

**UNESP - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
**Campus de Rio Claro (SP)**

CASSANDRA TERRA BARBOSA

**A COR DO CITRINO: EFEITO DE IRRADIAÇÃO E  
TRATAMENTO TÉRMICO**

Rio Claro – SP  
2009

**UNESP - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
**Campus de Rio Claro (SP)**

CASSANDRA TERRA BARBOSA

**A COR DO CITRINO: EFEITO DE IRRADIAÇÃO E  
TRATAMENTO TÉRMICO**

Orientador: Dr. Antenor Zanardo

Co-Orientador: Dr. Rainer Aloys Schultz-Güttler

*Trabalho de Conclusão do Curso de Geologia,  
apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências  
Exatas – UNESP, campus de Rio Claro, como parte  
das exigências para o cumprimento da disciplina  
Trabalho de Conclusão de Curso no ano letivo de  
2009”*

Rio Claro – SP  
2009

## ÍNDICE

<b>RESUMO</b>	v
<b>ABSTRACT</b>	vi
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	1
<b>2. OBJETIVOS</b>	2
<b>3. MATERIAIS, MÉTODO E ETAPAS DE TRABALHO</b>	3
<b>4. GEOLOGIA REGIONAL</b>	9
<b>4.1 Geologia da Serra do Espinhaço</b>	9
<b>4.2 Geologia do Domínio Santana do Araguaia</b>	11
<b>4.3 Gênese dos Depósitos de Quartzo</b>	13
4.3.1. Veios Hidrotermais	13
4.3.2. Pegmatitos Graníticos	14
<b>5. BASES TÉCNICAS NECESSÁRIAS PARA O ESTUDO</b>	14
<b>5.1. Propriedades Estruturais e Cristaloquímicas do Quartzo</b>	14
<b>5.2. Teoria e Métodos de Classificação das Cores</b>	17
<b>5.3. Métodos de Tratamento do Citrino</b>	21
5.3.1. A Causa da Cor Relacionada à Irradiação	21
5.3.2. A Cor nos Citrinos	23
<b>6. RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO</b>	25
<b>6.1. Amostras de Corinto (MG)</b>	25
<b>6.2. Amostras de Diamantina (MG)</b>	26
6.2.1. Resultados obtidos após aquecimento a temperatura constante de 220°C	28
6.2.2. Resultados obtidos após aquecimento a temperatura constante de 260°C	28
<b>6.3. Amostras de Santana do Araguaia (PA)</b>	31
6.3.1. Resultados obtidos após aquecimento a temperatura constante de 250°C	33
6.3.2. Resultados obtidos após aquecimento a temperatura constante de 270°C	33
6.3.3. Resultados obtidos após aquecimento a temperatura constante de 320°C	34
<b>6.4. Amostras de Sento Sé (BA)</b>	37
6.4.1. Classificação das cores dos citrinos naturais	37
6.4.2. Aquecimento a 260°C	39
6.4.3. Aquecimento entre 250°C e 320°C	40
<b>6.5. Cristais de quartzos de Origem Desconhecida</b>	42
<b>6.6. Produtos Beneficiados</b>	44
<b>7. CONCLUSÕES</b>	45
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	47

## ÍNDICE DAS ILUSTRAÇÕES

### FOTOS

Foto 1– Quartzos incolores antes do tratamento e após irradiação por $^{60}\text{Co}$ .	3
Foto 2 – Calibragem do forno Black & Decker-FT90 utilizando um termopar tipo K	5
Foto 3– Cristais de quartzo provenientes de Corinto (lote CO1) após aquecimento a uma temperatura de 220°C (cristal A) e 260°C (cristal B).	25
Foto 4 – Amostras de Corinto (lote CO2) após aquecimento à temperatura de 220°C e 320°C, com seus respectivos tempos de clareamento.	26
Fotos 5– Cristais de quartzo provenientes de Corinto com diferentes tonalidades dentro do mesmo cristal.	26
Foto 6 – Cristais de quartzo provenientes de Diamantina (lote DI3), aquecidos à temperatura constante de 260°C durante 15 minutos.	30
Foto 7 – Evolução das cores dos cristais de quartzo provenientes de Diamantina com tempos constantes (15 e 30 minutos) e submetidos às diferentes temperaturas (220°C/260°C).	31
Foto 8 – Evolução das cores dos cristais de quartzo provenientes de Diamantina com tempos constantes (45 e 60 minutos), e submetidos às diferentes temperaturas (220°C/260°C).	31
Foto 9– Evolução das cores dos cristais de quartzo provenientes de Diamantina com tempo constante (75 minutos), e submetidos às diferentes temperaturas (220°C/260°C).	31
Foto 10 – Evolução das cores dos cristais de quartzo provenientes de Santana do Araguaia com tempo constante (15 minutos) e submetidos às diferentes temperaturas (250°C/270°C/320°C).	35
Foto 11 – Evolução das cores dos cristais de quartzo provenientes de Santana do Araguaia com tempo constante (30 minutos) e submetidos às diferentes temperaturas (250°C/270°C/320°C).	35
Foto 12 – Evolução das cores dos cristais de quartzo provenientes de Santana do Araguaia com tempo constante (45 minutos) e submetidos às diferentes temperaturas (250°C/270°C/320°C).	35

Foto 13 – Evolução das cores dos cristais de quartzo provenientes de Santana do Araguaia com tempo constante (60 minutos) e submetidos às diferentes temperaturas (250°C/270°C/320°C).	36
Foto 14 – Cristais de quartzo tratados denominados “green gold”, provenientes de Santana do Araguaia (PA).	36
Foto 15– Citrinos brutos irradiados naturalmente provenientes de Sento Sé (BA), com coloração variando do marrom escuro até o amarelo quase incolor.).	38
Foto 16 – Citrino natural após tratamento térmico à 260°C.	39
Foto 17 – Coloração dos cristais de citrinos naturais de Sento Sé (BA) antes de serem submetidos ao aquecimento.	40
Foto 18 – Coloração dos cristais de citrinos naturais de Sento Sé (BA) após serem submetidos ao aquecimento à 250°C e 320°C.	40
Foto 19 – Coloração de citrinos brutos derivados da queima de ametistas: variação do marrom alaranjado até o amarelo claro.	42
Foto 20 – Coloração dos citrinos lapidados derivados da queima de ametistas: variação do marrom avermelhado até o amarelo claro.	43

## FIGURAS

Figura 1 - Mapa de localização com os locais de procedência das amostras de cristais de quartzo.	2
Figura 2 – Fluxograma dos métodos e das etapas de trabalho.	8
Figura 3 – Temperaturas registradas no forno Black & Decker-FT90 e seus valores reais resultantes no termômetro.	5
Figura 4 – Quadro com os locais de origem dos cristais de quartzo separados em lotes, suas respectivas etapas de tratamento (irradiação e aquecimento) e o sistema de classificação de cores.	9
Figura 5 – Distribuição Geográfica da Serra do Espinhaço	10
Figura 6 – Mapa geológico do Domínio Santana do Araguaia	12
Figura 7 - Gráfico mostrando a solubilidade do quartzo em água pura com gradiente geotermobárico de 35°C e 300 bar/km	13
Figura 8 – Estrutura mostrada em a sofre transformações para as formas	15
Figura 9 – Classificação dos estados de impurezas do quartzo natural	16
Figura 10 - O espectro, com três maneiras de especificar as cores numericamente.	17

Figura 11 – Círculo das cores de Newton	18
Figura 12 – A esfera das cores de Runge.	18
Figura 13 – Sistema de cores de Munsell	19
Figura 14 – Corte no sólido de cores de Ostwald.	19
Figura 15 - Diagrama de cromaticidade X, Y, Z do CIE 1931.	20
Figura 16 - Círculo RGB	20
Figura 17 – Cubo RGB	21
Figura 18 – Irradiação de um átomo inicial (a) e a conseqüente geração de centros de defeito (b).	22
Figura 19 – Representação da estrutura do quartzo (a) e a formação do centro de cor (b).	23
Figura 20 – Classificação das espécies de impurezas.	24
Figura 21 – Quadro síntese com as fotos resultantes do aquecimento de Diamantina	27
Figura 22 - Quadro síntese com as fotos resultantes do aquecimento de Santana do Araguaia.	32
Figura 23 – Gráfico com a variação das cores de cada cristal de quartzo “green gold”, provenientes de Santana do Araguaia (PA).	37
Figura 24 – Gráfico com a variação de cores da coluna 1 correspondente aos citrinos brutos de Sento Sé (BA).	39
Figura 25 – Comportamento das variáveis C, M, Y e K nos citrinos naturais de Sento Sé antes do aquecimento e após o aquecimento.	41
Figura 26 - Gráfico com a variação de cores da coluna 1, correspondente aos citrinos lapidados (derivados da queima de ametistas) de origem desconhecida.	44

## ANEXOS

**ANEXO I – CLASSIFICAÇÃO DAS CORES – DIAMANTINA (MG)**

**ANEXO II – CLASSIFICAÇÃO DAS CORES – SANTANA DO ARAGUAIA (PA)**

**ANEXO III – CLASSIFICAÇÃO DAS CORES – SENTO SÉ (BA)**

**ANEXO IV – CLASSIFICAÇÃO DAS CORES – ORIGEM DESCONHECIDA**

**ANEXO V – DOCUMENTAÇÃO FOTOGRÁFICA**

## RESUMO

Os cristais de quartzo submetidos à radiação natural ou artificial podem adquirir tonalidades escuras variando entre o fume, preto e marrom e com tratamento térmico adequado podem ser obtidas cores que variaram do amarelo esverdeado ao laranja, podendo até chegar a tons laranja amarronzados, chamados citrino no comércio de gemas. Neste trabalho objetivando entender o comportamento do quartzo de diferentes locais do Brasil (Corinto - MG, Diamantina - MG, Sento Sé - BA e Santana do Araguaia - PA) selecionaram-se várias amostras representativas de cada ocorrência, as quais foram irradiadas artificialmente obtendo-se cores escuras com tonalidades variadas. Estas amostras irradiadas foram aquecidas em forno elétrico a diferentes temperaturas e tempo de exposição. O aquecimento foi acompanhado com o intuito de observar e documentar a mudança da cor escura para outras cores e suas diferentes tonalidades. A coloração variou de acordo com a procedência da amostra (mais ou menos alumínio e outros elementos químicos geradores de centro de cores), temperatura e tempo de queima. Desta forma, foi possível visualizar e documentar as mudanças de cor dos cristais durante e após o tratamento, e definir as condições ideais em que resultaram as melhores tonalidades para cada caso e relacionar com a geologia e composição química do quartzo. Os cristais de quartzo provenientes de Santana do Araguaia (PA) e Sento Sé (BA) resultaram nas melhores colorações, provavelmente pelas associações de elementos como Al e Li presentes em suas estruturas.

Palavras-chave: gemologia, mineralogia, quartzo, aquecimento.

## ABSTRACT

Quartz crystals under natural or artificial irradiation can acquire dark shades and variations between smoky, black and brown but when submitted at heat-treatment they can become greenish, yellowish or brownish, called citrine at gem shops. In this work a lot of samples was collected from different places in Brazil (Corinto - MG, Diamantina - MG, Sento Sé - BA and Santana do Araguaia – PA) and at first they were submitted at artificial irradiation resulting in dark colours. After that they were submitted at heat-treatment in different temperatures and time of exposure to record when color change happened to light colours. It varied according to each origin, temperature, time of exposure and different aluminium and other chemical elements content. It was possible to define the ideal conditions to results better colours and related it with geology and chemical quartz composition.

Key-words: gemology, mineralogy, quartz, heat-treatment



## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil possui uma das maiores províncias gemológicas do mundo (Castañeda, 2001, Henn 2008, Monteiro 2001) e uma enorme reserva de quartzo gemológico, principalmente em Minas Gerais, Bahia e Rio Grande do Sul. O quartzo é um material abundante, de baixo preço e de fácil tratamento. A aceitação de gemas tratadas incentivou o aperfeiçoamento de técnicas para a mudança de cor nos cristais de quartzos, mas este ainda é um tema com carência de estudos e investimentos no Brasil.

Grande parte dos citrinos disponíveis é produzido por tratamento térmico a partir de ametista, mas nem todo o quartzo natural incolor pode ser tratado utilizando irradiação e tratamento térmico, pois os resultados dependerão da gênese e da composição química de cada amostra (Aoki 2004, Nunes 2005).

A cor adquirida pelo tratamento térmico resulta da destruição de certos centros de cor contidos no cristal, gerados pela radiação, quando este é aquecido. Elementos como lítio, sódio, hidrogênio e principalmente o alumínio aparecem como impurezas no quartzo incolor. Dependendo também das associações formadas entre esses elementos durante a irradiação, seja natural ou induzida e o aquecimento, uma significativa população de defeitos gerados proporcionará uma coloração específica para o quartzo (Helfenberger 2007, Iwasaki et Iwasaki 1993).

Neste trabalho estuda-se a interferência da radiação gama e tratamento térmico em amostras de quartzo provenientes de Corinto (MG), Diamantina (MG), Sento Sé (BA) e Santana do Araguaia (PA) (Figura 1). Citrinos brutos e lapidados de origem desconhecida, que já foram tratados por terceiros, também foram classificados de acordo com suas cores e comparados com os citrinos naturais de Sento Sé.

Pelo fato das amostras serem adquiridas por terceiros, não se sabe com total confiabilidade o local onde os cristais de quartzos foram formados, por isso este trabalho prioriza a técnica de tratamento junto à composição do mineral, sendo a geologia aqui apresentada somente em âmbito regional.

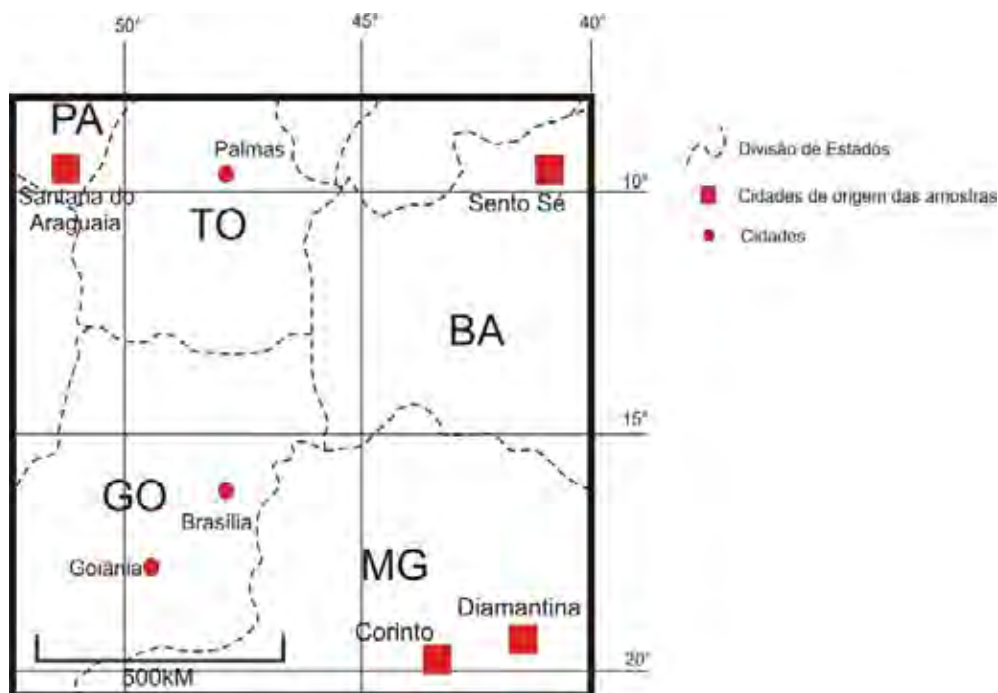


Figura 1 - Mapa de localização com os locais de procedência das amostras de cristais de quartzo.

Grande parte dessas gemas é exportada para outros países, os quais realizam tratamentos (irradiação e aquecimento) e lapidações agregando valor ao produto. Posteriormente elas são importadas por valores maiores do que quando estavam no seu estado bruto (Castañeda et al. 2001, Monteiro 2005). O domínio de técnicas de tratamento possibilitará relações entre colorações adquiridas pelos quartzos e sua gênese, bem como a sua valorização no mercado nacional e internacional.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo principal do tema exposto é analisar a interferência da irradiação gama e do aquecimento na produção de cor no quartzo. O trabalho envolve cristais de quartzos de diferentes localidades dos estados de Minas Gerais (Diamantina e Corinto), Bahia (Sento Sé) e Pará (Santana do Araguaia) que contenham valores suficientes de alumínio (entre 80ppm e 100ppm) na expectativa de que, após o tratamento, as amostras adquiram colorações que variem do amarelo ao marrom alaranjado, portanto correspondentes às diferentes tonalidades do citrino.

