

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS JURÍDICAS E ECONÔMICAS
DEPARTAMENTO DE GEMOLOGIA**

MARINA BONCOMPAGNE E SOUZA

**USO DA ESPECTROFOTOMETRIA EM UV-Vis-NIR COM ÊNFASE NO BERILO
VARIEDADE ESMERALDA DE CAMPOS VERDES (SANTA TEREZINHA), GOIÁS**

**VITÓRIA
2023**

MARINA BONCOMPAGNE E SOUZA

**USO DA ESPECTROFOTOMETRIA EM UV-Vis-NIR COM ÊNFASE NO BERILO
VARIEDADE ESMERALDA DE CAMPOS VERDES (SANTA TEREZINHA), GOIÁS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Gemologia da Universidade Federal do Espírito Santo como pré-requisito para obtenção do Título em Bacharel de Gemologia.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Dias Ferreira Júnior.

VITÓRIA

2023

RESUMO

A esmeralda é uma variedade de berilo que apresenta como cromóforos Cr^{3+} e V^{3+} em substituição ao Al^{3+} no sítio Y. Adicionalmente, pares $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ e Fe^{2+} podem, em casos específicos, atuar como cromóforos na esmeralda de depósitos de gênese Tipo I. Nesses depósitos, este elemento confere nuance azulada à esmeralda. O enriquecimento em Cr^{3+} ou V^{3+} gera padrões distintos em espectros UV-Vis-NIR e contribui de maneira igualmente distinta para a cor da esmeralda. A esmeralda com predomínio em Cr^{3+} apresenta matiz verde ligeiramente azulado graças à menor absorção em ~ 430 nm visto a partir do raio ϵ , já a esmeralda com predomínio em V^{3+} apresenta nuance verde-amarelado graças à maior absorção em ~ 432 nm visto a partir do raio ω . Adicionalmente, a intensidade da absorção em $\sim 810/820$ nm relativa ao Fe^{2+} é utilizada para diferenciar a esmeralda de gênese Tipo I, formada por processos metamórficos relacionados à dessilicificação de um corpo granítico portador de Be, da de gênese Tipo II, formada por remobilização e concentração dos elementos químicos necessários à gênese por metassomatismo hidrotermal. Essa diferenciação é possível uma vez que a esmeralda de gênese Tipo I apresenta, comparativamente, maiores teores em Fe e, portanto, absorção mais intensa em $\sim 810/820$ nm, bem como pico de absorção em 372 nm dado pelo Fe^{3+} . Este trabalho discorre sobre a atuação dos cromóforos na esmeralda e no berilo variedade heliodoro e água-marinha, bem como as diferenças espectrais produzidas por cada cromóforo. Discorre ainda sobre as absorções relacionadas ao Fe^{2+} e Fe^{3+} sob a luz da gênese da esmeralda e caracteriza os espectros UV-Vis-NIR de 13 amostras de esmeralda de Campos Verdes (Santa Terezinha), Goiás. Os espectros UV-Vis-NIR da esmeralda de Campos Verdes (GO) apontam para o Cr^{3+} como cromóforo e são compatíveis com a esmeralda de gênese Tipo II com algum enriquecimento em Fe.

PALAVRAS-CHAVE: ESMERALDA, CAMPOS VERDES, CROMÓFORO, UV-Vis-NIR

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	03
1.1	OBJETIVOS	03
1.2	JUSTIFICATIVA	04
2	METODOLOGIA	04
3	GÊNESE DA ESMERALDA	06
3.1	ESPECTROFOTOMETRIA EM UV-VIS-NIR E TIPO GENÉTICO.....	07
4	ESMERALDA	10
4.1	ESTRUTURA CRISTALOGRÁFICA.....	10
4.2	ESMERALDA E COR.....	12
4.2.1	Nuances secundárias: o papel do ferro	14
4.2.2	Nuances secundárias: o papel do vanádio	18
5	RESULTADOS	21
5.1	INCLUSÕES.....	21
5.2	ESPECTROSCOPIA EM UV-Vis-NIR.....	21
6	CONCLUSÃO	23
	REFERÊNCIAS	24

1 INTRODUÇÃO

A esmeralda é a variedade de berilo de gênese metamórfica que exibe coloração verde causada pelos cromóforos cromo (Cr^{3+}) e vanádio (V^{3+}) em substituição ao alumínio (Al^{3+}) no sítio Y (FRITSCH; ROSSMAN, 1987). Além desses, sua cor também é passível de ser modificada pelo elemento ferro (Fe); ainda que de maneira menos frequente. Quando há o predomínio em Cr^{3+} , a cor da esmeralda assume nuance azulado (BOSSHART, 1991) que é valorizado pelo mercado; já o progressivo enriquecimento em V^{3+} confere nuance verde-amarelada (HU; LU, 2019) que pode ser depreciativa. Em algumas esmeraldas zambianas e de Madagascar, o intenso enriquecimento em Fe gera banda de absorção típica da água-marinha e consequente cor verde-azulada (SCHMETZER; BANK, 1981; HÄNNI; KLEIN, 1982; SCHWARZ; HENRI, 1992). A influência de cada cromóforo na cor da esmeralda gera padrões díspares em espectrofotometria na região ultravioleta, visível e infravermelho próximo (UV-Vis-NIR) do espectro eletromagnético. Essa técnica, além de fornecer *insights* sobre os cromóforos que predominam na cor, auxilia na sugestão de origem geográfica ao permitir que se infira, ainda que visualmente, mas não quantitativamente, os teores de Fe exibidos pelo espécime analisado (SAESEAW *et al.*, 2019). Frisa-se que a origem geográfica é um fator extrínseco capaz de causar impacto monetário, posto que a esmeralda colombiana tem valor de mercado superior às provenientes dos demais depósitos, ainda que seus fatores intrínsecos de cor, pureza, lapidação e quilatagem sejam os mesmos. Portanto, conseguir atestar a origem do material, e isto pode ser expresso por confirmar ou descartar uma possível origem colombiana, é uma necessidade do mercado e, por consequência, função a ser desempenhada pelo gemólogo.

1.1 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral a análise de espectros em UV-Vis-NIR da esmeralda de Campos Verdes (Santa Terezinha), Goiás. Como objetivos específicos busca elucidar o papel dos cromóforos Cr^{3+} , V^{3+} , da transição eletrônica entre pares $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, Fe^{3+} e Fe^{2+} na esmeralda, água-marinha e heliodoro; e explicitar como cada cromóforo se manifesta em UV-Vis-NIR nos distintos direções

cristalográficas observadas. Busca expor como a absorção relativa ao Fe^{2+} e, quando presente, o pico de absorção relativo ao Fe^{3+} , podem servir como indícios auxiliares para a sugestão de origem geográfica; e, finalmente, interpreta os espectros em UV-Vis-NIR de 13 esmeraldas de Campos Verdes, Goiás, com vias a, exclusivamente, identificar o cromóforo dominante e, de modo visual, mas não quantitativo, seu possível enriquecimento em Fe, com ênfase em Fe^{2+} .

1.2 JUSTIFICATIVA

Este trabalho retoma o entendimento dos mecanismos por trás da cor na esmeralda, fator intrínseco que corresponde a aproximadamente 60% do preço de uma gema corada (GILBERTSON, 2018). Retoma ainda o papel da técnica de espectrofotometria em UV-Vis-NIR para o auxílio na sugestão de origem geográfica, técnica de relativo baixo custo e de pouca complexidade operacional. Também visa promover o maior entendimento a respeito da esmeralda da região de Campos Verdes (Santa Terezinha), Goiás; com ênfase na sua cor e teores de Fe^{2+} .

2. METODOLOGIA

Esta pesquisa é qualitativa quanto à abordagem, aplicada quanto à natureza, exploratória quanto aos objetivos, adotando-se modelo experimental a partir de fontes primárias e secundárias, se valendo da literatura vigente e análise da esmeralda de Campos Verdes, Goiás.

Treze amostras de esmeralda em bruto enumeradas na Tabela 1 foram cedidas a título de doação pelos mineradores que atuam em Campos Verdes (antigo depósito de Santa Terezinha), Goiás. A fim de permitir a melhor visualização das inclusões, foram feitas chapas paralelas e perpendiculares à seção basal com aproximadamente 3 mm de espessura.

