. Chemistry of Pacific Pelagic Sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **13**:153-212.
- Gordon, M. & Murata, K.J. 1952. Minor Elements in Arkansas Bauxite. *Economic Geology*, **47**:169-179.
- Goldman, D.S.; Rossman, G.R. & Parkin, K.M. 1978. Channel constituents in beryl. *Physical Chemical Mineralogy*, **3**:225-235.
- Gough, L. P.; Shacklette, H.T. & Case, A. A. 1979. Element Concentrations Toxic to Plants, Animals, and Man. *Bulletin of United States Geological Survey* 1466.
- Grundmann, G. & Mortenai, G. 1989. Emerald mineralization during regional metamorphism: The Habachtal (Austria) and Leydsdorp (Transvaal, South Africa) deposits. *Economic Geology*, **84**:1835-1849.
- Hall, A. & Walsh, J.N. 1971. The beryls of the Rosses district, Donegal. *Mineralogical Magazine*, **38**:328-334.
- Hawthorne, F.C. & Cerný, P. 1977. The alkali metal positions in Cs-Li beryl. *Canadian Mineralogist*, **15**:414-421.
- Hörmann, P.K. & Wedepohl, K.H. 1969. Beryllium. In: Handbook of geochemistry, v.II/1. Berlin-Heidelberg-New York, *Springer-Verlag*, sect. 4B-40.
- Kabata Pendias, A. K. & Pendias, H. 1984. Trace Elements In Soils and Plants. *CRC Press*, Florida, 315p.
- Krainov, S.R.; Rubeikin, V.Z.; Kapanov, S.D.; Kolotov, B.A.; Petrova, N.G. & Kiseleva, E.K. 1966. Beryllium Geochemistry in Subsurface Waters. *Geochemical International*, **3**:671.
- Kovalevskii, A. L. 1979. Biogeochemical Exploration for Mineral Deposits. *Oxonian Press PVT.LTD*. Nova Delhi. 136p.
- Kovalevskii, A.L. 1984. Biogeochemical Prospecting for Ore Deposits in the USSR. *Journal of Geochemical Exploration*, **21**:63-72.
- Krauskopf, K.B. 1956. Sedimentary deposits of rare metals. *Economic Geology*, **41**:463.
- Levinson, A.A. 1974. Introduction to Exploration Geochemistry. *Applied Publishing Ltd*. Illinois, USA. 614p.
- McDonough, W.F. & Sun, S. 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology*, **120**:223-253.
- Malyuga, D.P. 1964. Biogeochemical Methods of Prospecting. *Consultants Bureau*, New York, 203p.
- Manier-Glavinaz, V.; Couty, R. & Lagache, M. 1989. The removal of alkalis from beryl: Structural adjustments. *Canadian Mineralogist*, **27**:663-671.
- Merril, J.R.; Lyden, E.F.X.; Honda, M. & Arnold, J.R. 1960. Sedimentary geochemistry of the beryllium isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **18**:108-129.
- Neumann, H. 1961. The scandium content of some norwegian minerals and the formation of thortveitite, a reconnaissance survey. *Norsk Geologisk Tidsskrift*, **41**:197-210.
- Oftedal, I. 1943. Scandium in biotite as a geologic thermometer. *Norsk Geologisk Tidsskrift*, **23**:202-213.
- Ottaway, T.L.; Wicks, F.J.; Bryndzia, L.T.; Kyser, T.K. & Spooner, E.T.C. 1994. Formation of the Muzo Hydrothermal Emerald Deposit in Colombia. *Nature*, **369**:552-554.

- Palme, H. 1988. Chemical abundances in meteorites. In: Klare, G. (ed.). **Reviews in Modern Astronomy**, Berlin, Springer. p.28-51.
- Pauling, L. 1960. The nature of the chemical bond (3<sup>rd</sup> edition). **Cornell University Press**, 644p.
- Plyusina, I.I. 1964. Infrared absorption spectra of beryls. **Geochemistry International**, 1:13-21.
- Popolitov, E.I.; Petrov, L.L.; Kovalenko & V.I. 1967. Geochemistry of beryllium in the middle Paleozoic Intrusives of Northeastern Tuva. **Geochemistry International**, 4 (4):682-689.
- Puchelt, H. & Nöltner, T. 1990. Interactions of naturally occurring aqueous solutions with the Lower Toarcian Oil Shale of South Germany. In: Heling, D.; Rothe, P.; Förstner, U. & Stoffers, P. (eds.). *Sediments and Environmental Geochemistry*. **Springer Verlag**, New York. 371p.
- Pulz, G.M.; Brum, T.M.M.; D'el-Rey Silva, L.J.H.; Barros Neto, L.S.; Pereira, V.P.; Da Silva, A.O.; Danni, C. & Juchem, P.L. 1997. Estudo cristalográfico das esmeraldas de Santa Teresinha de Goiás, Campos Verdes, Goiás, Brasil Central. In: CONGRESSO DE GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DE LINGUA PORTUGUESA, **Anais...** Braga, Portugal, p. 225-228.
- Ramsey, M.H.; Potts, P. J.; Webb, P.C.; Watkins, P.; Watson, J.S & Coles, B.J. 1995. An objective assessment of analytical method precision: comparison of ICP-AES and XRF for the analysis of silicate rocks. **Chemical Geology**, 124:1-19.
- Rock, N.M.S. 1987. The nature and origin of lamprophyres: An overview. **Geological Society London Special Publication**, 30: 191-226.
- Romney, E.M. & Childress, J.D. 1965. Effects of Beryllium in Plants and Soil. **Soil Science**, 100: 210 - 217.
- Rösler, H.J. & Lange, H.L. 1976. Geochemische tabellen (2<sup>nd</sup> edition). **Stuttgart**, Enke, 674p.
- Schaller, W.T.; Stevens, R.E. & Jahns, R.H. 1962. An unusual beryl from Arizona. **American Mineralogist**, 47:672-699.
- Schrander, H.W. 1983. Contributions to the study of the distribution of natural and synthetic emeralds. **Journal of Gemmology**, 18:530-543.
- Schwarz, D. 1987. Esmeraldas - Inclusões em Gemas. **Imprensa Universitária**, Universidade Federal de Ouro Preto, 439p.
- Shilin, L. L. & Tsareva, L. P. 1957. The abundance of beryllium in rocks and minerals of pegmatites from the Lovozeo and Khibina Tundra. **Geochemistry**, 2:383-392.
- Taylor, S.R. & McLennan, S.M. 1985. The continental crust: its composition and evolution. **Oxford**, Blackwell Scientific, 312p.
- USGS. 1997. In: <http://minerals.er.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/beryllium/100396.txt>. Em: 28.10.97.
- Vinogradov, A.P. 1950. Geochemistry of Rare and Dispersed Elements in Soils. **Publishing House of the An USSR**, Moscow, 254p.
- Wasson, J.T. & Kallemeyn, G.W. 1988. Compositions of Chondrites. *Philosophy Transactions of Royal Society, London, Série A*, 325:535-544.
- Wedephol, K.H. 1978. *Handbook of Geochemistry*, II-3, **Springer Verlag**, Berlin.
- Wyman, D.A. & Kerrich, R. 1989. Archean lamprophyre dikes of the Superior province, Canada: Distribution petrology, and geochemical characteristics. **Journal Geophysic Research**, 94: 4667-4696.
- Wood, D.L. & Nassau, K. 1968. The characterization of beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy. **American Mineralogist**, 53:777-800.