### 3. MÉTODOS E ETAPAS DE TRABALHO

O trabalho foi realizado em sete etapas e sua estrutura está apresentada no fluxograma da Figura 2.

#### 1ª Etapa - Pesquisa Bibliográfica e Separação dos cristais de quartzo

Foi realizado um levantamento de dados teóricos sobre técnicas de tratamento (térmico e irradiação) do quartzo, suas propriedades e a geologia regional das localidades das amostras adquiridas, assim como, uma visão geral sobre a teoria e métodos de classificação das cores.

Os cristais de quartzo de cada localidade foram separados em diferentes lotes e receberam identificações distintas, com a finalidade de se obter o controle e a organização dos dados gerados. A identificação dos lotes está disposta a seguir:

- Corinto: lotes CO1 e CO2.
- Diamantina: lotes DI1, DI2 e DI3.
- Santana do Araguaia: lotes SA1, SA2, SA3 e SA4.
- Sento Sé: lotes SS1, SS2 e SS3.
- Origem Desconhecida: lotes OD1 e OD2.

#### 2ª Etapa – Irradiação com raios gama

Os seguintes lotes foram enviados ao Centro de Tecnologia de Radiação (CTR) no IPEN-CNEN/SP, para serem bombardeados com raios gama por um irradiador de  $^{60}\text{Co}$ : SA1, SA2, SA3, DI1, DI2, DI3, CO1, CO2. Os cristais de quartzo desses lotes eram todos incolores antes da irradiação e após este processo adquiriram coloração preto opaco (ver item 5.3.2) (Foto 1).

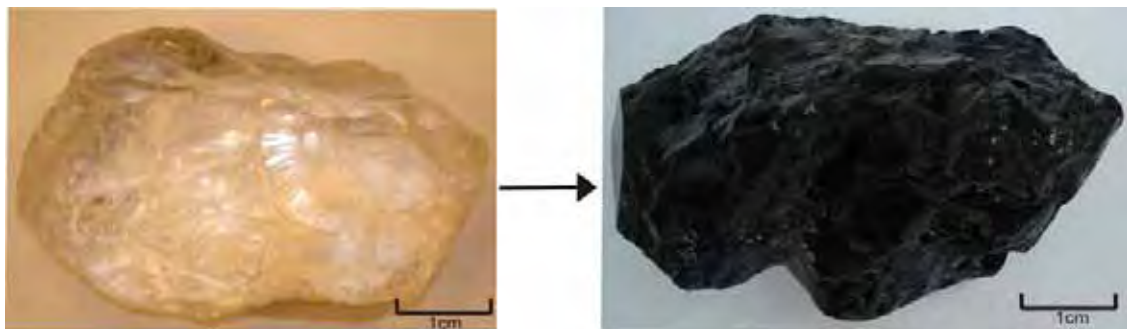


Foto 1 – Quartzo incolor antes do tratamento (esquerda) e após irradiação por  $^{60}\text{Co}$  (direita).

Os quartzos provenientes de Diamantina e Corinto receberam uma dose de 100K Gy e as amostras de Santana do Araguaia foram irradiadas com 700K Gy (1 Gy – Gray - equivale a 1 Joule por quilograma). As diferentes doses de irradiação foram escolhidas aleatoriamente para cada lote.

As amostras de Sento Sé, que corresponde aos lotes SS1, SS2 e SS3, não precisaram ser irradiadas artificialmente, pois elas receberam irradiação natural. Os lotes OD1, OD2 e SA4 já foram adquiridos com tratamento, sendo somente classificados de acordo com suas cores.

### 3ª Etapa – Classificação das amostras antes do aquecimento

A classificação das cores foi realizada principalmente pelo Sistema CMYK, sendo a cor determinada pela quantidade de ciano (C), magenta (M), amarelo (Y) e preto (K) na amostra. Para alguns lotes a classificação foi feita pelo Sistema de Munsell através do Atlas de Cores 5510, somente para demonstrar um outro modo de classificação de cores, o qual utiliza também parâmetros como matiz, saturação e luminosidade (ver item 5.2).

Nesta etapa a classificação das cores foi feita somente para os seguintes lotes:

- SS2 (proveniente de Sento Sé): estas amostras possuíam tonalidades naturais amarronzadas correspondentes ao citrino, então suas cores foram somente classificadas, não passando por nenhum aquecimento posterior. A amostra correspondente ao lote SS1 foi usada somente para teste, não tendo a necessidade de classificação de sua cor.

- OD1 e OD2 (origem desconhecida): correspondem a citrinos brutos e lapidados respectivamente, e a classificação das cores foi feita para realizar uma comparação com os citrinos brutos naturais de Sento Sé (lote SS2).

- SS3 (proveniente de Sento Sé): as cores destas amostras são devido à irradiação natural e não apresentavam tonalidades boas, assim sua classificação foi feita nesta etapa para ser realizada uma comparação com as cores resultantes após o aquecimento.

- SA4 (proveniente de Santana do Araguaia): este lote já foi adquirido com tratamento (irradiação e aquecimento) resultando em excelentes colorações, assim suas cores foram classificadas para serem comparadas com as tonalidades resultantes após o tratamento dos lotes SA1, SA2 e SA3, provenientes deste mesmo local.

### 4ª Etapa - Calibragem do forno e do termopar

Foi realizada a calibragem dos fornos elétricos da marca Black & Decker-FT90 (temp. máx: 260°C) e Rinnai Pratic (temp. máx: 320°C), utilizando um termopar tipo K conectado a um termômetro digital MT-401a (Foto 2).



Foto 2 – Calibragem do forno Black & Decker-FT90 utilizando um termopar tipo K.

A ponta do termopar foi revestida com um cone de Berilo perfurado e colocada no centro do forno para diminuir as flutuações de temperaturas. A calibragem foi feita a partir da temperatura de 100°C e a cada 25°C foram registradas as temperaturas reais resultantes no termômetro (Figura 3).

Temperaturas registradas no forno (°C)	Temperaturas reais (termômetro) (°C)
100	112
125	140
150	169
175	193
200	220
225	240
250	260

Figura 3 – Temperaturas registradas no forno Black & Decker-FT90 e seus valores reais resultantes no termômetro.

As temperaturas do forno Rinnai Pratic possuíam variações de 1°C ou 2°C, exceto a temperatura máxima de 300°C que correspondia, na realidade, a 320°C.

#### 5ª Etapa - Tratamento Térmico

##### - Aquecimento das amostras de Corinto (MG)

Os lotes CO1 e CO2 foram aquecidos a uma temperatura inicial de 220°C e posteriormente aumentada para 260°C. Os cristais de quartzo foram sendo retirados em diferentes tempos à medida que atingiam cores desejáveis.

- Aquecimento das amostras de Diamantina (MG)

O lote DI1 foi aquecido a uma temperatura constante de 220°C durante intervalos de 15, 30, 45, 60, 75 minutos. As outras amostras (lotes DI2 e DI3) foram aquecidas a uma temperatura constante de 260°C durante os mesmos intervalos. A diferença entre esses dois lotes é que o lote DI3 é composto por fragmentos de um único cristal.

Os cristais de quartzo foram colocados no forno e parte deles eram retirados a cada 15 minutos para se obter a evolução das cores no intervalo de tempo de 75 minutos.

- Aquecimento das amostras de Santana do Araguaia (PA)

Os cristais de quartzo correspondentes aos lotes SA1, SA2 e SA3 foram aquecidos a 250, 270 e 320°C, respectivamente, durante intervalos de tempo de 15, 30, 45, 60 e 75 minutos. Do mesmo modo das amostras de Diamantina parte dos cristais eram retirados a cada 15 minutos para se obter a evolução das cores no intervalo de tempo de 75 minutos.

- Aquecimento das amostras de origem desconhecida

Os lotes OD1 e OD2 foram adquiridos já com tratamento (correspondente à queima da ametista), portanto neste trabalho essas amostras não passaram por nenhum tipo de aquecimento.

- Aquecimento das amostras de Sento Sé (BA)

Inicialmente o lote SS1, correspondente a uma amostra de teste, foi submetida ao aquecimento de 260°C com a finalidade de se determinar aproximadamente acima de qual temperatura os quartzos de Sento Sé começariam a resultar nas cores esperadas. Este teste foi realizado somente para os cristais de quartzo desta região devido à limitada quantidade de amostras disponíveis para o tratamento.

O lote SS3 foi aquecido a uma temperatura constante de 260°C. As amostras foram sendo retiradas do forno à medida que atingiam cores satisfatórias e o tempo foi sendo registrado. Somente a última amostra foi aquecida nos seus últimos 22 minutos a uma temperatura de 320°C.

#### 6ª Etapa – Classificação das cores após aquecimento

As cores resultantes após o tratamento de irradiação e aquecimento foram classificadas pelo Sistema CMYK somente dos seguintes lotes:

- SS3 (proveniente de Sento Sé);
- SA1, SA2, SA3 (provenientes de Santana do Araguaia);
- CO1, CO2 (provenientes de Corinto);
- DI1, DI2, DI3 (provenientes de Diamantina).

Para as amostras provenientes de Corinto não houve classificação de suas cores, como foi o primeiro aquecimento realizado seus resultados foi utilizado como padrão para os próximos aquecimentos.

#### 7ª Etapa – Elaboração do relatório final

As condições de tratamento (térmico e irradiação) foram controladas para se definir quais os parâmetros em que foram obtidas as melhores tonalidades, considerando-se os aspectos gemológicos e comerciais. Assim foi elaborado o relatório final.

A Figura 4 corresponde à organização dos dados, sintetizando as descrições das etapas descritas acima.

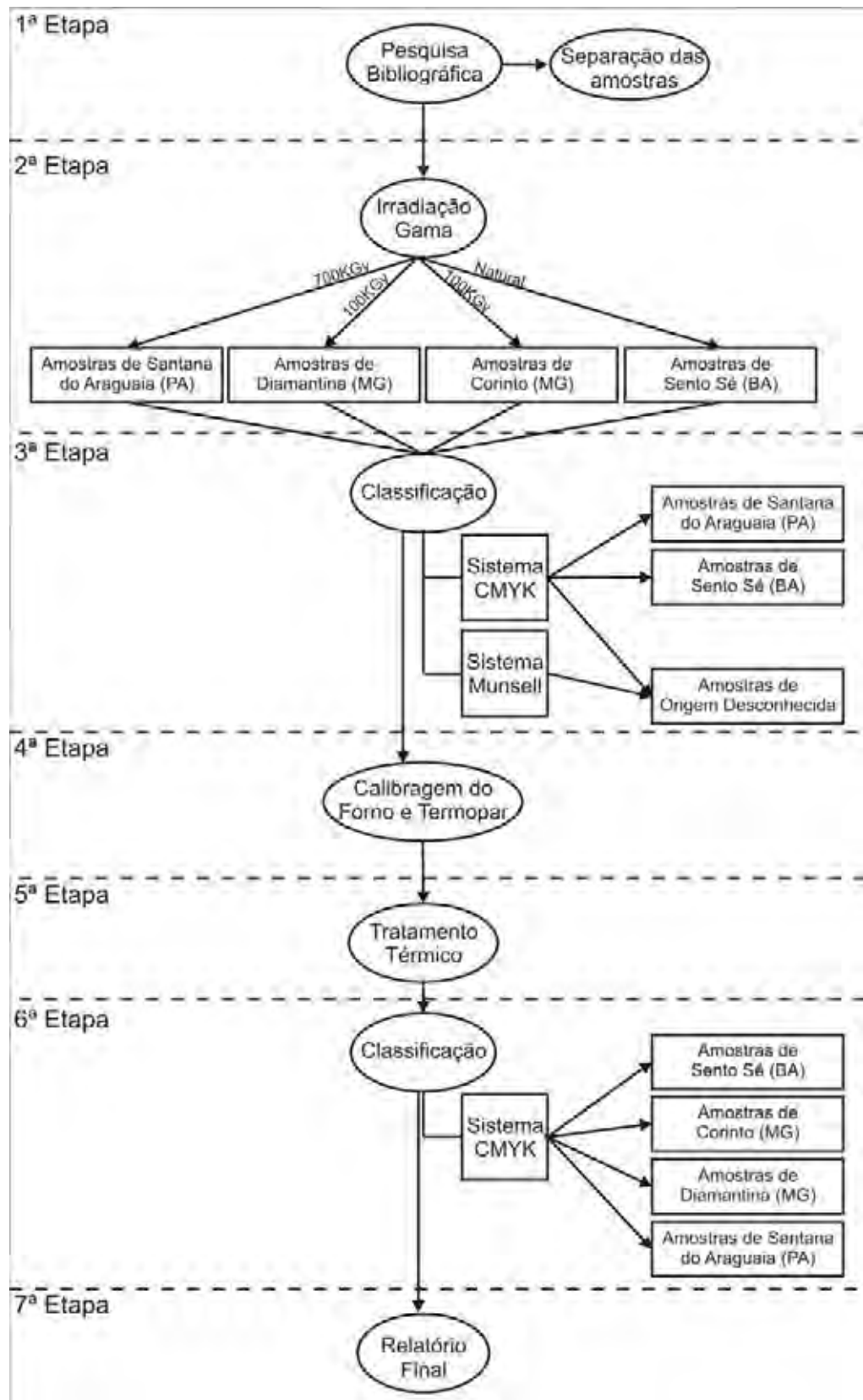


Figura 2 – Fluxograma dos métodos e das etapas de trabalho



LOCAL	IRRADIAÇÃO	LOTE	TEMPERATURA	SISTEMA DE CLASSIFICAÇÃO	
				Antes da etapa Aquecimento	Após etapa Aquecimento
CORINTO	100kGy	CO1 CO2	220°C e 260°C	—	—
DIAMANTINA	100KGy	DI1	220°C	—	CMYK
		DI2	260°C		
		DI3			
SANTANA DO ARAGUAIA	700KGy	SA1	250°C	—	CMYK
		SA2	270°C		
		SA3	320°C		
	—	SA4	—	CMYK	—
SENTO SÉ	Natural	SS1	260°C	—	—
		SS2	—	CMYK	
		SS3	250°C e 320°C	CMYK	
ORIGEM DESCONHECIDA	—	OD1	—	Munssell	—
		OD2	—	CMYK	—

Figura 4 – Quadro com os locais de origem dos cristais de quartzo separados em lotes, suas respectivas etapas de tratamento (irradiação e aquecimento) e o sistema de classificação de cores.

#### 4. GEOLOGIA REGIONAL

Os principais domínios geológicos que compõem o contexto regional das amostras abordadas neste trabalho são: a Serra do Espinhaço, com predomínio de quartzos de origem hidrotermal e o Domínio Santana do Araguaia, o qual está inserido na Província Transamazonas.

##### 4.1 – Geologia da Serra do Espinhaço

A Serra do Espinhaço, situada no sudeste do Brasil, corresponde a uma extensa faixa linear de direção aproximadamente norte-sul, que se inicia nas proximidades de Belo Horizonte (MG), acompanha a leste o Cráton do São Francisco e segue para o interior da zona cratônica no Estado da Bahia até a área da Chapada Diamantina (Figura 5).



Figura 5 – Distribuição Geográfica da Serra do Espinhaço e da unidade estratigráfica que a sustenta (Supergrupo Espinhaço), com destaque dos locais de procedência dos cristais de quartzo, na região centro-oriental brasileira. Principais Domínios – (1) Espinhaço Meridional, (2) Espinhaço Central, (3) Espinhaço Setentrional e, (4) Chapada Diamantina. (Chaves 1997).

Podem ser reconhecidas seqüências rochosas com idades entre o Arqueano e o Neoproterozóico, mas com especial predominância daquelas de idades Paleo-a Mesoproterozóicas relacionadas ao chamado Supergrupo Espinhaço. Esta unidade que sustenta a Serra do Espinhaço se estende por mais de 1200Km (Kauner, 1999) e é formada essencialmente por quartzito, metapelito, metaconglomerado, mármore, rochas metavulcânicas félsicas e máficas. Foi dobrada e metamorfisada antes da orogênese Brasileira no Estado da Bahia (Jardim de Sá et al. 1976, Inda & Barbosa 1978), e em Minas Gerais possui apenas a marca tectônica brasileira (Almeida 1977).