As amostras tiveram seus índices de refração (n), densidade relativa (d), inclusões e espectroscopia em UV-Vis-NIR auferidos por meio de, respectivamente: refratômetro gemológico Gem Salmue, modelo RHG181 1.30-RHG181; balança de precisão com adaptação hidrostática da marca *Bel Engineering*, modelo M214AIH;

microscópio horizontal de imersão marca Eixkhort 7.5, Geme Star System; GL Gem Spectrometer™ marca CIGEM, modelo 2021/2022, série 2023353, com *range* entre 300 a 1000 nm, resolução óptica de < 1 nm e tempo de exposição de 2,5 milissegundos (ms). Os resultados obtidos são compatíveis com esmeralda.

Tabela 1. Dimensões das amostras em bruto de esmeralda de Campos Verdes, Goiás.

Amostra	Dimensões (mm)	Peso (g)
A1	Min.: 10,11 Máx.: 12,58	2,93
A2	Min.: 10,61 Máx.: 12,95	3,41
A3	Min.: 11,32 Máx.: 12,46	3,20
A4	Min.: 10,70 Máx.: 13,58	3,76
A5*	Min.: 9,84 Máx.: 15,82	2,08
A6	Min.: 10,71 Máx.: 12,15	3,97
A7	Min.: 8,04 Máx.: 10,12	2,04
A8	Min.: 11,37 Máx.: 13,63	3,84
A9	Min.: 7,37 Máx.: 8,13	1,96
A10	Min.: 10,77 Máx.: 12,62	2,76
A11	Min.: 10,95 Máx.: 11,98	3,36
A12	Min.: 10,42 Máx.: 11,25	2,35
A13	Min.: 7,24 Máx.: 7,52	1,16

* Amostra intensamente maclada.

Fonte: autora (2023).

Essas análises, com exceção da espectrofotometria em UV-Vis-NIR e mensuração dos índices de refração, foram feitas no Laboratório de Identificação de Gemas do curso de Gemologia da Universidade Federal do Espírito Santo,

localizado em Vitória, Espírito Santo.

Visualmente, as esmeraldas cedidas são pequenas, têm hábito subédrico a euédrico com geminações frequentes em (1100) e apresentam intenso fraturamento. Todas foram imersas em acetona e deixadas por três dias em repouso. Findo o processo, notou-se que a acetona exibiu coloração verde-azulada, deixando óbvio que as amostras em bruto foram tingidas pelos mineradores. Exibem cores verde de tom médio com saturações moderada a baixa e saturada. Nas fatias com transparência suficiente para a visualização do pleocroísmo, a fórmula pleocroica é verde ligeiramente amarelado, correspondente ao raio ω ; e verde-azulado, correspondente ao raio ϵ .

3. GÊNESE DA ESMERALDA

A gênese da esmeralda se dá de duas maneiras de acordo com a origem do berílio, sendo genericamente divididas em Tipo I e Tipo II e com subdivisões a depender da rocha hospedeira (GIULIANI *et al.*, 2019).

Depósitos classificados como Tipo I são gerados por intrusão pegmatítica com moderado grau de evolução e enriquecida em berílio (Be), elemento raro que apresenta afinidade com ambientes félsicos e cujos teores na crosta terrestre variam de aproximadamente 2,1 partes por milhão (ppm) (RUDNICK; GAO, 2003) a 2,5 ppm (VERTRIEST, 2020). Os corpos pegmatíticos cortam rochas encaixantes máfica a ultramáfica portadoras de cromo (Cr^{3+}) e vanádio (V^{3+}).

Um evento metamórfico *a posteriori* remobiliza fluidos ricos em sílica, Al, K, B, P e Be da intrusão pegmatítica. O metassomatismo nas rochas encaixantes remobiliza Mg, Cr, V e Fe. A atuação metassomática ocorre com maior intensidade na zona de contato entre a rocha encaixante e o pegmatito, levando à formação de biotita, flogopita, dolomita e esmeralda (GIULIANI; GROAT, 2019; SCHWARTZ, 1987).

Depósitos Tipo II são oriundos de metassomatismo hidrotermal associado a processos orogênicos. A função dos fluidos hidrotermais é a de remobilizar e concentrar os elementos químicos necessários à gênese da esmeralda e que estão dispersos pelo corpo rochoso (CHEILLETZ; GIULIANI, 1996). Comparado à esmeralda Tipo I, cuja gênese se dá na interface entre a intrusão granítica e rocha máfica a ultramáfica, a esmeralda de gênese Tipo II tende a apresentar teores reduzidos em Fe

(SAESEAW *et al.*, 2019). No que diz respeito à esmeralda colombiana, a pirita formada *a priori* atua retirando Fe do sistema (PIGNATELLI *et al.*, 2015). Como resultado, têm-se como espectro em UV-Vis-NIR típico da esmeralda dessa região a ausência de absorção em 810 nm. Entretanto, nem toda esmeralda colombiana deixará de exibir absorção em 810 nm (SAESEAW *et al.*, 2019), bem como a pirita não é exclusiva da esmeralda colombiana e nem da gênese Tipo II. Nos depósitos brasileiros, a pirita pode ser encontrada na esmeralda Tipo I de Carnaíba (BA) e Tipo II de Campos Verdes (GO) (DUARTE *et al.*, 2003).

A esmeralda de Campos Verdes (Santa Terezinha), Goiás, é classificada como Tipo II. É extraída no Distrito Esmeraldífero de Campos Verdes (DECV), pertencente à Sequência Santa Terezinha e situado em Campos Verdes, noroeste de Goiás (ALVARENGA *et al.*, 2007).

Ainda que sua gênese não esteja relacionada à dessilicificação de um corpo granítico, o Granito São José do Alegre é apontado por diversos autores (GIULIANI *et al.*, 1990; CALLE, 1995; D'EL-REY SILVA; BARROS NETO, 2002) como a provável fonte de Be, que seria transportado por fluidos metamórficos ao longo de falhas até o local de cristalização da esmeralda durante a convergência de crátons no período da Orogênese Brasileira (ALVARENGA *et al.*, 2007). Portanto, ainda que seja classificada como Tipo II, já que sua cristalização não ocorre no contato entre o corpo granítico dessilicificado e a rocha encaixante metamorfozada, a gênese da esmeralda de Campos Verdes se dá por uma mistura de fluidos de fontes ígnea e metamórfica.

3.1 ESPECTROFOTOMETRIA EM UV-VIS-NIR E TIPO GENÉTICO

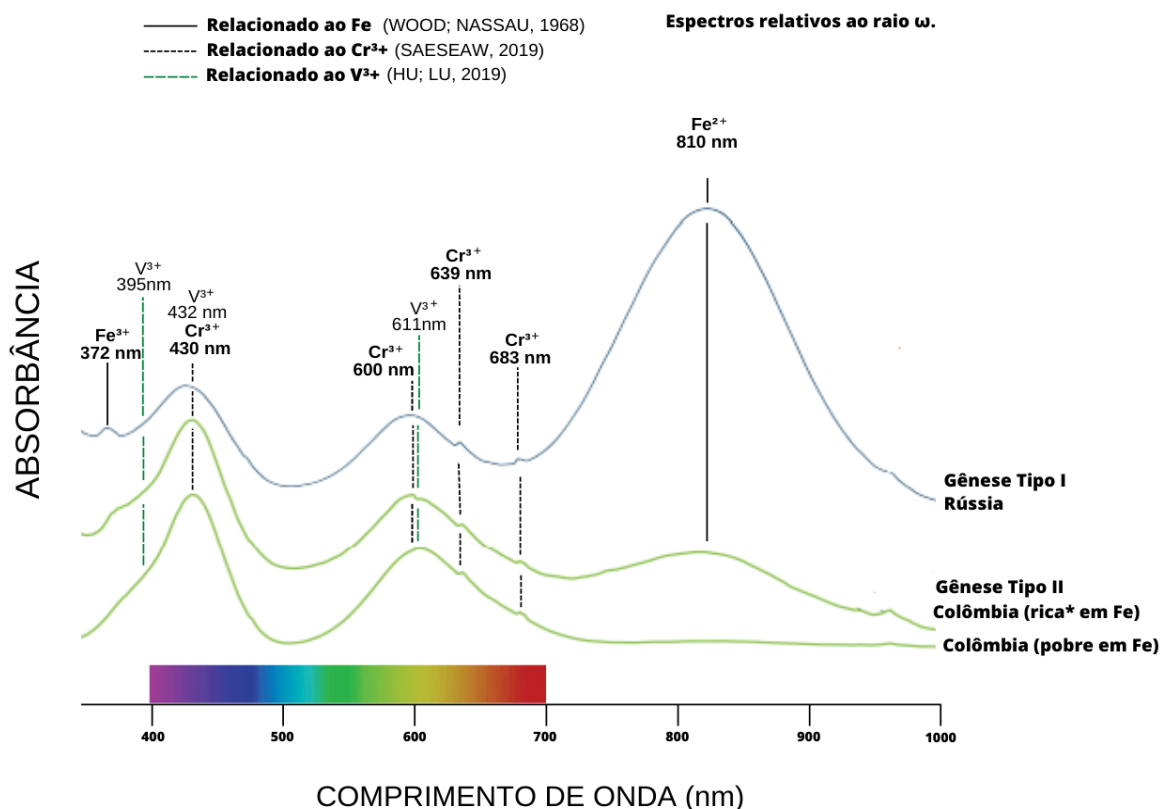
Como mencionado, a esmeralda de gênese Tipo I tende a apresentar teores de Fe total superiores a de gênese Tipo II. Uma vez que a espectrofotometria UV-Vis-NIR evidencia as absorções relacionadas ao Fe, todas anisotrópicas¹, é frequentemente empregada para a esmeralda a fim de auxiliar na sugestão da origem geográfica.