#### **4.2 - Geologia do Domínio Santana do Araguaia**

O Domínio Santana do Araguaia localiza-se no extremo sudeste do estado do Pará (Figura 6), posiciona-se no sudeste do Cráton Amazônico, em contato, a leste, com o Cinturão Araguaia, a norte com o Domínio Rio Maria, e a sul, admite-se que ultrapasse a fronteira com o estado do Mato Grosso, estendendo-se pela região nordeste daquele estado.

Rochas arqueanas sofreram retrabalhamento durante o Ciclo Transamazônico, as quais correspondem principalmente aos gnaisses, migmatitos e granitóides da região de Santana do Araguaia. Estas rochas em conjunto com as seqüências metavulcanosedimentares compõem a associação granitóide-greenstone arqueana deste domínio.

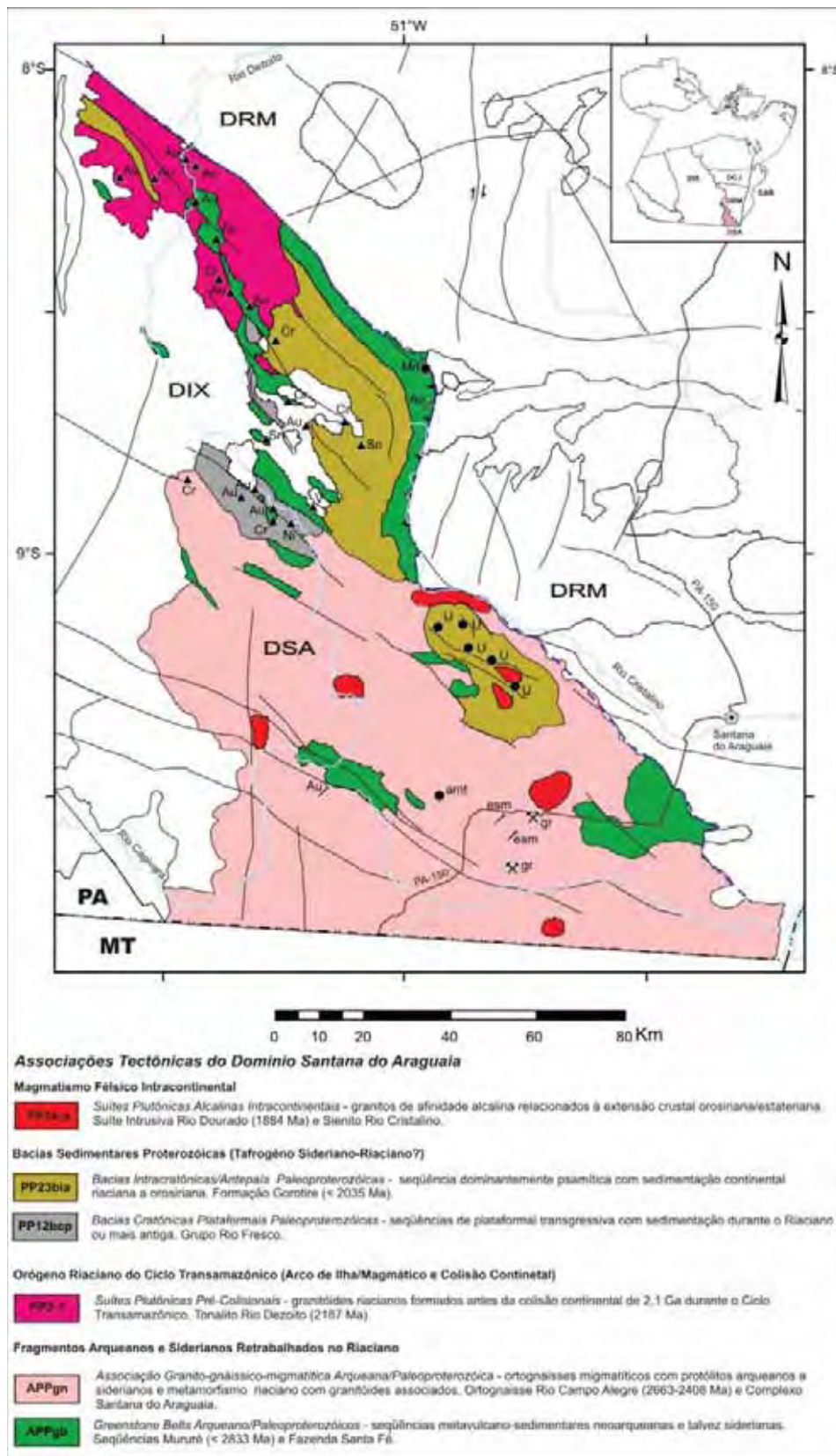


Figura 6 – Mapa geológico do Domínio Santana do Araguaia. Fonte: CPRM.

### 4.3 – Gênese dos depósitos de Quartzo

Os depósitos de quartzo em questão apresentam-se em dois ambientes geológicos principais: veios hidrotermais e pegmatitos graníticos.

#### 4.3.1 – Veios Hidrotermais

A formação dos veios de quartzo na Serra do Espinhaço ocorreu durante o Ciclo Brasileiro (Uhlein et al., 1986) e encontram-se principalmente inseridos em quartzitos e filitos do Supergrupo Espinhaço. São veios de grandes dimensões caracterizados por formas irregulares, com tamanhos variados e aspecto leitoso (Castañeda, 2001).

Nesse evento, condições de temperaturas próximas de 400°C e pressões de 4kbar foram verificadas (Karfunkel et al. 2003). Se for estabelecido uma relação desses dados com dados na curva de solubilidade do quartzo em água (Fyfe et al.,1978), algumas observações podem ser destacadas. Nota-se no gráfico que a quantidade de quartzo que irá precipitar no intervalo de 150°-300°C será igual ou inferior a 1g/kg de solução (Figura 7). Acima deste valor o índice de solubilidade aumenta sensivelmente, até atingir o intervalo de 2-2,5 g/kg de solução, indicando que as condições de solubilidade do quartzo nessas condições de temperatura e pressão (T/P) são suficientemente elevadas para explicarem a grande quantidade de quartzo presente em veios na região do Espinhaço (Karfunkel et al, 2003).

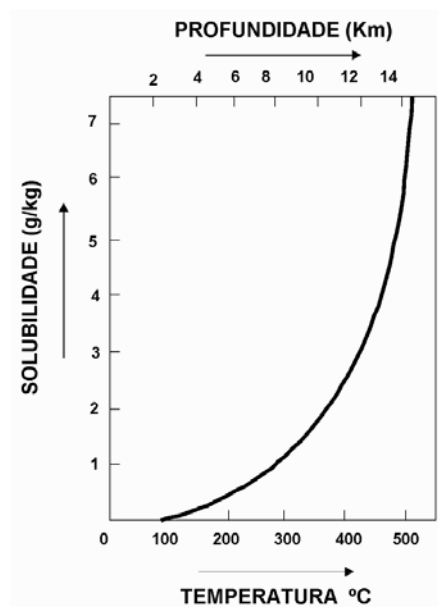


Figura 7 - Gráfico mostrando a solubilidade do quartzo em água pura com gradiente geotermobárico de 35°C e 300 bar/km (segundo Fyfe et al., 1978).

### 4.3.2 – Pegmatitos Graníticos

São originados por dois processos distintos. O primeiro se refere à fusão parcial de rochas da crosta terrestre com a conseqüente geração de um líquido silicatado de composição granítica. Esse tipo de pegmatito raramente contém gemas (ricos em níquel, ítrio e flúor), podendo ser classificado como tipo NIF. (Castañeda, 2001).

O segundo processo está relacionado ao final da cristalização de corpos graníticos intrusivos, que termina em resíduos fluidos de naturezas e composições diversas, enriquecidos em elementos como boro, berílio, lítio e outros, e substâncias voláteis, como água e flúor. Estes pegmatitos são chamados de residuais e representam a grande maioria das jazidas de gemas (ricos em lítio, céσιο e tântalo), sendo classificados com tipo LCT.

Os pegmatitos podem ser separados em não-zonados e zonados. O primeiro tipo mostra freqüentemente variações de granulação, sendo que os cristais maiores tendem a se concentrar no centro do corpo. O segundo possui uma grande variedade de minerais, além de feldspatos, quartzos e muscovitas, sendo que os resíduos silicatados são agregados à medida que o magma pegmatítico se resfria e se cristaliza. Possuem normalmente quatro zonas: de borda (granulação fina a média), mural (granulação fina a grossa), intermediária (granulação grossa a muito grossa) e núcleo (maciço). O quartzo é encontrado preferencialmente no núcleo deles, em grande volume, porém de baixa qualidade gemológica (Castañeda, 2001).

## 5. BASES TÉCNICAS NECESSÁRIAS PARA O ESTUDO

### 5.1 Propriedades Estruturais e Cristaloquímicas do Quartzo

Tectossilicatos é o grupo dos silicatos mais importante, uma vez que compõem mais da metade da crosta terrestre. Eles são constituídos por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  formando uma estrutura tridimensional, de maneira que todos os oxigênios dos vértices são compartilhados com os tetraedros vizinhos, resultando numa estrutura fortemente unida e estável, em que a relação Si:O é 1:2 (Dana, 1969).

As três formas cristalinas principais de  $\text{SiO}_2$  (quartzo, tridimita e cristobalita) têm estruturas cristalinas muito distintas, possuindo cada uma delas um campo de estabilidade bem definido sob condições de equilíbrio. Cada um dos três tem um polimorfo de baixa e alta temperatura, designado respectivamente por  $\alpha$  e  $\beta$  (Deer, 1966).

O quartzo  $\alpha$  tem uma simetria trigonal e sua estrutura é semelhante à do quartzo  $\beta$ , mas os tetraedros de  $\text{SiO}_4$  são ligeiramente menos simétricos e um tanto mais denso (Klein, 2002). Assim o ajuste interno da passagem do  $\alpha$ - $\beta$  envolve movimentos atômicos pequenos

necessitando somente de um pouco de energia. A estrutura geralmente fica intacta e não envolve nenhum rompimento das ligações Si-O ou troca de átomos; só um leve deslocamento e um reajustamento dos ângulos entre os íons são necessários (Figura 8).

O quartzo  $\beta$  possui simetria hexagonal e seus tetraedros são agrupados formando hélices hexagonais. Quando resfriado abaixo de  $573^{\circ}\text{C}$  sua estrutura se contrai para uma configuração trigonal, correspondente ao quartzo  $\alpha$ .

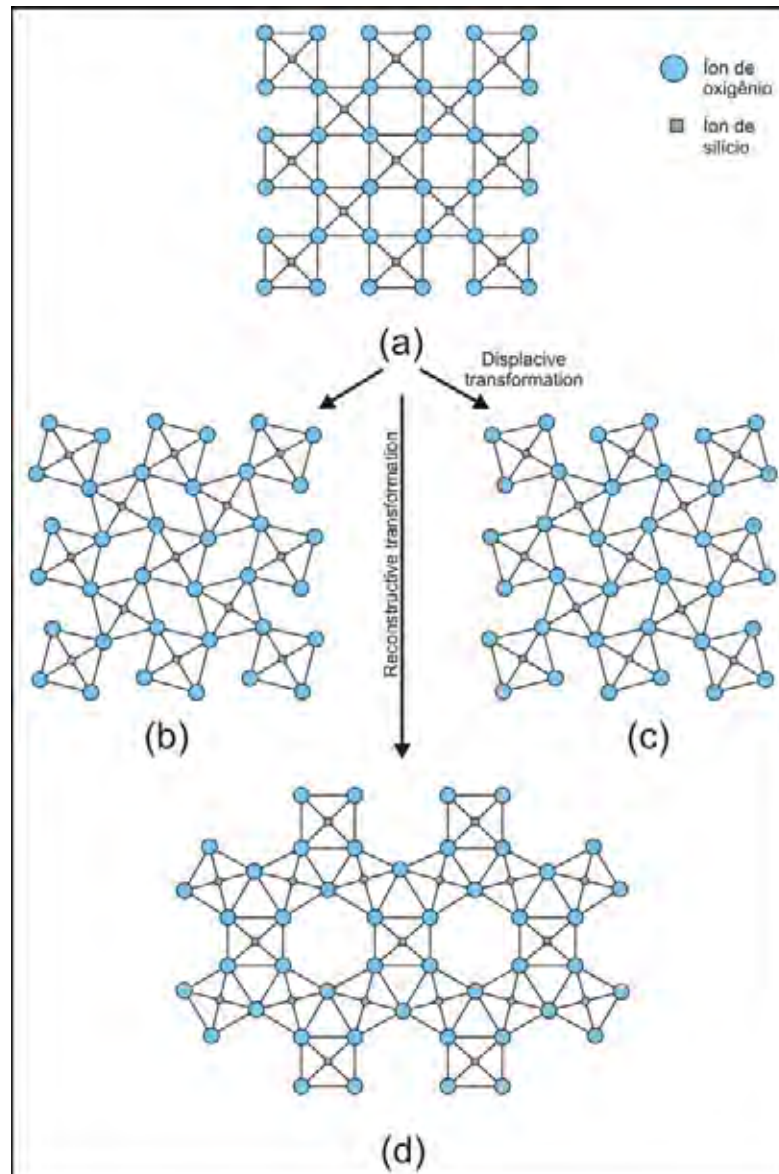


Figura 8 – Estrutura mostrada em a sofre transformações para as formas (b), (c) e (d) (modificado de Kingery, 1976).



Devido ao processo de crescimento ou recristalização dos cristais de quartzo muitos defeitos são formados, como geminações, fraturas, incorporação de impurezas e etc. Segundo Pasquali (1992) as impurezas formam imperfeições no cristal em vários níveis de segregação, tais como: defeitos estruturais, inclusões fluidas e inclusões sólidas (Figura 9).

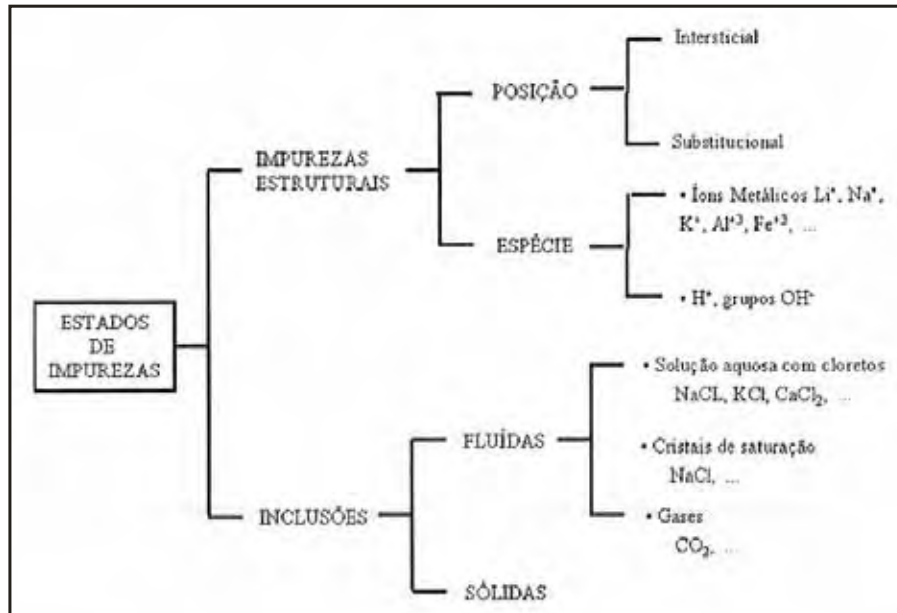


Figura 9 – Classificação dos estados de impurezas do quartzo natural (Iwasaki et al, 1991).

As inclusões fluidas são pequenos volumes de fluidos que ficam aprisionados nos minerais durante ou após a sua formação. O quartzo é um dos minerais hospedeiros mais adequados devido a sua grande estabilidade em um amplo intervalo de P-T, ausência de clivagem, alta dureza e abundância. É o mineral que melhor preserva as inclusões fluidas que se formam durante a sua cristalização ou em processos posteriores (Pasquali, 1992).

As inclusões sólidas são agregados de um ou mais minerais encontrados nos cristais de quartzo. São relativamente raras e ocorrem, principalmente, nos quartzos de alta transparência (Guzzo, 1991).