Para isso, observa-se a presença e a intensidade das absorções vistas a partir do raio ω em 372 nm, relativa ao Fe³⁺ (SAESEAW *et al.*, 2019); e em 810 nm, relativa ao Fe²⁺ (WOOD; NASSAU, 1968; HU; LU, 2020). Possivelmente, átomos

¹ Absorções que apresentam comportamento díspar a depender do direção cristalográfica observado.

circunvizinhos de Fe^{3+} podem contribuir para a absorção em 810 nm (SAESEAW *et al.*, 2019). Destarte, *a priori* pode-se afirmar que a esmeralda, e outras variedades de berilo, apresentam ambas absorções e tão intensas quanto for o enriquecimento em Fe apresentado pelo espécime. E, de fato, ao comparar os espectros típicos exibidos pela esmeralda de ambos os tipos, essa distinção é visualmente óbvia, Figura 1.

Figura 1. Espectros em UV-Vis-NIR típicos da esmeralda de gênese Tipo I e Tipo II



***considerando os padrões esperados para a esmeralda colombiana. Em termos de enriquecimento em Fe, as esmeraldas Tipo I apresentam teores superiores, como evidenciam seus espectros.**

Fonte: modificado de Saeseaw *et al.* (2019), Hu e Lu (2019), Wood e Nassau (1968)

Todavia, mesmo que seja possível a diferenciação entre os distintos tipos com base na intensidade de absorção em 810 nm, Hu e Lu (2020) afirmaram que nem sempre o berilo variedades heliodoro e água-marinha com os maiores enriquecimentos em Fe mostraram as maiores intensidades de absorção em 810 nm, quando vistas a partir do raio ω . Segundo os autores, ainda que a intensidade

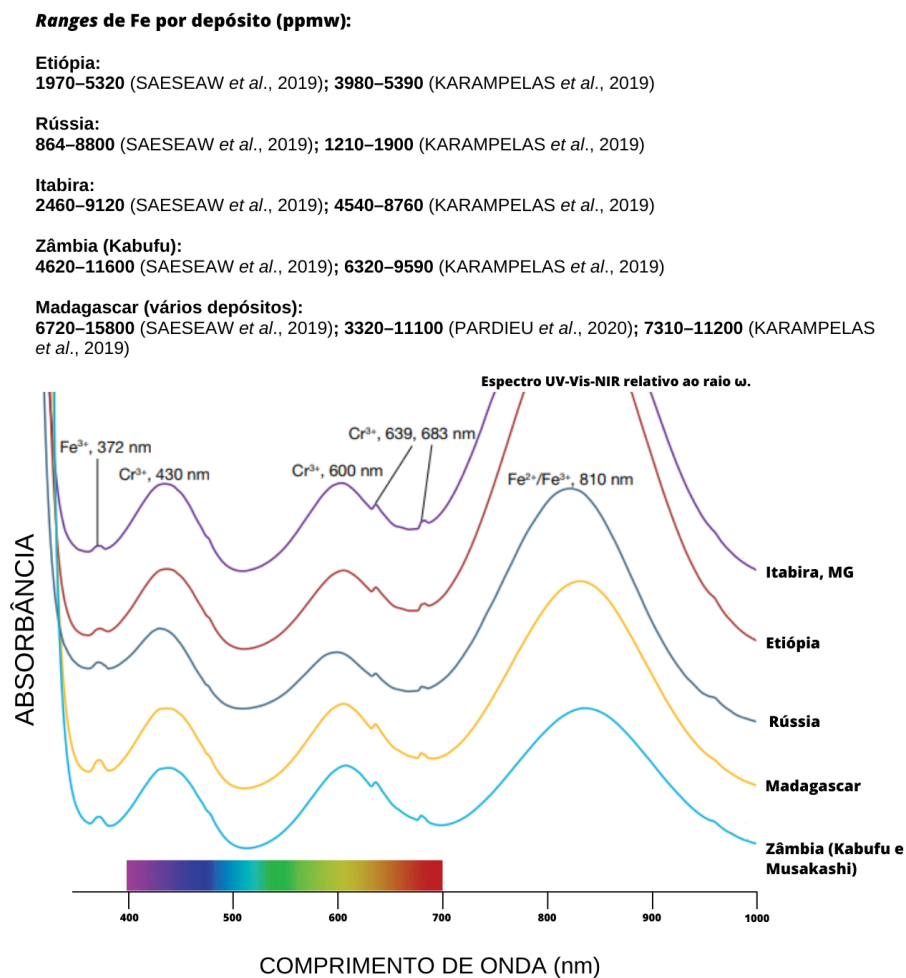
da absorção em 810 nm no raio ϵ seja naturalmente inferior, sob este raio, a intensidade parece guardar alguma proporcionalidade com os teores de Fe total. Por não ser o objeto do trabalho, nada foi dito a respeito da esmeralda. Ainda que os autores tenham se omitido a respeito desta variedade, pode-se especular que este padrão também se repita para a esmeralda. Frisa-se, todavia, que mais estudos devem ser feitos para refutar ou corroborar esta hipótese.

No mesmo artigo, Hu e Lu (2020) afirmam que a absorção está centralizada em 820 nm e não em 810 nm, como descrevem Wood e Nassau (1968) e Saeseaw *et al.* (2019). Entretanto, como as particularidades² exibidas pelo defeito são idênticas e a absorção em 810/820 nm é causada por Fe^{2+} , infere-se tratar do mesmo defeito com distinta nomenclatura. Não se sabe ao certo a localização dos íons de Fe responsáveis pela absorção em 810/820 nm, mas os autores especulam que o comportamento distinto visto a partir dos raios ω e ϵ se dê porque esses íons ocupam posições díspares na estrutura do berilo.

É possível que a intensidade da absorção em 370 nm na esmeralda, ao contrário do que se alega em 810/820 nm, seja diretamente proporcional à quantidade de Fe total, Figura 2; todavia mais estudos precisam ser feitos para corroborar ou rechaçar essa hipótese.

² Absorção em UV-Vis-NIR mais intensa no espectro relativo ao raio ω . No espectro relativo ao raio ϵ , este defeito é camuflado pela banda de absorção em ~600 nm na água-marinha.

Figura 2. Teores de Fe e absorção em 370 nm em esmeralda Tipo I de distintos depósitos. Note que a intensidade em 810 nm não parece ser proporcional ao enriquecimento em Fe apresentado.



Fonte: modificado de Saeseaw *et al.* (2019); Karamelas *et al.* (2019).