Segundo Pasquali (1992) os defeitos estruturais são associações de elementos em posições intersticiais ou substitucionais, ocasionando distorções pontuais na rede cristalina. Alguns desses defeitos são modificados por processos como a radiação ionizante, o que possibilita a compreensão dos mecanismos que envolvem sua formação. As impurezas mais comuns são: Al, Li, Fe, Mn, Na, K, Ca, Mg, Ti, H, OH, H<sub>2</sub>O. Suas ocorrências, distribuições e concentrações estão relacionadas ao local de formação do cristal.



## 5.2 Teoria e Métodos de Classificação das Cores

A cor de um mineral é provavelmente a primeira propriedade física a chamar a atenção. Para alguns ela é critério de distinção, porém em muitos minerais a cor é uma das propriedades mais variáveis, não podendo ser usada como uma propriedade diagnóstica.

A cor é a resposta do olho à escala da luz visível do espectro eletromagnético (Figura 10), ou seja, ela é produzida pela maior absorção de alguns comprimentos de onda, em relação a outros que compõem a luz branca.

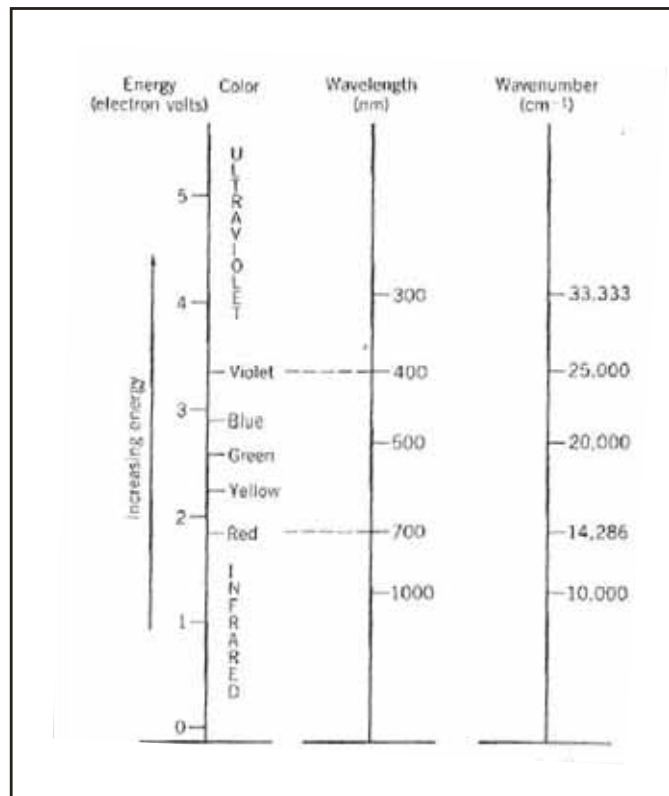


Figura 10 - O espectro, com três maneiras de especificar as cores numericamente. A escala do comprimento de onda está em nanômetros (nm; 1 nm = 10 Å); a escala do número de onda expressa o número dos comprimentos de onda por unidade de comprimento (cm) (Klein, 2002).

A luz visível representa uma escala dos comprimentos de onda de aproximadamente 350 a 750 nanômetros (nm, 1 nm = 10 angstroms). Nesta figura o intervalo da escala do espectro da luz visível é definido em termos de energia, do comprimento de onda, e das escalas do número de onda. Número de onda, o qual é o recíproco do comprimento de onda, é diretamente proporcional à energia (Klein, 2002).

Ao longo dos séculos foram propostas muitas teorias que tentaram definir o que é a cor. Estas teorias foram propostas por artistas, cientistas e filósofos, que tentaram compreendê-la.

O fenômeno de formação das cores foi estudado por Newton em meados do século XVII, o qual criou o primeiro círculo cromático, correspondendo a um sistema unidimensional contendo as sete cores do arco-íris (Figura 11). Ao girá-lo rapidamente, misturou-as, formando o "branco teórico". Partindo do disco que Newton utilizara para demonstrar sua teoria sobre as cores, Goethe organizou um novo disco contendo apenas seis cores, onde contrapunha as cores complementares.

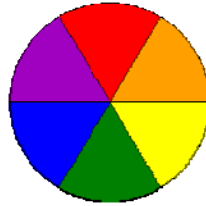


Figura 11 – Círculo das cores de Newton.

Em 1810, inspirado no trabalho de Goethe, o pintor Phillip Otto Runge publicou a obra “A Esfera das Cores”, onde descreve um esquema tridimensional para organizar todas as cores de acordo com a sua tonalidade, brilho e saturação (Figura 12). Os tons puros eram localizados à volta do equador. O eixo central era uma escala de valores cinza, desde o preto no fundo ao branco no topo. Na superfície da esfera, as cores eram distribuídas do tom mais escuro ao tom puro e até ao tom mais claro. Teoricamente, as misturas intermediárias estavam dentro da esfera.

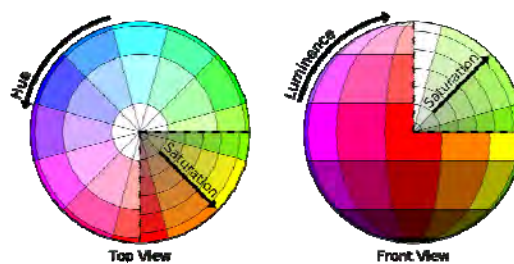


Figura 12 – A esfera das cores de Runge.

O sistema de cores Munsell é um sistema de ordenamento de cores que possibilita um arranjo tridimensional das mesmas num espaço cilíndrico de três eixos e que permite especificar uma determinada cor através de três dimensões, constituído de escalas numéricas com três atributos, chamados de matiz “hue” (H), luminosidade “value” (V) e saturação “chroma” (C) (Figura 13).

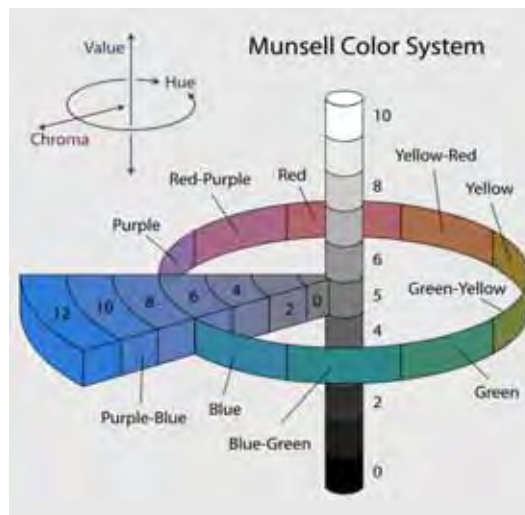


Figura 13 – Sistema de cores de Munsell (a matiz (hue) é disposta no eixo circular, a pureza da cor (chroma) no eixo radial e a luminosidade (value) no eixo vertical).

O sistema proposto por Wilhelm Ostwald baseia-se em que cada tonalidade registrada no círculo cromático pode variar para preto ou para branco. Essa variação é representada por um triângulo que apresenta em um de seus vértices a cor em questão e em cada vértice oposto, o branco e o preto (Figura 14).

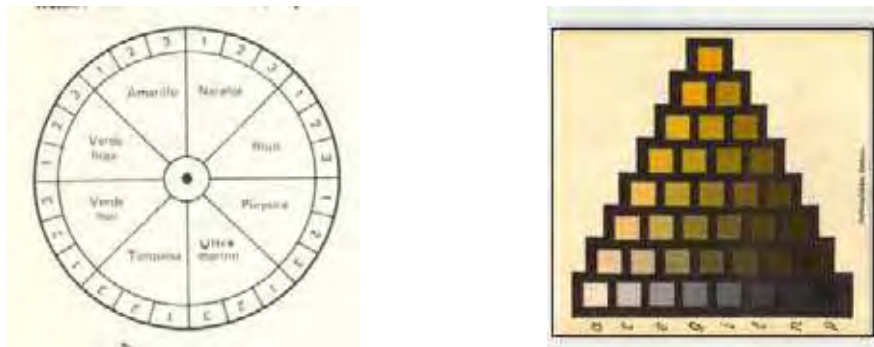


Figura 14 – Corte no sólido de cores de Ostwald.

O sistema de cores CIE 1931 (XYZ) foi uma das primeiras gamas de cores matematicamente definidas e é conhecido pelo seu diagrama de Cromaticidade (Figura 15), onde estão representadas não apenas as cores puras ou monocromáticas como, também, as misturas delas para cada coordenada cromática. A variável Y corresponde ao brilho, enquanto que as variáveis X e Z se referem ao tom e a saturação.

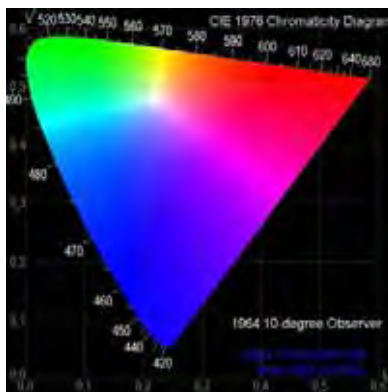


Figura 15 - Diagrama de cromaticidade X, Y, Z do CIE 1931.

Há também um sistema de classificação chamado “Mistura das Cores Aditivas”, o qual da mistura de cores primárias (vermelho, o verde e o azul), que são cores-base, permitem obter as cores secundárias (amarelo, magenta e ciano) (Figura 16).

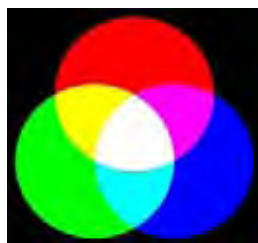


Figura 16 - Círculo RGB.

Os comprimentos de onda: 630 nm (Vermelho), 530 nm (Verde) e 450 nm (Azul) podem ser representados graficamente através do cubo unitário definido sobre os eixos R, G e B, como ilustrado na Figura 17.

A origem representa a cor preta, o vértice de coordenadas (1,1,1) representa a cor branca, os vértices que estão sobre os eixos representam as cores primárias e os demais vértices representam o complemento de cada cor primária. Cada ponto no interior do cubo corresponde a uma cor que pode ser representada pelo trio (R,G,B), com os valores R, G e B variando de 0 a 1. Os tons de cinza são representados ao longo da diagonal principal do cubo, que vai da origem (ponto correspondente a cor preta) até o vértice que corresponde à cor branca. Cada tom ao longo dessa diagonal é formado por contribuições iguais de cada primária. Logo, um tom de cinza médio entre o branco e o preto é representado por (0.5,0.5,0.5).

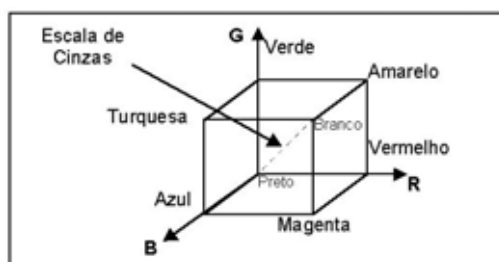


Figura 17 – Cubo RGB

### 5.3 Métodos de tratamento do citrino

Grande parte das gemas extraídas da natureza não exhibe cor intensa (Castañeda, 2001), assim são submetidas a tratamentos que influenciam suas cores originais. Existem pelo menos três técnicas de beneficiamento de gemas que envolvem radiação e que atuam comercialmente na indústria de gemas, como a Radiação gama (Cobalto-60), Aceleradores de elétrons (electron beam) e Reatores nucleares (Favacho, 2007). Os métodos de tratamento empregados neste trabalho são a irradiação com raios gama e o aquecimento.

Cristais incolores de quartzo são submetidos à irradiação onde acontece o escurecimento do mesmo, desta forma as amostras são aquecidas sob condições adequadas para reverter o processo da irradiação resultando na mudança da cor, assim como sua uniformização e melhoramento. O que influencia no escurecimento do quartzo quando submetido à irradiação é a presença do alumínio em sua estrutura. Sabe-se que é uma impureza comum neste mineral, e no geral ele ocorre em teores relativamente baixos, por exemplo, entre 80ppm e 100ppm (Nunes et al., 2006).

Embora o citrino ocorra naturalmente, atualmente grande parte dos citrinos disponíveis é produzida por tratamentos que envolvem irradiação gama. Segundo Castañeda (2001) os processos atômicos que acompanham as mudanças, assim como o entendimento do processo ocorrido na maioria das mudanças de cor induzidas por irradiação, não são ainda totalmente compreendidos.

#### 5.3.1 A causa da cor relacionada à irradiação

As cores nos minerais quando submetidos a qualquer tipo de irradiação não possuem uma única causa exclusiva, mas três mecanismos têm sido identificados como causadores de cor em gemas irradiadas.

A energia ionizante pode ser liberada na forma de partículas: radiação alfa, beta, raios gama ou nêutrons. Na natureza ela é originada por minerais presentes no ambiente (Güttler & Henn, 2009).

Segundo (Favacho, 2007) os responsáveis pelas cores são: íons metálicos dispersos, transferência de cargas e centros de cor.

- Íons metálicos dispersos:

A presença de determinados elementos na estrutura do cristal, como o Ti, V, Al, Fe, Ni, Cu e entre outros, pode provocar o aparecimento da cor quando seus elétrons forem excitados pela luz do espectro visível, absorvendo assim energia. Deste modo os elétrons poderão saltar de um nível de energia baixo para um nível mais alto, dependendo da diferença de energia entre esses dois níveis, será absorvida uma determinada frequência resultando numa cor específica.

- Transferência de Carga

A transferência de carga em minerais irradiados acontece com a presença de elementos em dois estados de valência diferentes, que frente a determinadas causas como irradiação (natural ou induzida), calor e até mesmo a simples incidência da luz natural (Favacho, 2007), um elétron pode ser transferido entre eles por oxidação de um e redução do outro. Esta transferência de elétron de um átomo para outro causa a absorção de energia produzindo a cor no cristal.

- Centros de Cor

São defeitos eletrônicos na estrutura do cristal que absorvem a luz, produzindo específicas bandas de absorção que irão proporcionar cor ao material (Güttler & Henn, 2009). Os centros de cor também podem ser causados intencionalmente usando radiação gama emitida pelo Cobalto-60, e este processo é elucidado na Figura 18.

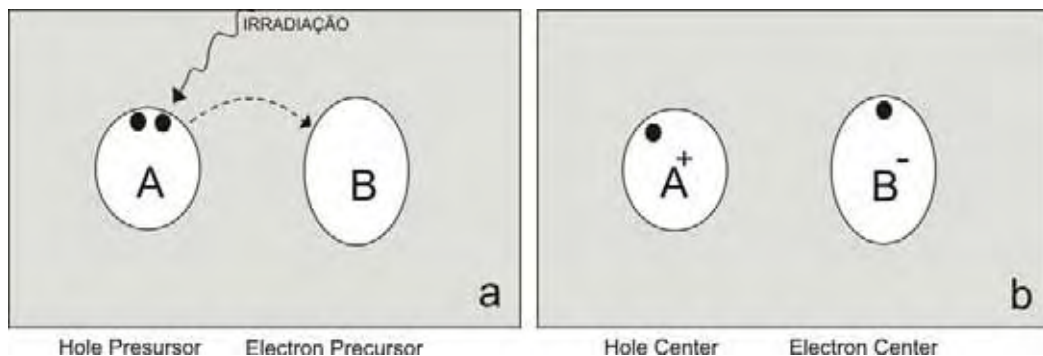
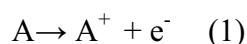
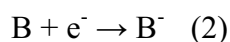


Figura 18 – Irradiação de um átomo inicial (a) e a conseqüente geração de centros de defeito (b).

Segundo Nassau (2001) um elétron do átomo A é expulso de sua órbita quando é submetido à irradiação (Fig 18a):



O átomo B captura esse elétron retirado:



Assim formam-se dois centros complementares, um que doa o elétron (hole center), e o outro que é receptor desse elétron (electron center). O resultado é mostrado na Fig 18b. Somente um desses dois centros causa a cor observada. O aquecimento reverte este processo, liberando o elétron do átomo B e retornando-o ao átomo A (revertendo a equação 2 para 1), restaurando a estrutura do cristal resultando em sua cor inicial, originalmente incolor.

### 5.3.2 – A cor nos citrinos

A cor em quartzo, principalmente no citrino, esta intimamente relacionada à substituição do silício por íons  $Al^{3+}$ . Esta é a impureza dominante tanto nos quartzos naturais como sintéticos (Iwasaki, 1993). Pelo fato do alumínio possuir valência 3+ e substituir o silício (4+), o íon de alumínio precisa de um elemento que compense a carga substituída no silício. Há uma tendência em realizar a compensação de carga pela posição de um íon +1 (Li+, H+, Na+ e outros) (Aoki, 2004).

A Fig 19a e 19b representa o arranjo dos átomos no quartzo e suas respectivas cargas e mostra o íon  $Al^{3+}$  substituindo o íon  $Si^{4+}$ , respectivamente, há também um próton  $H^+$  próximo ao Al, numa região intersticial entre os tetraedros mantendo o equilíbrio do cristal.

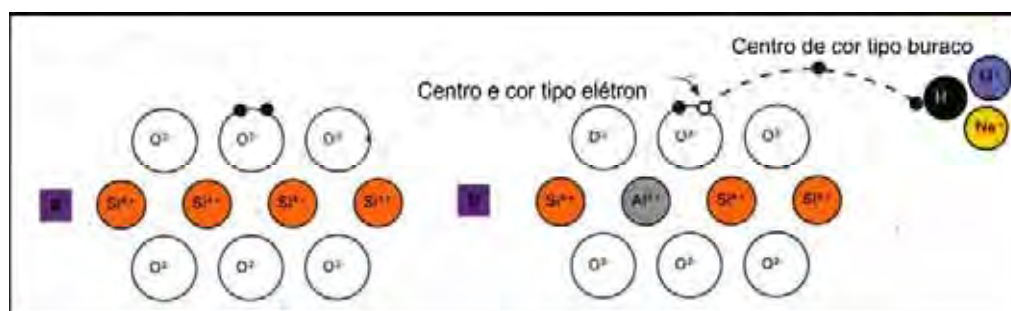
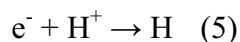
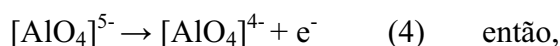


Figura 19 – Representação da estrutura do quartzo (a) e a formação do centro de cor (b).

A irradiação expulsa o elétron do oxigênio próximo ao  $Al^{3+}$ , este elétron pode ser capturado pelo próton com a conseqüente formação de um átomo de H (Nassau, 2001):



A luz é absorvida pelo  $\text{O}^{\cdot -}$ , ou seja, a falta de um elétron nas nuvens eletrônicas dos oxigênios referenciados como um defeito cristalino  $[\text{AlO}_4]^{4-}$  (demonstrado na equação 4), permite aos elétrons remanescentes realizar várias transições eletrônicas, absorvendo luz em todo o espectro visível (Lameiras & Nunes, 2004). Este grupo absorvendo a luz produz o escurecimento do quartzo e é o chamado centro de cor. A etapa de aquecimento reverte este processo, assim a equação 5 passa a ser a primeira a ser realizada seguida da equação 4 ou 3.

O escurecimento da coloração devido à irradiação e a análise de impurezas sugerem que o alumínio existe nos dois tipos, tanto substitucional como intersticial. Ao contrário do tipo de Al por substituição, o defeito causado pelo Al intersticial ainda não é bem elucidado (Iwasaki, 1993). Este mesmo autor classificou as espécies com respeito aos tipos de incorporação como mostrados na Figura 20.

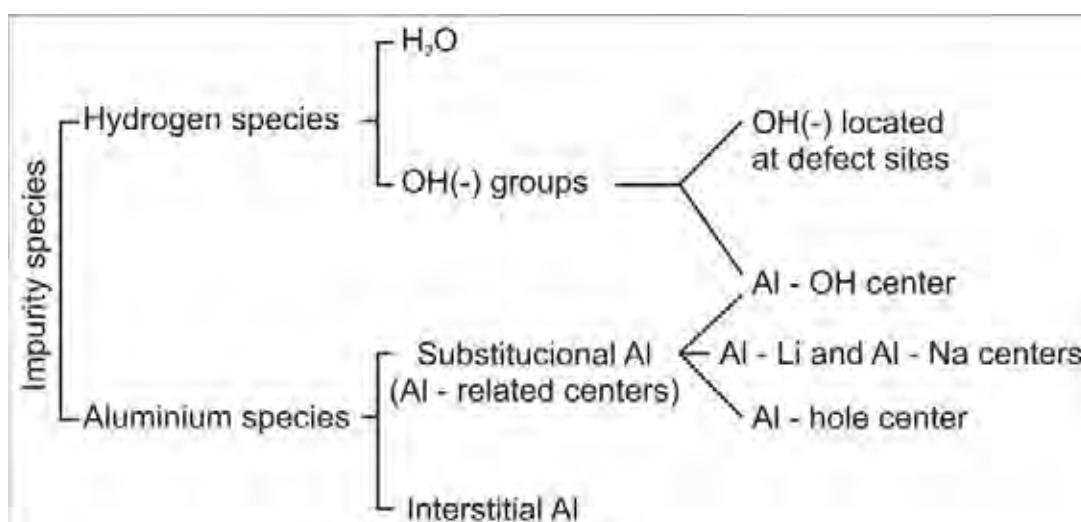


Figura 20 – Classificação das espécies de impurezas (modificado de Iwasaki et al, 1993).

Segundo Castañeda (2001), acredita-se que o defeito conhecido como centro de cor parece ser a principal causa de cor nos citrinos.



## 6. RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Amostras de Corinto (MG)

O lote CO1 foi aquecido inicialmente a uma temperatura de 220°C. Após 10 minutos de aquecimento a amostra A começou a clarear, enquanto que a amostra B somente 30 minutos depois. A esta temperatura o cristal A atingiu uma cor de citrino (no caso, laranja amarronzado) satisfatória e assim foi retirada do forno, enquanto que o cristal B não, pois a sua cor não tinha clareado o suficiente. Deste modo a temperatura foi aumentada para 260°C e somente assim esta amostra conseguiu atingir a cor esperada. A Foto 3 ilustra o resultado do aquecimento.



Foto 3– Cristais de quartzo provenientes de Corinto (lote CO1) após aquecimento a uma temperatura de 220°C (cristal A) e 260°C (cristal B).

Logo após, o lote CO2 foi submetido ao aquecimento a 220°C. O clareamento iniciou em tempos diferentes (16 minutos, 43 minutos, 50 minutos, 57 minutos), depois de 1h e 27 minutos a temperatura foi aumentada para 260°C, e duas delas se partiram com a nova temperatura devido a pequenas fraturas que poderiam estar contidas no cristal.

A Foto 4 ilustra as quatro amostras aquecidas e mais dois fragmentos que se desprenderam de um dos cristais. A Foto 5 mostra que as colorações resultantes são de diferentes tonalidades até dentro de um mesmo cristal. Isto provavelmente pode estar relacionado com a variação da quantidade e distribuição de alumínio de cada amostra.

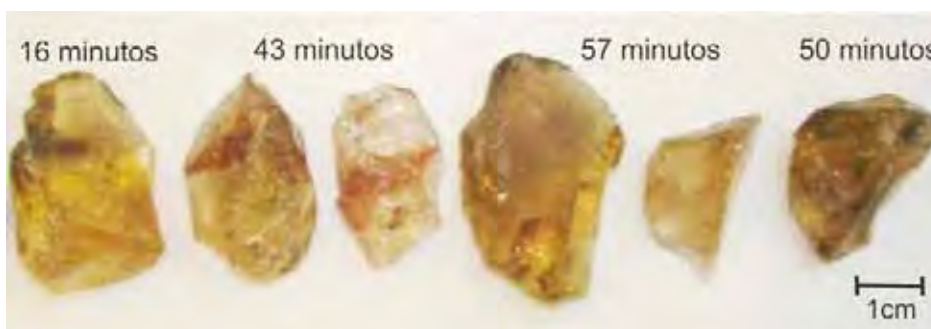


Foto 4 – Amostras de Corinto (lote CO2) após aquecimento à temperatura de 220°C e 320°C, com seus respectivos tempos de clareamento



Fotos 5– Cristais de quartzo provenientes de Corinto com diferentes tonalidades dentro do mesmo cristal.

Nota-se que amostras com uma mesma quantidade de irradiação e provenientes do mesmo lugar se comportaram de maneiras diferentes quando submetidas ao tratamento térmico. Elas começaram o clareamento em tempos diferentes e resultaram em cores também diferentes, mas nenhuma com qualidade gemológica, provavelmente pelas quantidades variáveis de determinados elementos presentes em cada uma delas, como por exemplo, o lítio e o alumínio.

## 6.2 Amostras de Diamantina (MG)

Após a etapa de irradiação, os lotes DI1, DI2 e DI3 foram aquecidos a temperaturas constantes de 220°C, 260°C e 260°C, respectivamente, em intervalos de tempo diferentes, sendo que o lote DI3 corresponde aos fragmentos de um mesmo cristal. Para a classificação das cores resultantes foi selecionado um cristal de quartzo representativo de cada tempo para cada lote, assim três gráficos foram gerados a partir das tabelas de classificação das cores para cada temperatura (Figura 21).

Os cristais remanescentes destes aquecimentos estão dispostos nas fotos de 1 a 8 do Anexo V.

DESCRIÇÃO	LOTES	TEMP.	TEMPO DE EXPOSIÇÃO AO AQUECIMENTO					CLASSIFICAÇÃO DAS CORES			
			15 min.	30 min.	45 min.	60 min.	75 min.				
As amostras foram divididas em 3 lotes e submetidas a uma dose de irradiação de 100 KGy. O método de classificação utilizado foi o Sistema CMYK.	DI 1	220°C						Tabela 1 (ANEXO I)			
			DI 2	260°C							Tabela 2 (ANEXO I)
					DI 3	260°C					

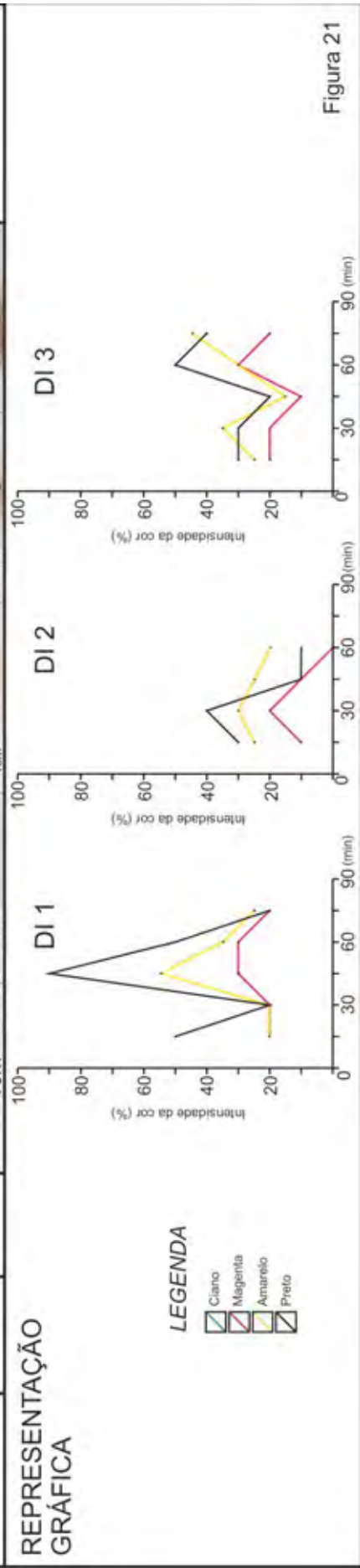


Figura 21

### 6.2.1 Discussão dos resultados obtidos após aquecimento a temperatura constante de 220°C

No aquecimento realizado a essa temperatura a variável C permaneceu nula durante todo o tempo e os valores de M tiveram pouca variação entre 20% e 30%. As variáveis Y e K possuem valores inicialmente menores em relação ao tempo de 45 minutos onde atingiram suas maiores intensidades. A partir deste tempo seus valores decaem, como pode ser observado na Tabela 1 (Anexo I).

Observando o gráfico DII (Figura 21) a quantidade de K, inicialmente com intensidade de 50%, decai 30% no tempo de 30 minutos, sofre um rápido aumento de 50% em sua intensidade atingindo, um pico de 90% no tempo de 45 minutos. A partir daí começa a decair até o final do aquecimento atingindo 20% de intensidade. A variável Y permanece constante com intensidade de cor de 20% de 15 a 30 minutos de aquecimento, atinge 55% de intensidade com 45 minutos e depois decai bruscamente para 30% no tempo de 60 minutos e continua a decair até o fim do aquecimento atingindo 25% de intensidade de cor. A variável M permanece constante entre 15 e 30 minutos de aquecimento com intensidade de cor de 20%, sofre um acréscimo de 10% em 45 minutos permanecendo constante até o tempo de 60 minutos, decrescendo a partir desse ponto e retornando à intensidade inicial.

Nota-se que a linha de K permanece sempre acima das outras linhas durante todo o aquecimento, assim como a linha de Y permanece entre as linhas de K e M. Exceto entre 15 e 30 minutos que Y e M possuem valores iguais, adquirindo comportamentos diferentes quanto maior a exposição ao aquecimento. As variáveis K e Y possuem um pico de intensidade no tempo de 45 minutos de 90% e 55% respectivamente, enquanto que M permanece constante neste mesmo tempo.

Assim esta temperatura não foi suficiente para diminuir a quantidade de K e nem aumentar significativamente a quantidade de Y para que resultassem em boas cores. Percebe que conforme a exposição da amostra a essa temperatura o valor de K decai bruscamente, as variáveis Y e M também decaem, mas suas quedas são menos acentuadas. Desta maneira a temperatura foi aumentada para que as amostras pudessem reagir mais rapidamente.

### 6.2.2. Discussão dos resultados obtidos após aquecimento a temperatura constante de 260°C

As variáveis M, Y e K crescem até o tempo de 30 minutos atingindo seus maiores valores e a partir daí começam a decair quanto maior o tempo de aquecimento, enquanto que para a variável C não se registrou nenhum outro valor (Tabela 2 – Anexo I).

Observa-se no Gráfico DI2 (Figura 21) que a quantidade de K, inicialmente de 30% de intensidade, aumenta 10% no tempo de 30 minutos, decaindo bruscamente para 10% em 45 minutos e assim permanecendo constante até o final do aquecimento. A variável Y também aumenta entre 15 e 30 minutos chegando ao valor máximo de 30% de intensidade, e a partir daí decresce constantemente até o final do aquecimento atingindo 20%. A variável M, inicialmente de 10%, cresce atingindo 20% no tempo de 30 minutos decaindo a partir daí até chegar a zero. Nota-se que nos primeiros 30 minutos a linha de K permanece acima da linha de Y e esta acima da linha de M. Em torno de 37 minutos as linhas de K e Y se invertem e suas quantidades tendem a diminuir. A variável K atinge valores baixos de 10% de intensidade coincidindo com a variável M em 45 minutos.

A amostra com 30 minutos de aquecimento apresentou os maiores valores dessas variáveis, sendo isto observado no pico formado pelas linhas neste gráfico. Ela possui um comportamento anômalo em relação à primeira amostra aquecida durante 15 minutos, pois devido ao maior tempo de exposição a essa temperatura o esperado seria que os valores de M, Y e K decrescessem resultando numa coloração mais clara, no entanto aconteceu o contrário.

Esta situação demonstra que o material de um mesmo local e irradiado com a mesma dose (no caso 100K Gy) reagiu de maneira diferente quando aquecido. Uns necessitam de mais tempo de aquecimento do que outros para atingirem cores desejáveis, provavelmente havia maior quantidade, principalmente, de alumínio nesta amostra, pois ela precisaria de um tempo maior de aquecimento para clarear e assim atingir uma cor satisfatória.

Para demonstrar como o teor de Al é variável numa mesma amostra e que isso influenciará não só na cor, mas no parâmetro tempo, um único cristal de quartzo foi fragmentado resultando em cristais menores (lote DI3), estes fragmentos resultantes foram aquecidos a 260°C em diferentes intervalos de tempo (Figura 21).

Os valores de K, que teoricamente se esperariam que diminuíssem, aumentam até durante 1h de aquecimento, sofrendo uma queda de 10% no tempo de 1h e 15 minutos. A quantidade de Y decresce nos primeiros 45 minutos e depois volta a subir, enquanto que M inicialmente é constante sofrendo variações de acréscimo e decréscimo de 10% até o final do aquecimento. Em relação a variável C não se registrou nenhum valor (Tabela 3 – Anexo I).