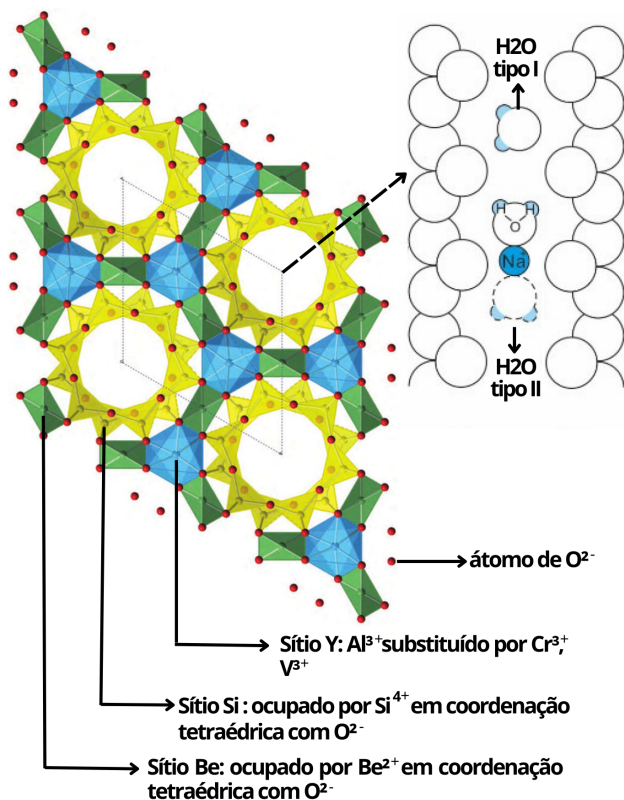
4. ESMERALDA

4.1. ESTRUTURA CISTALOGRAFICA

O mineral berilo, um silicato de berílio e alumínio ($\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$), pertence ao grupo dos ciclossilicatos e se cristaliza no sistema hexagonal. Sua estrutura é

composta por três sítios cristalográficos unidos pelo compartilhamento de átomos de oxigênio, Figura 3.

Figura 3. Estrutura cristalográfica do berilo variedade esmeralda vista da seção basal.



Fonte: modificado de Anovitz *et al.* (2013); Fukuda (2012).

O empilhamento de anéis formados por tetraedros de sílica geram canalículos estruturais orientados paralelamente ao eixo c que estão frequentemente preenchidos por água. Quando empobrecidos em álcalis, os átomos de hidrogênio da molécula de água são dispostos paralelamente à direção do eixo c gerando “água Tipo I”, ver Figura 3. Em espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), a “água Tipo I” é expressa por meio das absorções anisotrópicas em 1.542 cm^{-1} e 3.555 cm^{-1} , vistas a partir do raio ω ; e em 3.694 cm^{-1} , vista a partir do raio ε . Havendo enriquecimento em álcalis, os átomos de hidrogênio são dispostos perpendicularmente à direção do eixo c formando “água Tipo II”, novamente ver Figura 3, expressa pelas absorções em 3.655 cm^{-1} , a partir do raio ω ; e em 1.628

cm^{-1} e 3.592 cm^{-1} , a partir do raio ϵ (WOOD; NASSAU, 1968). A esmeralda de gênese Tipo I tende a apresentar maiores teores de álcalis (SCHWARZ, 1987).

4.2. ESMERALDA E A COR

O berilo é um mineral alocromático, portanto é incolor quando desprovido de cromóforos³. Na esmeralda, os cromóforos obrigatoriamente são Cr^{3+} e/ou V^{3+} que substituem íons de Al^{3+} no sítio octaédrico (FRITSCH; ROSSMAN, 1987). O berilo, ainda que verde, mas cuja cor é causada por outro cromóforo não pode ser considerado esmeralda e recebe a denominação comercial de “berilo verde”. Neste caso, a cor verde se dá pela presença de ambos defeitos relacionados ao Fe relativos às cores azul e amarela (WOOD; NASSAU, 1968).

As concentrações dos cromóforos são por praxe discriminadas em partes por milhão (ppm) e variam de espécime para espécime, ainda que cada depósito apresente *range* mais ou menos próprio. A esmeralda de Malipo, China, apresenta, comparativamente, teores altos em $\text{V}^{3+} = 966$ a 4.568 ppmw (partes por milhão por peso) e baixos em $\text{Cr}^{3+} = 3$ a 870 ppmw (HU; LU, 2020). A dos Urais, Rússia, apresenta teores moderados em $\text{Cr}^{3+} = 318$ a 1.700 ppmw e relativamente baixos em $\text{V}^{3+} = 29$ a 128 ppmw (KARAMPELAS *et al.*, 2019). Frisa-se que a análise dos teores de cromóforos *per se* são insuficientes para determinar a origem geográfica do espécime.

As absorções na região do UV-Vis-NIR geradas por Cr^{3+} , V^{3+} , Fe^{3+} e Fe^{2+} na esmeralda estão discriminadas na Tabela 2. É importante ressaltar que essas absorções podem encontrar-se deslocadas.

³ Etimologia: (grego) *khrōma* (χρώμα): “cor” + *phoros* (φόρος): “portador”. Cromóforos são elementos químicos responsáveis por conferir cor a um material. A cor final é dada pela junção dos comprimentos de onda (λ) transmitidos.

Tabela 2. Absorções vistas na esmeralda em UV-Vis-NIR

Cromóforo	Raio ω :	Raio ϵ :
Cr ³⁺	~426 nm	~430 nm
	~600 nm	~660 nm
	~639 nm	~683 nm*
	~683 nm	
V ³⁺	~432 nm	~425 nm
	~611 nm	~644 nm
	~395 nm**	~395 nm**
Fe ³⁺	~370 nm	-
Fe ²⁺	~810/820 nm*	~810/820 nm ~600 nm
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	-	~600 nm

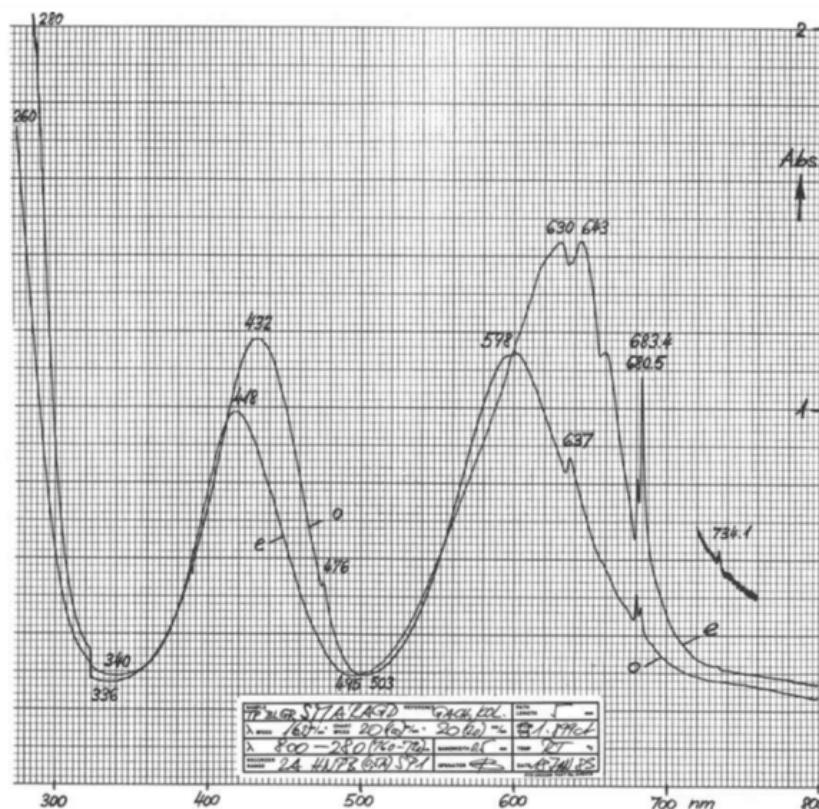
* Absorção de maior intensidade.

** "Ombro" associado às absorções em ~432 nm e ~425 nm.

Fonte: compilado de Hu e Lu (2020); Saeseaw *et al.* (2019); Hu e Lu (2019).

Comparativamente, o Cr³⁺ tem maior capacidade de pigmentação em relação ao V³⁺, isso significa que quantidades relativamente baixas desse cromóforo já exercem impacto na cor. Quanto maior a razão entre os teores de Cr³⁺ e V³⁺, mais azulada tenderá ser a esmeralda (BOSSHART, 1991). A nuance azulada é causada pela menor intensidade de absorção em 430 nm, λ referente à cor azul. Esse fenômeno é anisotrópico e visto somente a partir do raio ϵ , Figura 4.