Observando o Gráfico DI3 (Figura 21) percebe-se que K permanece constante, nos primeiros 30 minutos de aquecimento com 30% de intensidade, sofre uma queda de 10% em 45 minutos, cresce abruptamente atingindo 50% de intensidade em 60 minutos, decaindo 10% nos últimos 15 minutos de aquecimento. A variável Y sobre 10% entre 15 e 30 minutos de aquecimento atingindo 35% de intensidade, sofre uma queda atingindo 15% em 45 minutos e volta a subir até o final do aquecimento chegando a 45% de intensidade. A variável M

permanece com 20% de intensidade no início do aquecimento sofrendo uma queda de 10% em 45 minutos, sofre um acréscimo atingindo 30% em 60 minutos e volta a cair atingindo 20% de intensidade no tempo de 75 minutos.

Nota-se que K e M possuem comportamentos semelhantes, pois suas linhas estão subparalelas, no entanto, os valores de M são menores. A linha de Y se comporta diferentemente em relação às outras duas variáveis crescendo no início do aquecimento, enquanto que as outras linhas permanecem constantes. A partir de 30 minutos de aquecimento seus comportamentos são semelhantes, mas no tempo de 60 minutos enquanto que K e M decrescem, a variável Y continua a subir. Este comportamento diferente pode estar associado à variação dos teores, principalmente, de alumínio nos fragmentos desse cristal.

A Foto 6 também ilustra essa situação. Os quatro fragmentos de cristais de quartzo foram aquecidos durante o mesmo tempo (15 minutos), além de terem recebido a mesma dose de irradiação (100K Gy) e pertencerem a uma mesma amostra, nota-se a variação da cor provavelmente em resposta ao comportamento diferente diante dos teores de Al.



Foto 6 – Cristais de quartzo provenientes de Diamantina (lote DI3), aquecidos à temperatura constante de 260°C durante 15 minutos.

Comparando-se os três gráficos (Figura 21) e as fotos abaixo se nota que as linhas de M, Y e K parecem se aproximar entre si quanto maior a temperatura. Na temperatura de 220°C e 260°C correspondentes aos lotes DI1 e DI2, respectivamente, Y e M possuem comportamentos semelhantes, enquanto que K se comporta diferentemente. Esta situação é alterada para o lote DI3 à 260°C, pois K e M passam a ter comportamentos semelhantes e Y é que possui um comportamento anômalo.

Na temperatura mais baixa (220°C) os valores das variáveis são relativamente altos, com exceção da variável C, ou seja, essa temperatura não foi suficiente para diminuir significativamente essas cores, resultando em colorações muito escuras. Na temperatura de 260°C percebe-se que os cristais resultam em tonalidades mais claras, conseqüentemente com variáveis menores que no primeiro aquecimento. As Fotos abaixo ilustram as evoluções das cores no mesmo intervalo de tempo, mas com temperaturas diferentes.



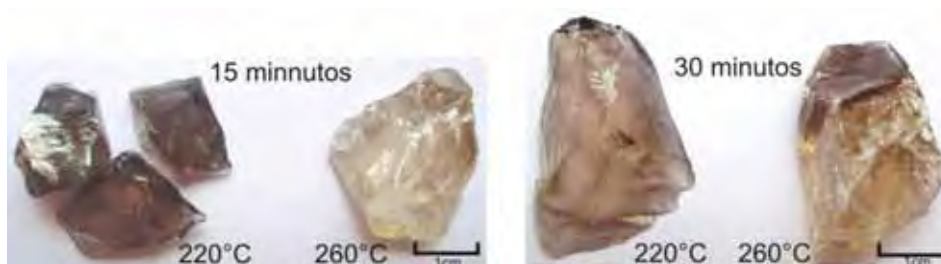


Foto 7 – Evolução das cores dos cristais de quartzo provenientes de Diamantina com tempos constantes (15 e 30 minutos) e submetidos às diferentes temperaturas (220°C/260°C).



Foto 8 – Evolução das cores dos cristais de quartzo provenientes de Diamantina com tempos constantes (45 e 60 minutos), e submetidos às diferentes temperaturas (220°C/260°C).

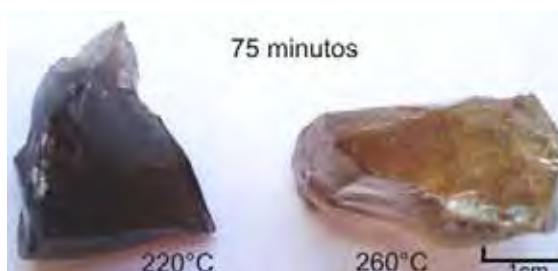


Foto 9– Evolução das cores dos cristais de quartzo provenientes de Diamantina com tempo constante (75 minutos), e submetidos às diferentes temperaturas (220°C/260°C).

### 6.3 Amostras de Santana do Araguaia (PA)

Após a etapa de irradiação, os lotes SA1, SA2 e SA3 foram aquecidos a temperaturas constantes de 250°C, 270°C e 320°C, respectivamente, em intervalos de tempo diferentes. Para a classificação das cores resultantes foi selecionado um cristal de quartzo representativo de cada tempo para cada lote, assim três gráficos foram gerados a partir das tabelas de classificação das cores para cada temperatura (Figura 22).

Os cristais remanescentes destes aquecimentos estão dispostos nas fotos de 9 a 16 do Anexo V.

DESCRIÇÃO	LOTES	TEMP.	TEMPO DE EXPOSIÇÃO AO AQUECIMENTO					CLASSIFICAÇÃO DAS CORES
			15 min.	30 min.	45 min.	60 min.	75 min.	
As amostras foram divididas em 3 lotes e submetidas a uma dose de irradiação de 700 KGy. O método de classificação utilizado foi o Sistema CMYK.	SA 1	250°C						Tabela 1 (ANEXO II)
	SA 2	270°C						Tabela 2 (ANEXO II)
	SA 3	320°C						Tabela 3 (ANEXO II)

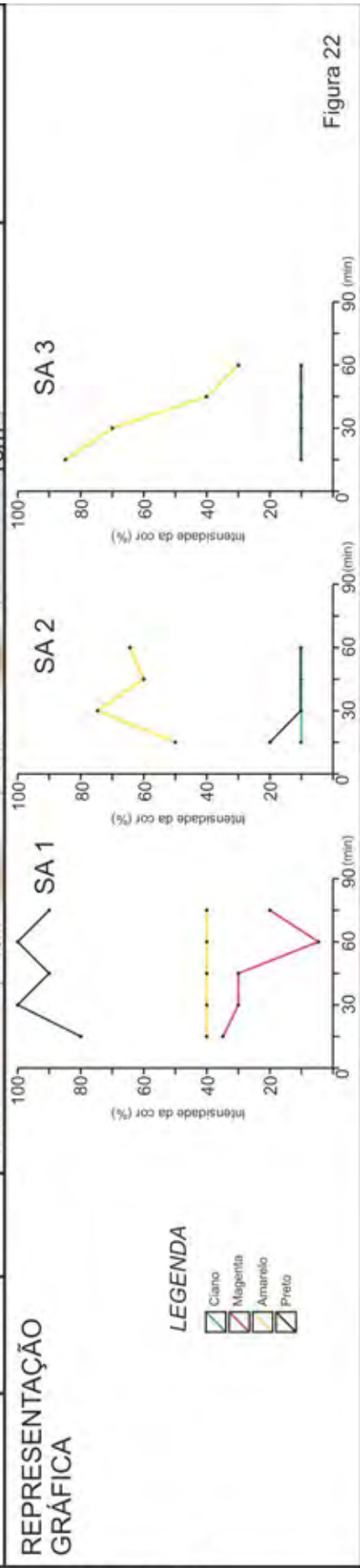


Figura 22



### 6.3.1 Discussão dos resultados obtidos após aquecimento a temperatura constante de 250°C

As amostras quase não reagiram a essa temperatura, podendo ser observado na Tabela 1 (Anexo II) que há o predomínio da variável K. Não há variação de Y e são poucas as variações de M, assim de acordo com a Figura 22 nota-se que a mudança dessas duas variáveis são quase imperceptível a olho nu, devido aos altos valores de K.

De acordo com o Gráfico SA1 (Figura 22) a variável K, inicialmente com 80% de intensidade, sofre um acréscimo de 20% chegando a 100% no tempo de 30 minutos, decresce 10% em 45 minutos, tornando a crescer até 100% em 60 minutos e caindo novamente no final do aquecimento atingindo 90% de intensidade. A variável Y permanece constante durante todo o aquecimento com intensidade de 40%. A variável M entre 15 e 30 minutos decresce 5%, permanecendo constante com intensidade de 30% até 45 minutos de aquecimento, a partir deste ponto sofre uma abrupta queda de 25% atingindo uma intensidade baixa de 5% em 60 minutos, sobe constantemente até o final do aquecimento atingindo 20% de intensidade.

Nota-se que a linha de K possui valores muito altos e se encontra muito acima das outras duas linhas. No início do aquecimento as linhas de Y e M permanecem próximas, ou seja, com valores próximos, mas a variável M atinge um valor muito baixo (5%) em 60 minutos enquanto que Y permanece sempre constante.

### 6.3.2 Discussão dos resultados obtidos após aquecimento a temperatura constante de 270°C

Os valores de K sofreram pouca variação nesta temperatura, permanecendo constantes a partir de 30 minutos de aquecimento. A quantidade de Y oscila em todos os tempos atingindo seu maior valor em 30 minutos de aquecimento. A variável C não varia e não foi registrado nenhum valor para M (Tabela 2 – Anexo II).

De acordo com o Gráfico SA2 (Figura 22) entre 15 a 30 minutos a variável K, inicialmente com 20% de intensidade, sofre um decréscimo de 10%, permanecendo constante até o fim do aquecimento junto com a variável C, a qual é constante desde o início do aquecimento com intensidade de 10%. A variável Y inicialmente possui intensidade de 50% e sofre um acréscimo de 25% em 30 minutos, decresce atingindo intensidade de 60% em 45 minutos voltando a subir levemente até o fim do aquecimento chegando a 65%.

Nota-se que nesta temperatura a linha de Y possui valores altos permanecendo durante todos o aquecimento acima das outras suas linhas, enquanto que as linhas de C e K possuem valores mais baixo e permanecem constantes a partir de 30 minutos.

De acordo com os resultados esta temperatura é suficiente para diminuir a porcentagem de K, se comparado à temperatura de 250°C, mas não é o suficiente para eliminá-la. É nesta temperatura também que a variável Y, no geral, tende a aumentar mesmo decrescendo a 45 minutos, não permanecendo constante como no aquecimento anterior. Nota-se também que a esta temperatura a quantidade de M é totalmente eliminada.

### 6.3.3 Discussão dos resultados obtidos após aquecimento a temperatura constante de 320°C

Conforme o tempo de exposição da amostra a esta temperatura, somente a variável Y varia, seu valor diminui à medida que o tempo aumenta. Essa condição é suficiente para manter a variável M zero e C e K constantes, mas não eliminá-las (Tabela 3 – Anexo II). No Gráfico SA3 (Figura 22) observa-se que as linhas de K e C permanecem juntas durante todo o aquecimento, sempre constantes com intensidades de 10%. Inicialmente a variável Y possui 85% de intensidade e decresce constantemente atingindo 30% no tempo de 60 minutos.

Esta queda de Y é bastante visível e quanto maior a exposição à temperatura essa linha se aproxima cada vez mais das outras linhas. Esta temperatura faz com que a quantidade de Y decresça constantemente não alterando os valores de K e C. Assim nota-se também na Figura 22 que os cristais com maior tempo de aquecimento apresentaram colorações amarelas claras tendendo ao transparente.

Portanto a cor ciano surge a 270°C e permanece constante, enquanto que o magenta possui valores altos a uma temperatura mais baixa (250°C) que esta e desaparece conforme ela é aumentada. O amarelo na temperatura mais baixa é constante e quando ela é aumentada para 270°C sua quantidade tende subir e seus valores permanecem altos, chegando a picos de 85% a temperatura de 320°C. Isso ocorre somente durante os primeiros 15 minutos desta temperatura, pois a partir daí a exposição do cristal a essas condições faz o amarelo começar a diminuir, chegando a colorações quase incolores a olho nu. A quantidade de preto é alta a 250°C, mas conforme a temperatura aumenta esses valores decaem bruscamente, mas mesmo assim seus valores permanecem constantes, não sendo eliminados totalmente.

Comparando-se os três gráficos (Figura 22) e as fotos abaixo nota-se que as melhores tonalidades resultantes, as quais correspondem à temperaturas de 270°C e 320°C, surge a variável C desaparecendo a variável M. São nestas temperaturas que as linhas de K e C permanecem sempre próximas entre si e a linha de Y se inverte com a linha de K permanecendo sempre acima das outras duas linhas. Ao contrário da temperatura mais baixa (250°C) que não resultou em boas cores, onde a linha de K permanece acima das linhas de Y e M.

. As Fotos abaixo ilustram as evoluções das cores no mesmo intervalo de tempo, mas com temperaturas diferentes.

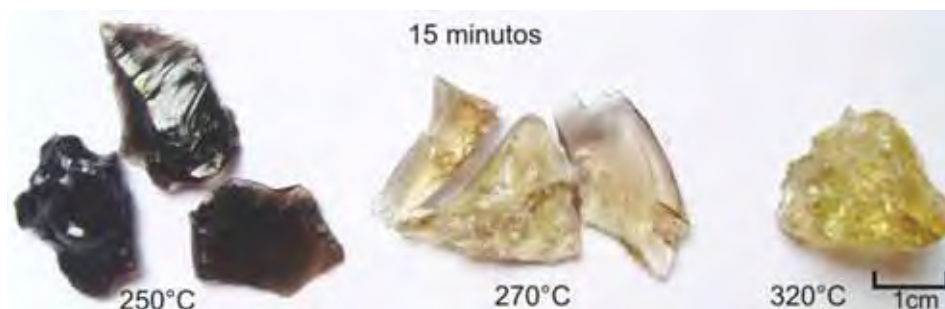


Foto 10 – Evolução das cores dos cristais de quartzo provenientes de Santana do Araguaia com tempo constante (15 minutos) e submetidos às diferentes temperaturas (250°C/270°C/320°C).



Foto 11 – Evolução das cores dos cristais de quartzo provenientes de Santana do Araguaia com tempo constante (30 minutos) e submetidos às diferentes temperaturas (250°C/270°C/320°C).



Foto 12 – Evolução das cores dos cristais de quartzo provenientes de Santana do Araguaia com tempo constante (45 minutos) e submetidos às diferentes temperaturas (250°C/270°C/320°C).



Foto 13 – Evolução das cores dos cristais de quartzo provenientes de Santana do Araguaia com tempo constante (60 minutos) e submetidos às diferentes temperaturas (250°C/270°C/320°C).

As colorações obtidas nas amostras de Santana do Araguaia são tonalidades amareladas e nuances esverdeadas, e os quartzos tratados que resultam nessas tonalidades são chamados de “green gold”, material de grande valor econômico. Foram adquiridos quartzos “green gold” de boa qualidade, já tratados (irradiados e aquecidos) por terceiros, desta mesma localidade, que podem ser vistos na Foto 14 e em anexo sua respectiva classificação das cores na Tabela 4 (Anexo II).



Foto 14 – Cristais de quartzo tratados denominados “green gold”, provenientes de Santana do Araguaia (PA).

Nota-se que as amostras tratadas deste local nesse trabalho não atingiram essas colorações ideais como nas fotos acima, mas chegaram a tonalidades relativamente próximas de acordo com as tabelas de classificação em anexo (Tabelas 1 a 4 – Anexo II).

Os cristais de quartzo tratados neste trabalho provenientes desta localidade mostraram uma representação gráfica semelhante aos “green gold” acima mencionados, como pode ser visto na Figura 23.