Figura 4. Espectro UV-Vis-NIR de esmeralda colombiana verde-azulada cuja razão $\text{Cr}^{3+}/\text{V}^{3+} \approx 4$. A letra “e” está para “raio ϵ ” e a letra “o” está para “raio ω ”



Fonte: Bosshart (1991).

4.2.1. Nuances secundárias: o papel do ferro

Pontualmente, o Fe contribui para ganhos em nuance azulada na esmeralda. Entretanto, ainda que esse elemento atue como cromóforo no heliodoro, não está demonstrada a sua participação na cor da esmeralda verde-amarelada.

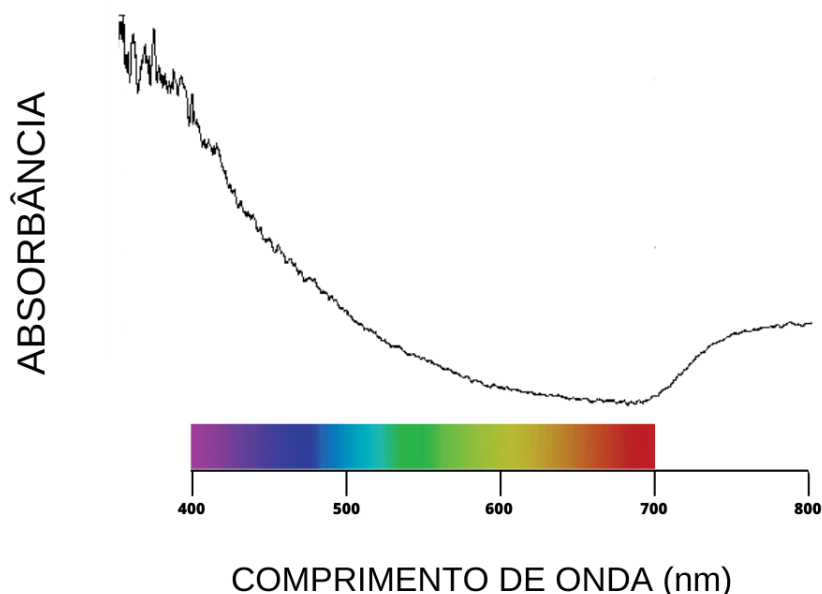
A cor amarela do heliodoro se deve a incorporação de Fe^{3+} que substitui o Al^{3+} no sítio octaédrico do berilo⁴ e causa banda de absorção isotropa⁵ que absorve mais intensamente os λ inferiores. Essa banda de absorção tem intensidade gradativamente reduzida a medida em que se aproxima de λ próximos a região do

⁴ Andersson (2013) propõe que o cromóforo Fe^{3+} responsável pela cor amarela esteja localizado em um sítio tetraédrico na estrutura do berilo. O Fe^{3+} resultaria da oxidação do Fe^{2+} , cuja captura do elétron se dá por meio de uma armadilha estrutural indeterminada. O autor também não conseguiu determinar em qual sítio tetraédrico está localizado o cromóforo Fe^{3+} que, segundo ele, causaria cor amarela ao berilo.

⁵ Pode ser visualizada em ambos raios cristalográficos e não sofre qualquer variação seja em intensidade, seja em λ a partir de qualquer raio observado.

infravermelho, Figura 5. Não há correlação direta entre enriquecimento em Fe e saturação de cor, já que heliodoros com maiores teores totais de Fe não necessariamente apresentam cor mais intensa (HU; LU, 2020).

Figura 5. Espectro UV-Vis-NIR sem polarização do heliodoro.

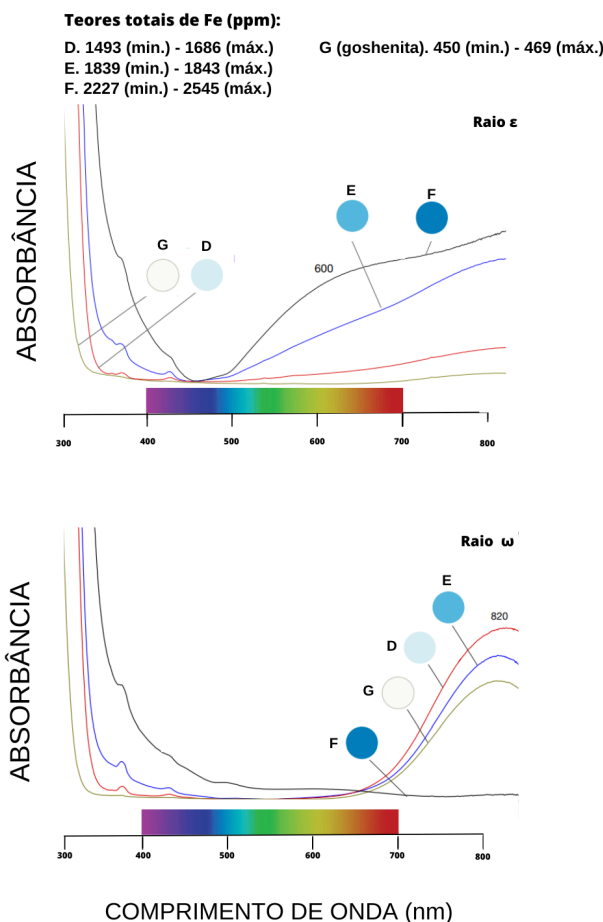


Fonte: autora (2023).

Na esmeralda, a absorção relacionada ao Fe^{3+} comumente se limita a um pequeno pico em $\lambda \sim 370$ nm visto a partir do raio ω . O impacto na cor é nulo já que o λ se encontra fora do espectro visível. Segundo Hu e Lu (2020), essa absorção estava presente em todas as amostras de água-marinha analisadas e não exercia qualquer influência em suas cores. No heliodoro, esse defeito é camuflado pela banda de absorção relativa a cor amarela, ver Figura 5.

Na água-marinha, a cor azul é causada por átomos de Fe^{2+} e transferência eletrônica entre pares $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (Wood and Nassau, 1968; Lin et al., 2013) que geram banda de absorção anisotrópica em ~ 600 nm vista a partir do raio ϵ (HU; LU, 2020), Figura 6. Tem-se ainda, como consequência, pleocroísmo azul mais intenso visto a partir desse raio.

Figura 6. Espectro UV-Vis-NIR polarizado da água-marinha. As intensidades das absorções em 820 nm não são proporcionais ao enriquecimento em Fe exibido pelas amostras, já a intensidade de absorção em 600 nm guarda proporcionalidade

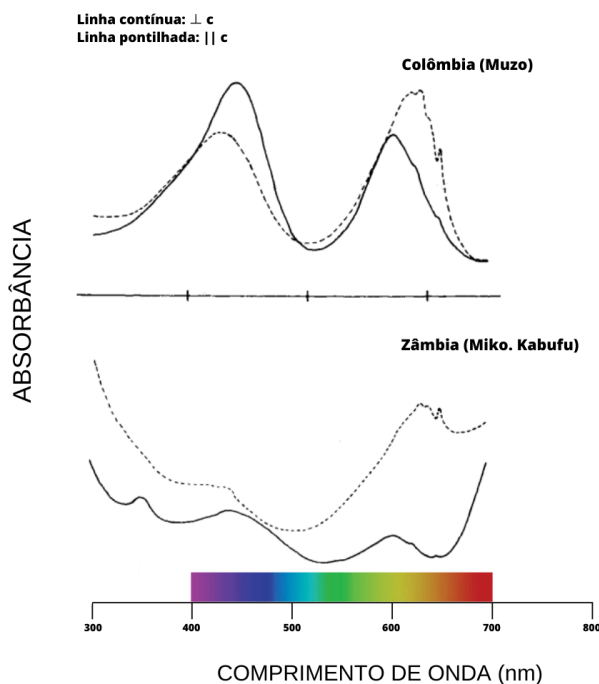


Fonte: modificado de Hu e Lu (2020).

O local exato ocupado pelo Fe^{2+} e pares $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ na água-marinha é uma questão em aberto, mas sabe-se que quando comparado ao heliodoro, o cromóforo da água-marinha responsável pela cor azul é menos efetivo na pigmentação, portanto necessita de maiores quantidades (em relação ao que seria devido ao Fe^{3+} no heliodoro) para causar impacto na cor. Parece existir correlação direta entre enriquecimento dos teores totais de Fe e ganho de cor azul para a água-marinha (HU; LU, 2020), ver Figura 6. Mais estudos necessitam ser realizados a fim de demonstrar se essa correlação também se apresenta para a esmeralda, ou seja: se o enriquecimento Fe predispõe ganhos em nuances azuladas causada pela banda

de absorção anisotrópica em 600 nm. Ainda que essa seja uma questão em aberto, na esmeralda de Kabufu (Zâmbia) que se caracteriza por altos teores totais de Fe, ver Figura 2, a banda de absorção anisotrópica em 600 nm, típica da água-marinha, pode ser visualizada a partir do raio ϵ , Figura 7. Este defeito confere à esmeralda cor e pleocroísmo azulados visto a partir do raio ϵ (SCHMETZER; BANK, 1981).

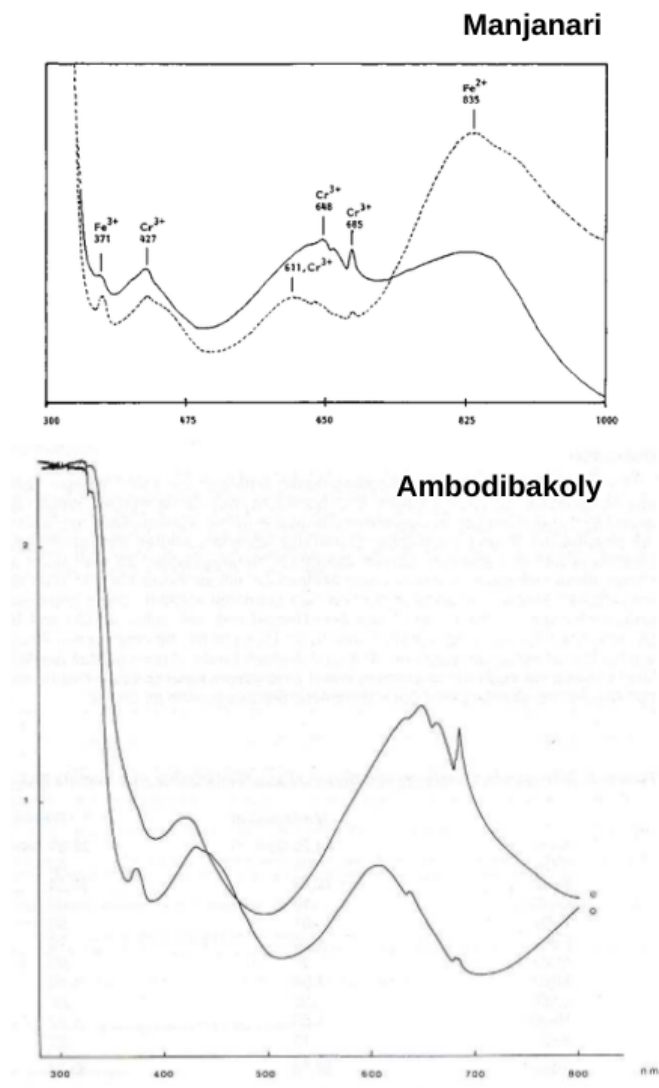
Figura 7. Espectro UV-Vis-NIR da esmeralda de Kabufu exibindo componente típico da água-marinha



Fonte: modificado de Schmetzer e Bank (1981).

O mesmo defeito também foi relatado na esmeralda de Ankadilalana (atual Ambodibakoly), Madagascar (HÄNNI; KLEIN, 1982) e Manjanari, também Madagascar (SCHWARZ; HENRI, 1992), Figura 8. A esmeralda de Madagascar, de modo geral, apresenta altos teores em Fe, ver Figura 2. Novamente, esse defeito, típico da água-marinha, causa cor verde-azulada nestas esmeraldas.

Figura 8. Esmeralda de Ambodibakoly e Manjanari exibindo componente típico da água-marinha. No espectro superior, a linha contínua se refere ao espectro do raio ϵ . No espectro inferior a letra “e” está para “raio ϵ ” e a letra “o” está para “raio ω ”



Fonte: Hänni e Klein (1982); Schwarz e Henri (1992)

Frisa-se que a absorção em 810/820 nm não causa cor, já que seu λ se encontra fora da região do espectro visível (HU; LU, 2020; SCHWARTZ, 1987).

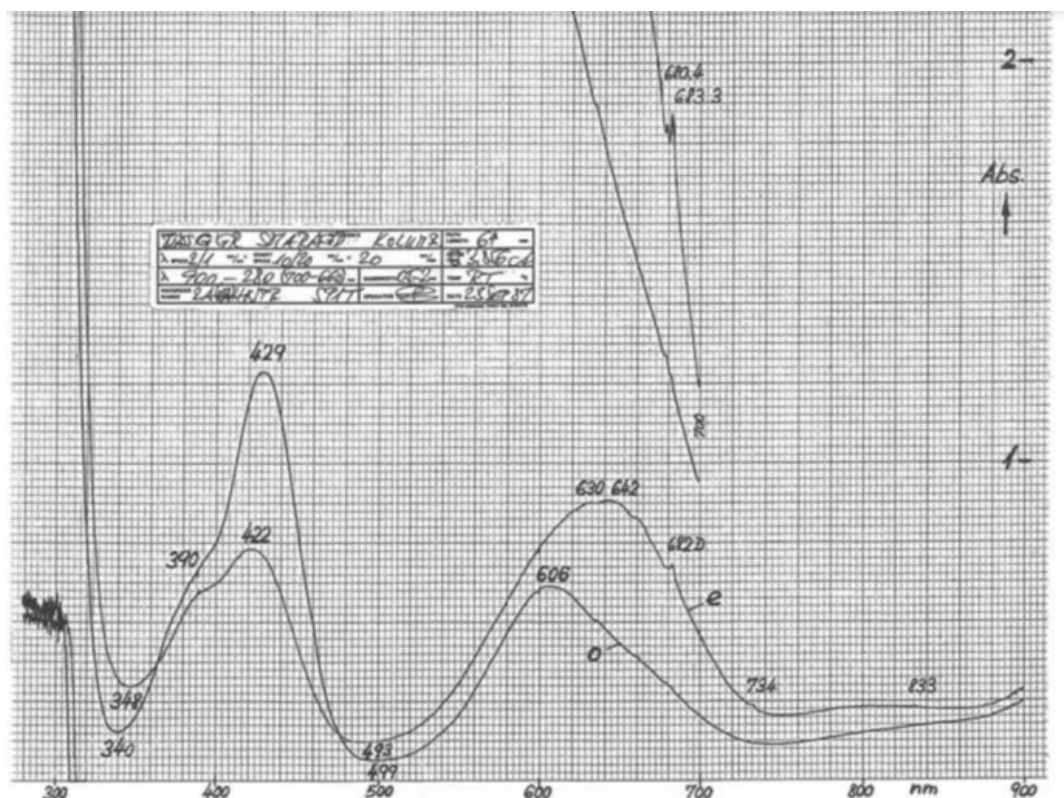
4.2.2. Nuances secundárias: o papel do vanádio

O V^{3+} substitui o Al^{3+} no sítio octaédrico do berilo, e suas principais absorções estão superimpostas as do Cr^{3+} , ver Tabela 1.

Ainda que as absorções sejam superimpostas, o enriquecimento em V^{3+} intensifica a absorção em ~ 432 nm (BOSSHART, 1991; HU; LU, 2019), λ referente à cor azul. Esse fenômeno é anisotrópico e visto somente a partir do raio ω . Na

esmeralda enriquecida em V^{3+} , a absorção em ~ 432 nm tem intensidade superior à vista em ~ 600 nm em UV-Vis-NIR, Figura 9. O V^{3+} também gera um “ombro”⁶ de absorção em ~ 395 nm (HU; LU, 2019), ver Tabela 1.