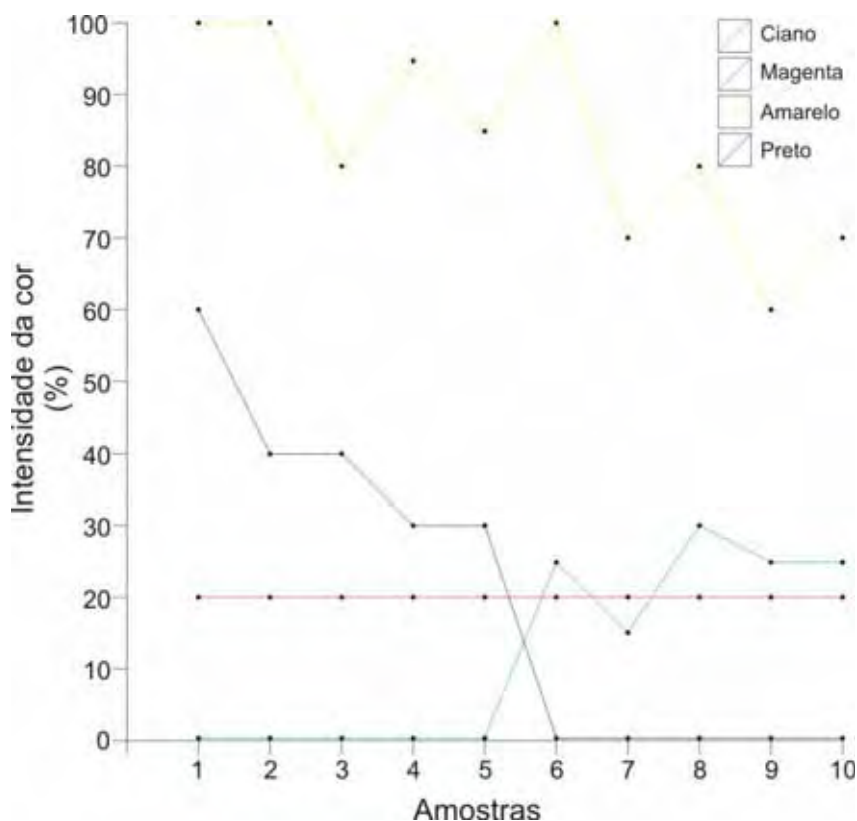


Figura 23 – Gráfico com a variação das cores de cada cristal de quartzo “green gold”, provenientes de Santana do Araguaia (PA).

De acordo com os gráficos da Figura 22 a quantidade de  $k$  é alta nas amostras mais escuras e valores de  $C$  nulos, semelhante padrão com as amostras de 1 a 5 (Figura 23). Conforme a temperatura é aumentada, as cores resultam em tonalidades mais claras, onde  $Y$  possui valores altos,  $K$  diminui e surge a variável  $C$ , comportamentos similares também ocorrem com as variáveis dos “green gold” fornecidos por terceiros.

#### 6.4 Amostras de Sento Sé (BA)

##### 6.4.1 – Classificação das cores dos citrinos naturais

Os citrinos brutos de Sento Sé irradiados naturalmente (lote SS2) foram organizados de acordo com suas diferentes tonalidades como na foto 15.

Nos cristais mais escuros a quantidade de  $K$  é em torno de 40%, valor que diminui conforme o cristal atinge cores mais claras. A variável  $C$  também possui o mesmo comportamento que  $K$ , já a variável  $M$  oscila bastante, mas diminui seus valores a medida que os cristais se tornam mais claros. A variável  $Y$  é a que apresenta as maiores quantidades, principalmente nos cristais mais escuros (Figura 24 e Tabela 1 – Anexo III).



Foto 15– Citrinos brutos irradiados naturalmente provenientes de Sento Sé (BA), com coloração variando do marrom escuro até o amarelo quase incolor.

No gráfico abaixo, apesar das variáveis oscilarem bastante, as linhas se apresentam decrescentes, mas a linha de Y permanece sempre acima das outras linhas nas diferentes tonalidades dessas amostras.

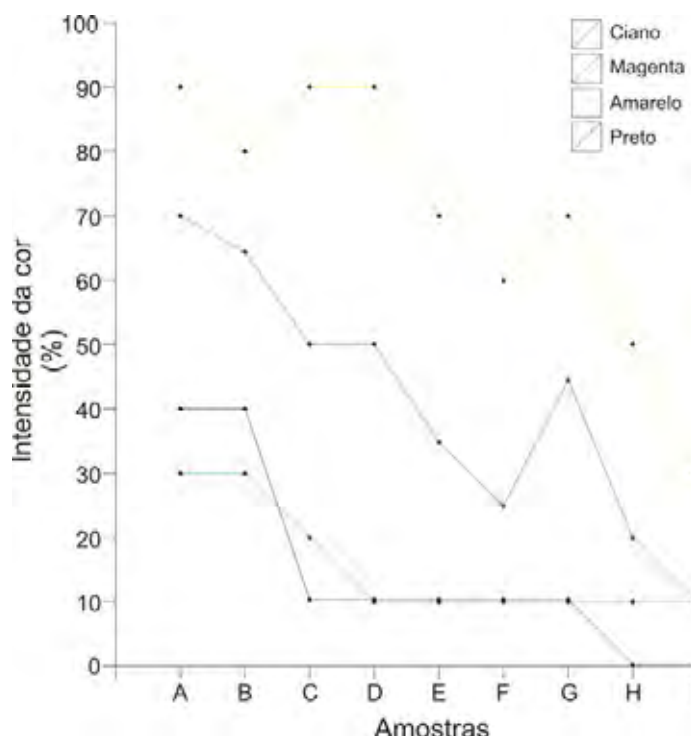


Figura 24 – Gráfico com a variação de cores da coluna 1 correspondente aos citrinos brutos de Sento Sé (BA).

#### 6.4.2 – Aquecimento a 260°C

Uma amostra representativa de Sento Sé (lote SS1) foi submetida a 260°C e seu clareamento se iniciou após 52 minutos. Sua coloração resultou num amarelo intenso, mas escuro. Na Foto 16 é possível perceber uma banda mais escura no cristal, isto ocorreu porque essa temperatura em que foi submetida a amostra não foi suficiente para clarear todo o quartzo, assim o seu clareamento “estacionou” neste estágio.

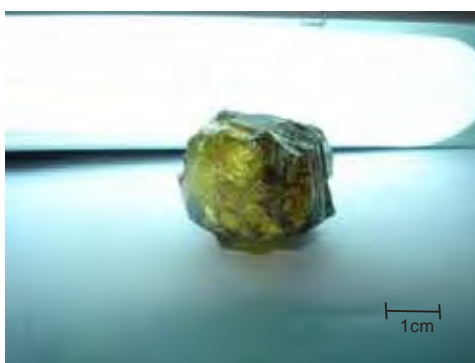


Foto 16 – Citrino natural após tratamento térmico à 260°C.

Para ocorrer o clareamento homogêneo desse material a essa temperatura (260°C), seria necessário mais horas de aquecimento, talvez dias. Se submetida a uma temperatura um pouco maior, em torno de 300°C, o processo de clareamento seria mais rápido.



### 6.4.3 – Aquecimento entre 250°C e 320°C

As cores do segundo lote SS3 foram classificadas antes de serem aquecidas (Tabela 2 – Anexo III). A foto abaixo mostra suas cores resultantes da irradiação natural.



Foto 17 – Coloração dos cristais de citrinos naturais de Sento Sé (BA) antes de serem submetidos ao aquecimento.

Este lote foi aquecido durante 81 minutos, inicialmente submetido a uma temperatura de 250°C, a qual foi aumentada para 320°C nos últimos 22 minutos, pois a amostra D não reagiu na temperatura mais baixa.

A Foto 18 ilustra a seqüência do aquecimento, onde a amostra B atingiu a melhor cor em menos tempo (14 minutos), e a amostra D atingiu a melhor cor no maior tempo registrado (81 minutos). As cores resultantes foram classificadas e estão dispostas na Tabela 3 (Anexo III).



Foto 18 – Coloração dos cristais de citrinos naturais de Sento Sé (BA) após serem submetidos ao aquecimento à 250°C e 320°C.

A última amostra (D) precisou de um aquecimento maior para clarear, pois a uma temperatura baixa (250°C) não estava ocorrendo uma mudança de cor significativa, então a temperatura foi aumentada (320°C) para acelerar este processo, diferente das outras amostras que obteve resultados a uma temperatura menor.



De acordo com a Foto 17 nota-se que as amostras A e B apresentaram cores mais alaranjadas, resultando numa variedade de citrino, enquanto que as outras obtiveram uma quantidade de amarelo menor e uma quantidade de preto maior, podendo ser designada de “smoky quartz”, não atingindo o mesmo amarelo alaranjado de A e B.

Os gráficos abaixo ilustram o comportamento das cores antes do aquecimento e após esta etapa. Nota-se que após o aquecimento as variáveis M, Y e K aumentaram, com destaque para a variável K que oscilou significativamente da amostra A para a amostra C. Destaca-se também a linha de Y que apresentou valores de 45% a 60% em C, D e E após o aquecimento, os quais antes eram nulos. A variável C que não registrou nenhum valor após o aquecimento para as amostras C, D, E e F.

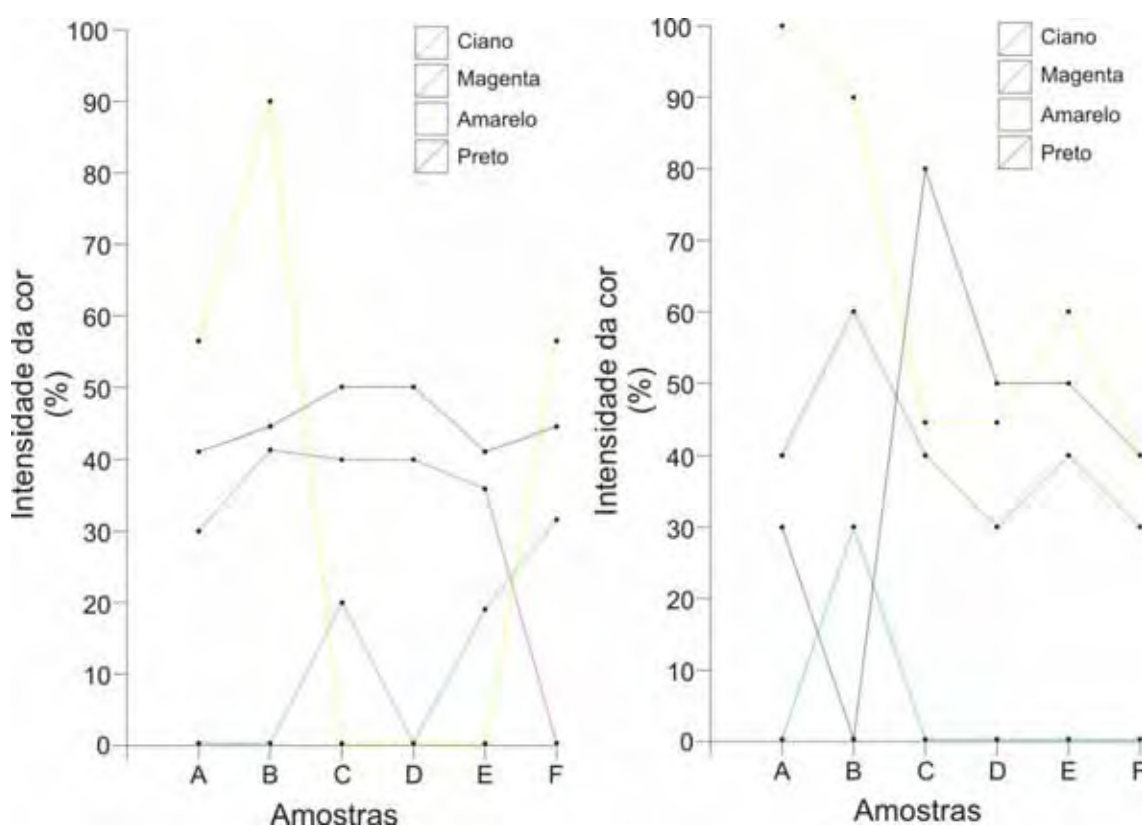


Figura 25 – Comportamento das variáveis C, M, Y e K nos citrinos naturais de Sento Sé antes do aquecimento (gráfico à esquerda) e após o aquecimento (gráfico à direita).

As amostras são provenientes do mesmo local e irradiadas naturalmente, deste modo, a quantidade de irradiação não é a mesma para todas, provavelmente os teores de Al e outros elementos como o Li também variam. De acordo com os resultados os cristais de quartzo reagiram diferentemente a uma mesma temperatura, sugerindo a influencia da composição no comportamento do cristal.

### 6.5. Quartzos de origem desconhecida

O lote OD1 corresponde a citrinos brutos derivados da queima de ametistas e foi o único lote classificado pelo Sistema Munsell (Tabela 1 – Anexo IV), somente para demonstrar um outro modo de classificação de cores além do Sistema CMYK, o qual foi o mais empregado neste trabalho. A variedade da coloração destes citrinos pode ser observada na Fotos 19.

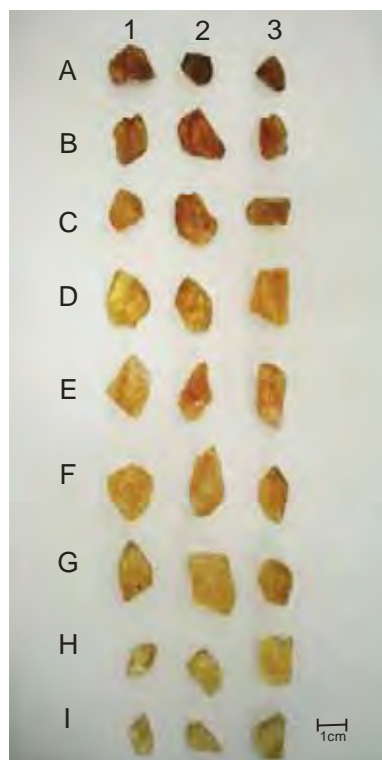


Foto 19 – Coloração de citrinos brutos derivados da queima de ametistas: variação do marrom alaranjado até o amarelo claro.

O lote OD2 correspondente também a citrinos derivados da queima de ametistas, mas estão lapidados (Foto 20) e sua classificação de cores foi feita pelo Sistema CMYK (Tabela 2 – Anexo IV) para ser comparada com a classificação dos citrinos naturais brutos de Sento Sé (Tabela 1 – Anexo III).

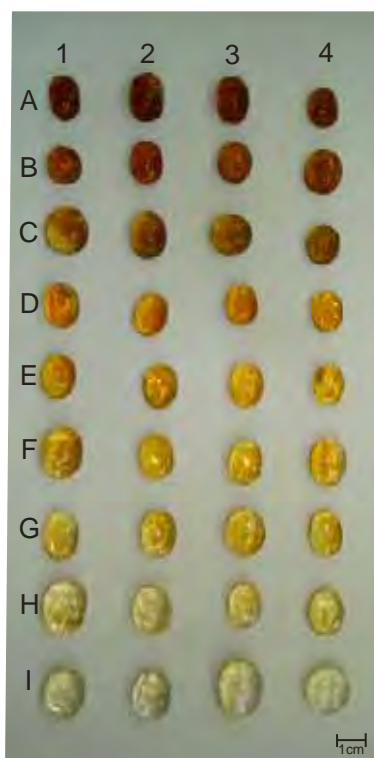


Foto 20 – Coloração dos citrinos lapidados derivados da queima de ametistas: variação do marrom avermelhado até o amarelo claro.

Existe uma grande variedade das cores de citrino (derivadas da queima de ametista) que vão desde o marrom escuro até um branco amarelado (para os lapidados) e laranja amarronzado até amarelo alaranjado/marrom amarelado (para os brutos). As diferentes tonalidades intermediárias podem ser observadas nas tabelas de classificação das cores de cada um deles.

Nos citrinos lapidados pode-se notar, observando a Tabela 2 (Anexo IV), que as cores mais escuras apresentam uma quantidade de amarelo significativamente maior em relação às outras cores, e que quanto mais claro o cristal mais essa variável diminui, mas não chega a zero. Enquanto que a quantidade de preto é mais alta nas amostras mais escuras e tende a zero à medida que as cores vão clareando. A quantidade de magenta é alta, mas tende a zero para as amostras mais claras (H e I). A quantidade de ciano é baixa para a maioria das amostras (até 20%) e a partir do cristal E para o cristal I chega a zero.

Analisando a coloração dos citrinos naturais de Sento Sé (Foto 14) e os derivados da queima das ametistas (Foto 18 e Foto 19), nota-se que os primeiros possuem tons mais amarelados tendendo ao marrom, enquanto que os outros são amarronzados tendendo para o laranja. Estas diferenças estão expressas no resultado da classificação das cores de cada um deles. A Figura abaixo demonstra a variação das cores para os citrinos lapidados.