Figura 9. Espectro UV-Vis-NIR de esmeralda verde-amarelada colombiana cuja razão $Cr^{3+}/V^{3+} \approx 0,8$

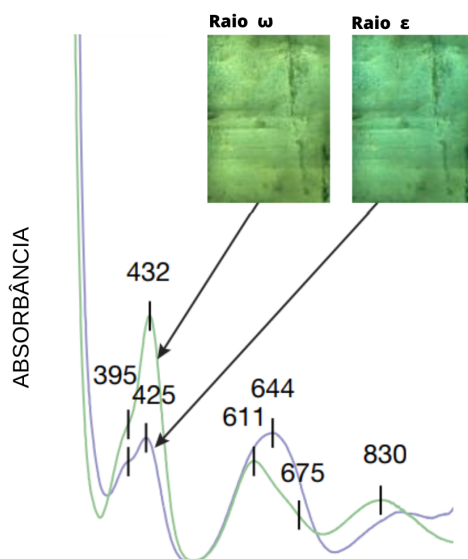


Fonte: Bosshart (1991).

No espectro UV-Vis-NIR referente ao raio ω da esmeralda enriquecida em V^{3+} , a intensidade da absorção em ~ 432 nm é, no máximo, duas vezes superior em relação a absorção vista no mesmo λ a partir raio ϵ (HU; LU, 2019). A maior absorção em ~ 432 nm no raio ω intensifica o pleocroísmo verde-amarelado, Figura 10.

⁶ Tradução do inglês *shoulder*.

Figura 10. UV-Vis-NIR da esmeralda enriquecida em V^{3+} de Malipo, China. O enriquecimento em V^{3+} intensifica o pleocroísmo verde-amarelado visto no raio ω



Fonte: modificado de Hu, Lu (2019).

Como resultado da intensificação da absorção em ~ 432 nm, a cor final da esmeralda rica em V^{3+} assume matiz verde-amarelado, Figura 11.

Figura 11. Esmeraldas ricas em V^{3+} de Malipo, China, exibindo cores verde-amarelada



Fonte: modificado de Hu, Lu (2019).

5. RESULTADOS

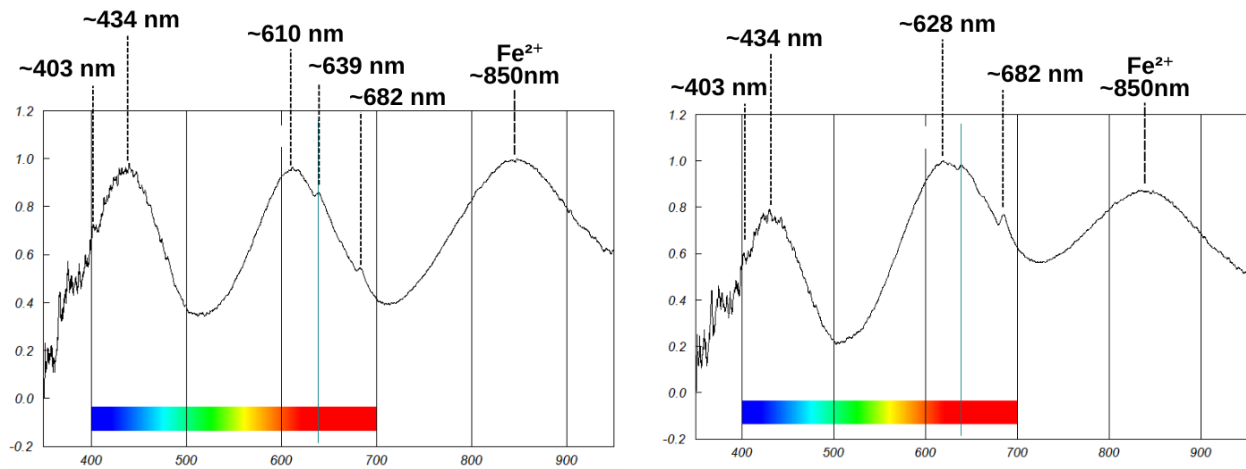
5.1 INCLUSÕES

Em microscopia de imersão, pôde-se observar na esmeralda de Campos Verdes (GO) os seguintes fenômenos de crescimento: zoneamento de cor que apresenta maior saturação na zona marginal, feição também descrita no trabalho de Schwarz (1987) e Duarte *et al.* (2003). Estrias de crescimento, descritas por Schwarz (1987). Quando em seção basal, essas estrias tendem a exibir padrão hexagonal seguindo a forma prismática do berilo. Apresentam abundância em inclusões sólidas de natureza majoritariamente protogenética, mas as inclusões fluidas eram ausentes; o que corrobora com a descrição feita por Schwarz (1987). As inclusões sólidas, aliadas ao intenso fraturamento preenchido por material epigenético conferiu às amostras baixa qualidade gemológica.

5.2 ESPECTROSCOPIA EM UV-Vis-NIR

Os espectros em UV-Vis-NIR das seções lateral (que recebem a contribuição dos raios ω e ϵ) e basal (que recebem a contribuição do raio ω , apenas) das esmeraldas analisadas são compatíveis com a esmeralda de gênese Tipo II e apontam para um relativo enriquecimento em Fe, similar ao visto para a esmeralda Tipo II de Davdar, China, e Afeganistão (SAESEAW *et al.*, 2019). Frequentemente a absorção relativa ao Fe^{2+} apareceu deslocada em ~ 850 nm (e não em 810/820 nm). Dentre as esmeraldas analisadas, a amostra A6 apresentou absorção mais intensa em 850 nm, Figura 12. Ainda que a correlação direta entre intensidade de absorção em 850 nm e enriquecimento em Fe possa não se fazer presente, em especial quando observada sob o raio ω (HU; LU, 2020), a maior absorção em ~ 850 nm sugere que esta amostra tem o maior enriquecimento em Fe dentre as demais analisadas.

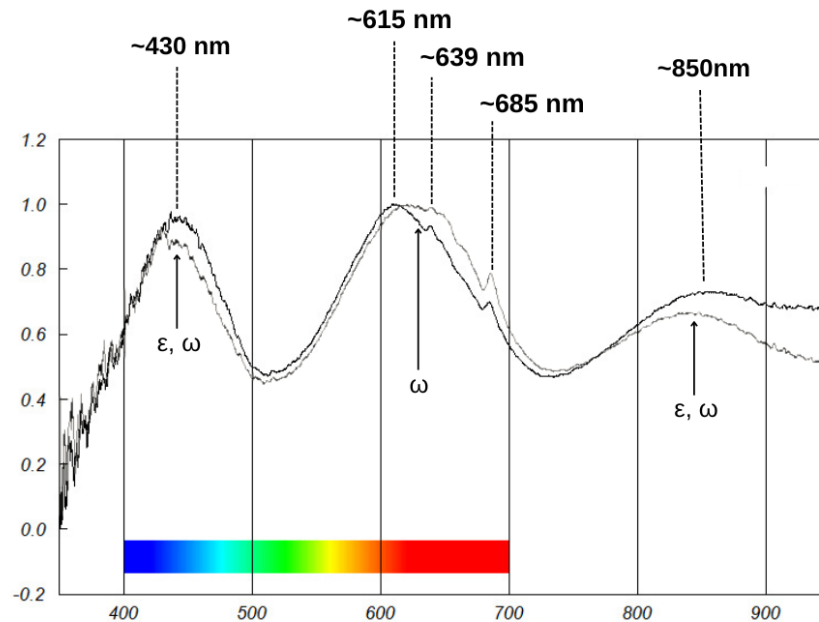
Figura 12. Espectros UV-Vis-NIR das seções basal e lateral, respectivamente, referente a amostra A6



Fonte: autora (2023).

A amostra A6 também aparenta exibir “ombro” isotrópico atribuído ao V^{3+} , absorção deslocada em ~ 402 nm. Entretanto, como o equipamento utilizado não apresenta boa acurácia espectral para $\lambda < 400$ nm, a interpretação da natureza desta absorção e a visualização do pico relativo ao Fe^{3+} em 370 nm ficaram prejudicadas. Ainda sim, ao analisarmos o comportamento da absorção em ~ 434 nm (e não 430 nm como o descrito na literatura) em diferentes direções cristalográficas, deixa claro que o cromóforo predominante para a amostra A6 é o Cr^{3+} . Analisando o pleocroísmo exibido por esta amostra, nota-se sua fórmula pleocroica relativa ao raio ϵ apresenta tom verde-azulado mais intenso quando comparado a amostras que exibem maior intensidade de absorção em ~ 430 na seção lateral. Observando os demais espectros, nota-se que o Cr^{3+} é o elemento cromóforo que predomina na esmeralda de Campos Verdes, Figura 13; observação corroborada com o trabalho de Duarte *et al.* (2003).

Figura 13. Espectro representativo da esmeralda de Campos Verdes, Goiás, referente a amostra A4. Nota-se que o Cr^{3+} predomina como cromóforo. As seções utilizadas para os espectros possuem, ambas, 2 mm de espessura



Fonte: autora (2023).

CONCLUSÃO

A esmeralda de Campos Verdes (Santa Terezinha), Goiás, tem como características o tamanho relativamente pequeno e seus cristais tendem a apresentar geminações em (1100) e (1101). São insipientes em inclusões fluidas e predominam como inclusões os distúrbios de crescimento: zonamento de cor e estrias, bem como numerosas inclusões sólidas. As amostras analisadas são intensamente fraturadas e suas fraturas frequentemente estão preenchidas por material epigenético; esses fatores: abundância em inclusões sólidas e fraturamento conferem baixa qualidade gemológica. Seus espectros em UV-Vis-NIR exprimem que a esmeralda dessa região tende a apresentar relativo enriquecimento em Fe^{2+} , tornando possível a sua separação da esmeralda colombiana, e o cromóforo predominante é Cr^{3+} . A predominância em Cr^{3+} isenta à esmeralda da região de nuances secundárias amareladas causadas pelo progressivo enriquecimento em V^{3+} e que são frequentemente depreciativas. As impurezas de Fe não atuam como elemento cromóforo nesta esmeralda.

REFERÊNCIAS

- ALVARENGA, C. J. S. *et al.* (Coord.). Carta Geológica da folha Santa Terezinha de Goiás SD.22-Z-A-III: escala 1:100.000. Goiânia: UnB/CPRM, 61 p. 2007. **Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil - PLGB; Programa Geologia do Brasil**
- ANDERSSON, L. O. The yellow color center and trapped electrons in beryl. **The Canadian Mineralogist**, v. 51, n. 1, p. 15-25, 2013.
- ANOVITZ, L. M. *et al.* Anisotropic dynamics of water ultraconfined in macroscopically oriented channels of single-crystal beryl: A multifrequency analysis. **Physical Review E**, v. 88, n. 5, p. 052306, 2013.
- BOSSHART, G. Emeralds from Colombia (part 2). **Journal of Gemmology**, v. 22, n. 7, p. 409-425, 1991.
- CALLE, C. H. T.; PIRES, A. C. B. Geophysical and geochemical processing of data from the Santa Terezinha de Goiás region, Brazil. Congresso Internacional da Sociedade Brasileira de Geofísica, 4, 1995, Rio de Janeiro. **Anais..** Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Geofísica, 1995.
- CASSEDANE, J. P.; SAUER, D. A. The Santa Terezinha de Goiás emerald deposit. **Gems & Gemmology**. v. 20, n. 1, p. 4-13, 1984.
- CHEILLETZ, A.; GIULIANI, G. The genesis of colombian emeralds: A restatement. **Mineralium Deposita**, v. 31, n. 5, p. 359-364, 1996.
- CUI, Di. *et al.* A study of emeralds from Davdar, North-Western China. **Journal of Gemmology**. v. 37, n. 4, p. 416-424, 2020.
- D'EL-REY SILVA, L. J. H.; BARROS NETO, L. S. The Santa Terezinha-Campos Verdes emerald district, central Brazil: structural and Sm-Nd data to constrain the tectonic evolution of the Neoproterozoic Brasília belt. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 15, n. 6, p. 693-708. 2002.
- DUARTE, L. C. *et al.* Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**. Porto Alegre, RS. v. 30, n. 2 (2003), p. 3-15., 2003.
- FRITSCH, E. *et al.* An update on color in gems. Part 1: Introduction and colors caused by dispersed metal ions. **Gems & Gemmology**, v. 23, n. 3, p. 126-139, 1987.
- FUKUDA, J. Water in rocks and minerals-species, distributions, and temperature dependences. In: THEOPHANIDES T. (ed). **Infrared Spectroscopy-Materials Science, Engineering and Technology**. Rijeka: InTech, p. 77-96, 2012.
- GILBERTSON, A. Colored gemstone value factors. **Research News**. 2018. Disponível em: <https://www.gia.edu/gia-news-research/value-factors-design-cut-quality-colored-gemstone-value-factors>. Acesso: 16 de julho, 2023.
- GIULIANI, G. *et al.* Emerald deposits: a review and enhanced classification. **Minerals**, v. 9, n. 2, pp. 105-168, 2019.
- GIULIANI, G.; GROAT, L. A. Geology of corundum and emerald gem deposits: A review. **Gems & Gemmology**. v. 55, n. 4, p. 464-489, 2019.
- HÄNNI, H. A.; KLEIN, H. H. Ein smaragdorkommen in Madagaskar. **Zeitschrift der Deutschen Gemmologischen Gesellschaft**. v. 21, n.1, p. 71-77 1982. D.
- HU, Y; LU, R. Color characteristics of blue to yellow beryl from multiple origins. **Gems & Gemmology**. v. 56, n. 1, p. 54-65, 2020.

HU, Y.; LU, R. Unique vanadium-rich emerald from Malipo, China. **Gems & Gemology**, v. 55, n. 3, p. 338-352, 2019.

KARAMPELAS, S. *et al.* Emeralds from the most important occurrences: chemical and spectroscopic data. **Minerals**, v. 9, n. 9, p. 561-572, 2019.

LIN J. *et al.* Iron pairs in beryl: New insights from electron paramagnetic resonance, synchrotron X-ray absorption spectroscopy, and ab initio calculations. **American Mineralogist**, v. 98, n. 10, p. 1745–1753, 2013.

PARDIEU, V. *et al.* Update on emeralds from the Mananjary-Irondro area, Madagascar. **The Journal of Gemmology**, v. 37, n. 4, p. 416–425, 2020.

PIGNATELLI, I. *et al.* Colombian trapiche emeralds: recent advances in understanding their formation. **Gems & Gemology**, v. 51, n. 3, 2015.

RUDNICK, R. L.; GAO, R. L. (2003) **Composition of the continental crust**. Ed. The Crust. Treatise on Geochemistry Series, v. 3. Amsterdam: Elsevier Science, pp. 1–64.

SAESEAW, S. *et al.* Geographic origin determination of emerald. **Gems & Gemology**. v. 55, n. 4, p. 614 - 646, 2019.

SCHMETZER, K. Analysis of three-phase inclusions in emerald. **Gems & Gemology**, v. 50, n. 4, p. 316-319, 2014.

SCHMETZER, K.; BANK, H. An unusual pleochroism in zambian emerald. **Journal of Gemmology**, v. 17, n. 7, p. 443–445, 1981.

SCHWARZ, D.; HENN, U. Emeralds from Madagascar. **Journal of Gemmology**, v. 23, n. 3, p. 140-149, 1992

SCHWARZ, D. **Esmeraldas: inclusões em gemas**. Ouro Preto: Imprensa Universitária, Universidade Federal de Ouro Preto, 1987.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO. Biblioteca Central. Normalização de referências: NBR 6023:2002. 2 ed. Vitória, ES: EDUFES, 2015. Disponível em: <http://repositorio.ufes.br/handle/10/1532>. Acesso em: 20 jun. 2023.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO. Biblioteca Central. Normalização e apresentação de trabalhos científicos e acadêmicos. 2 ed. Vitória, ES: EDUFES, 2015. Disponível em: <http://repositorio.ufes.br/handle/10/1533>. Acesso em: 20 jun. 2023.

VERTRIEST, W. 2020 Geology 101: Natural processes that form colored gemstones. **GIA Knowledge Sessions Webinar Series**. Gemological Institute of America. Disponível em: https://www.youtube.com/watch?v=mDIRqF_02DE&ab_channel=OfficialGIChannel. Acesso: 23 de junho, 2023.

WOOD, D. L.; NASSAU, K. The characterization of beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy. **American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials**, v. 53, n. 5-6, p. 777-800, 1968.

ZWAAN, J. C. *et al.* Emeralds from the Kabufu area, Zambia. **Gems & Gemology**. v. 41, n. 2, p. 116–148. 2005.