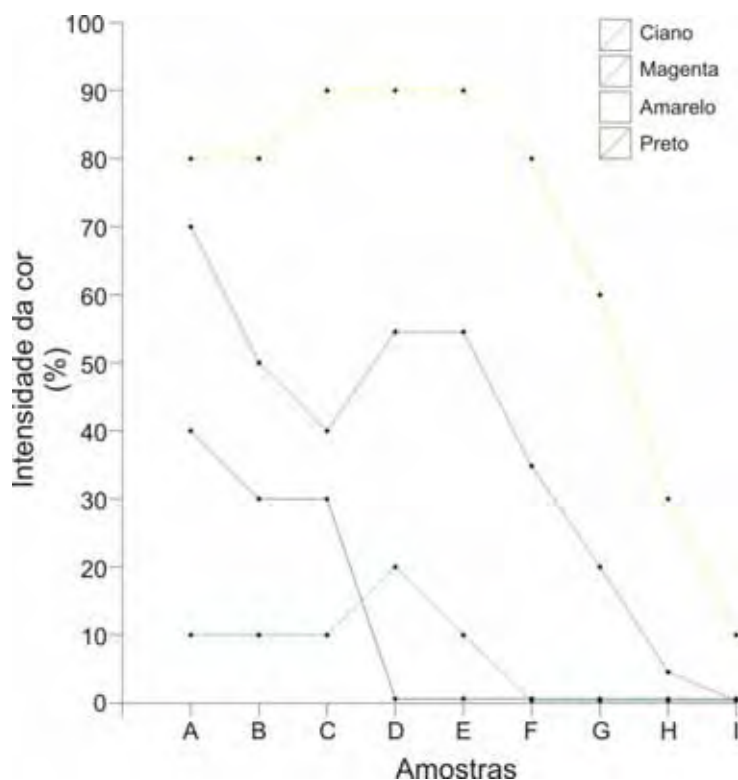


Figura 26 - Gráfico com a variação de cores da coluna 1, correspondente aos citrinos lapidados (derivados da queima de ametistas) de origem desconhecida.

Nota-se que as concentrações de C (ciano) e K (preto) nos citrinos naturais (Figura 24) são relativamente maiores do que nos citrinos lapidados. Enquanto que M e Y possuem comportamentos decrescentes para esses dois lotes.

### 6.6 Produtos Beneficiados

Os quartzos incolores ou amarronzados, devido à irradiação natural, após o tratamento (irradiação + aquecimento ou somente aquecimento) são lapidados, apresentando produtos finais mais atraentes e com maior valor no mercado. As fotos 17 a 22 (Anexo V) ilustram o mineral bruto e o mineral após a lapidação. Lembrando que os minerais lapidados aqui apresentados não são dos locais abordados neste trabalho, mas suas cores correspondem ao beneficiamento das amostras aqui tratadas.

## 7. CONCLUSÕES

Em resposta à irradiação todas as amostras escureceram devido à quantidade suficiente, principalmente, de alumínio na estrutura. A presença desse elemento associada ao H, Li ou Na pode ser identificada no espectro de absorção do infravermelho do quartzo, mas este método não foi empregado neste trabalho. Desta maneira sabe-se que as amostras estudadas possuem Al suficiente em sua estrutura por terem escurecido em resposta à irradiação, mas seus teores exatos são desconhecidos.

Analisando a classificação de cores dos citrinos brutos naturais de Sento Sé com os citrinos brutos e lapidados de origem desconhecida, pode-se perceber que a diferença um do outro está sutilmente na coloração. As cores dos citrinos naturais são compostas por teores maior de ciano e preto, e visualmente apresentam tons amarelados tendendo ao marrom, enquanto que os citrinos derivados da queima das ametistas possuem colorações amarronzadas tendendo ao laranja.

O tratamento (irradiação + aquecimento) dos quartzos de Corinto e Diamantina, ambos provenientes de veios e irradiados com uma dose de 100KGy, resultou em tonalidades amarronzadas numa temperatura entre 200°C a 260°C, mas sem muito valor para o mercado. Ao contrário, os quartzos de Sento Sé e Santana do Araguaia, provenientes de veio e pegmatito, respectivamente, resultaram em tonalidades amareladas e alaranjadas para as amostras de Sento Sé (irradiadas naturalmente) numa temperatura acima de 250°C, e tonalidades verde-amareladas para as amostras de Santana do Araguaia (irradiadas com 700KGy) a temperaturas acima de 270°C. Observou-se também que a dose teve influência na temperatura, pois as amostras irradiadas com doses altas (700KGy) precisaram de um tempo maior para clarear e atingir tonalidades satisfatórias. Enquanto que para as doses mais baixas (100KGy) não foi necessária temperatura maior que 265°C para que os cristais respondessem ao tratamento. Mas a relação direta da dose de irradiação com as cores produzidas nos quartzos ainda é pouco estudada.

Os produtos finais destas duas últimas localidades apresentaram os melhores resultados após o tratamento, originando cristais com cores mais atrativas e com maior transparência do que os quartzos das outras regiões, acarretando um acréscimo em seu valor no mercado. Acredita-se que estes resultados estão relacionados com a presença de Al em sua estrutura (o suficiente para o escurecimento após a irradiação) e, principalmente, a associação com íons alcalinos, no caso o Li, o qual é encontrado em abundância, na maioria das vezes, em alguns tipos de pegmatitos.

Nota-se que este elemento associado ao Al proporciona tonalidades amareladas e esverdeado, para estas regiões em questão, e isto é comprovado pelas amostras provenientes dos pegmatitos de Santana do Araguaia. Os citrinos de Sento Sé são de origem hidrotermal, mas seus produtos finais também apresentaram bons resultados, comprovando que próximo ao veio há rochas pegmatíticas que pode fornecer o Li durante sua cristalização. Os quartzos de Corinto e Diamantina, como são de origem hidrotermal, resultaram em colorações amarronzadas, provavelmente com pouco ou ausentes teores de Li em sua composição.

Como observado nos resultados obtidos, nem todos os quartzos provenientes destes locais apresentarão qualidade gemológica resultando em boas cores e transparência, pois os teores dos elementos que proporcionam essas condições no ambiente de formação são heterogêneos. Os quartzos “green gold” tratados por terceiros e os obtidos neste trabalho ilustram bem esta afirmação.

Deste modo não se pode afirmar com confiabilidade que determinadas amostras irão resultar em cores satisfatórias após o tratamento (seja ele irradiação + aquecimento ou somente irradiação). No entanto se os quartzos forem provenientes de pegmatitos ricos em Li ou mesmo de veios próximos a estas rochas, a probabilidade é maior de se atingir os resultados esperados.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, F.F.M. de – 1977 – O Cráton do São Francisco. *Rev. Brás. Geoc.*, 7(4):349-364.
- ALMEIDA, F.F.M. de; HASUI, Y.; BRITO NEVES, B.B., FUCK, R.A. – 1981 – Brazilian Structural Provinces; na introduction. *Earth Sci. Ver.*, 17: 1-29.
- ALMEIDA, F.F.M. de; HASUI, Y. – 1984 – O Pré-Cambriano do Brasil. São Paulo, Edgar Blücher. 378p.
- ALMEIDA-ABREU, P.A. (1993) – A evolução geodinâmica da Serra do Espinhaço Meridional, Minas Gerais, Brasil. Tese de Doutorado, Albert-Ludwigs-Universität, 150p., Freiburg (Inédita).
- AOKI, T. Changes in Optical Absorption of Natural Quartz Irradiated by  $\gamma$ -Rays and Its Isochronal Annealing. *Japanese Journal of Applied Physics*. Vol. 24, n° 5A, 2004, pp. 2553-2557.
- CASTAÑEDA. C.; ADDAD, J. E.; LICCARDO, A. Gemas de Minas Gerais. Sociedade Brasileira de Geologia – Núcleo Minas Gerais. Belo Horizonte, 2001.
- CHAVES, M.L.S.C. Geologia e Mineralogia do Diamante da Serra do Espinhaço em Minas Gerais. Tese de Doutorado – Universidade Estadual Paulista. Instituto de Geociências. São Paulo, 1997.
- CORREIA NEVES, J.M. Província Pegmatítica Oriental do Brasil. Principais Depósitos Minerais do Brasil – VolV – B, 1989.
- DANA. J.D. Manual de Mineralogia – Volume 2 – 1969.
- DEER, W.A., HOWIE, R.A., ZUSSMAN, J. Minerais constituintes das rochas – uma introdução, 1966.
- DOSSIN, I.A.; DOSSIN, T.M. & CHAVES, M.L.S.C. (1990) – Compartimentação estratigráfica do Supergrupo Espinhaço em Minas Gerais – os Grupos Diamantina e Conselheiro Mata. *Revistas Brasileira de Geociências*, 20:178-186.
- FAVACHO. M. Gemas Irradiadas. *Diamond News*, 2007. Ano 8, n°28: 21-28.
- FYFE, W.S. et alii. *Fluids in the earth's crust*. New York: Elsevier, 1978. 325p.
- GÜTTLER, R.A.S.; HENN, U. Colour-enhanced quartz and its identification: green, violet-blue and yellow-green quartz from Brazil. *Canadian Gemmologist*, 2009, 30(2).
- GUZZO, P.L. Caracterização de impurezas estruturais e de centros de defeitos relacionados ao Al e OH no quartzo natural. 116p. Dissertação – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1992.

- HELFENBERGER, A. F. M. Estudo da Interferência da Radiação Gamma na Cor das Ametistas de Montezuma, MG. Trabalho de formatura. Universidade de São Paulo, 2007.
- HENN, U. Colour-enhanced Quartzes and Their Identification – Yellow-green and Violet-Blue Quartzes from Brazil. German Gemmological Association. Idar-Oberstein.
- INDA, H.A.V. & BARBOSA, J.F. – 1978 – Texto explicativo para o mapa geológico do Estado da Bahia. Salvador. Secr. Minas e Energia, Coord. Prod. Min., 137p.
- IWASAKI, H.; IWASAKI, F.; OLIVEIRA, V.A.R.; HUMMEL, D.C.A.; PASQUALI, M.A.; GUZZO, P.L.; WATANABE, N.; SUZUKI, C.K. Impurity Contents Characterization of Brazilian Quartz Lascas. Japanese Journal of Applied Physics, v.30, n.7, p.1489 – 1495, 1991.
- IWASAKI, F.; IWASAKI, H. Impurity Species in Synthetic and Brazilian Natural Quartz. Japanese Journal of Applied Physics. Vol. 32, n° 2, 1993, pp. 893 – 901.
- JARDIM DE SÁ, E.F.; BARTELS, R.L.; BRITO NEVES, B.B. de; McREATH, I – 1976 – Geocronologia e o modelo tectono-magmático da Chapada Diamantina e Espinhaço Setentrional, Bahia. In: CONGR. BRAS. GEOL., 29, Ouro Preto, 1976. Anais... Ouro Preto, SBG, v.4, p.205-228.
- KARFUNKEL, B. & KARFUNKEL, J (1976) – Geologia da Serra do Espinhaço no norte de Minas Gerais (Itacambira-Botumirim). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 29, Ouro Preto, 1976. Anais... Ouro Preto, SBG, v2, p.169-178.
- KARFUNKEL, J., CHAVES, M.L.S.C., TUPINAMBÁ, M. Estruturação “em rosário” dos depósitos de quartzo hidrotermal do Morro do Juá (Gouveia, MG). REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto, 56(1): 15-20, jan. mar.2003.
- KAUNER, L.G. Serra do Espinhaço Meridional: Considerações sobre a estratigrafia e a análise da deformação das unidades Proterozóicas. Curso de Pós-graduação em Geociências – UNESP – Rio Claro – 1999.
- KINGERY, W.D. Introduction to Ceramics, New York: Wiley – Interscience, 2 ed., p. 84, 1976.
- KLEIN, C. Manual of Mineral Science, New York: John Wiley, 22 ed., p. 475 – 480, 2002.
- LAMEIRAS, F.S.; NUNES, E.H.M. Estimativa da dose do quartzo natural irradiado pela termoluminescência. REM: Esc. Minas, v.57, n.1, p.19-22, 2004.



- MONTEIRO, C. V. Caracterização das Ametistas Brasileiras em Face aos Efeitos da Radiação Gama e seu Tratamento Térmico. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual Paulista. Rio Claro, 2001.
- NASSAU, K. The physics and chemistry of color. New York: Jonh Wiley, 2001.
- NUNES, E. H. M. Investigação da Cor no Quartzo de São José da Safira (MG). Dissertação de Mestrado. Belo Horizonte, 2005.
- NUNES, E. H. M.; LAMEIRAS, F.S.; MELO, V.A.R.; LIZ, O.R. Identificação de quartzos incolores para joalheria. REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto, 59(1): 129-133, jan. mar. 2006.
- PASQUALI, M.A. Separação e caracterização de impurezas no quartzo natural – aplicação de métodos de lixiviação aquosa para extração de inclusões fluidas. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Campinas, 1992.
- PEDROSA-SOARES, A.C., NOCE, C.M., WIEDEMANN, C.M, PINTO, C.P.2001. The Araçuaí-West-Congo Orogen in Brazil: Na overview of a confined orogen formed during Gondwanaland assembly. Precambrian Research, 110: 307-323.
- PFLUG, R. – 1968 – Observações sobre a estratigrafia da Série Minas na região de Diamantina, MG. Rio de Janeiro, DNPM/DGM (Not. Prel. Est., 142).
- UHLEIN, A. et alii. Contribuição à geologia estrutural e tectônica das rochas arqueanas e proterozóicas da serra do Espinhaço Meridional. In: CONGR. BRAS. GEOL., 34, 1986. Goiânia. Anais... Goiânia: SBG, 1986, v.3, p.1191-1199.

# **A N E X O I**

**Classificação das Cores –  
Diamantina (MG)**

## ANEXO I – Classificação das Cores - Diamantina (MG)

Tabela 1 – Classificação das cores dos cristais de quartzo de Diamantina (MG) pelo Sistema CMYK à temperatura de 220°C.

<b>TEMPO (min)</b>	<b>Classificação (%)</b>
15	C-0 / M-20 / Y-20 / K-50
30	C-0 / M-20 / Y-20 / K-20
45	C-0 / M-30 / Y-55 / K-90
60	C-0 / M-30 / Y-35 / K-50
75	C-0 / M-20 / Y-25 / K-20

Tabela 2 – Classificação das cores dos cristais de quartzo de Diamantina (MG) pelo Sistema CMYK à temperatura de 260°C.

<b>TEMPO (min.)</b>	<b>Classificação (%)</b>
15	C-0 / M-10 / Y-25 / K-30
30	C-0 / M-20 / Y-30 / K-40
45	C-0 / M-10 / Y-25 / K-10
60	C-0 / M-0 / Y-20 / K-10

Tabela 3 – Classificação das cores dos cristais de quartzo de Diamantina (MG) (resultantes da fragmentação de um único cristal) pelo Sistema CMYK à temperatura de 260°C.

<b>TEMPO (min)</b>	<b>Classificação (%)</b>
15	C-0 / M-20 / Y-25 / K-30
30	C-0 / M-20 / Y-35 / K-30
45	C-0 / M-10 / Y-15 / K-20
60	C-0 / M-30 / Y-30 / K-50
75	C-0 / M-20 / Y-45 / K-40

## **A N E X O I I**

**Classificação das Cores –  
Santana do Araguaia (PA)**

## ANEXO II - Classificação das Cores – Santana do Araguaia (PA)

Tabela 1 – Classificação das cores dos cristais de quartzo de Santana do Araguaia (PA) pelo Sistema CMYK à temperatura de 250°C.

<b>TEMPO (min)</b>	<b>Classificação (%)</b>
15	C-0 / M-35 / Y-40 / K-80
30	C-0 / M-30 / Y-40 / K-100
45	C-0 / M-30 / Y-40 / K-90
60	C-0 / M-05 / Y-40 / K-100
75	C-0 / M-20 / Y-40 / K-90

Tabela 2 – Classificação das cores dos cristais de quartzo de Santana do Araguaia (PA) pelo Sistema CMYK à temperatura de 270°C.

<b>TEMPO (min)</b>	<b>Classificação (%)</b>
15	C-10 / M-0 / Y-50 / K-20
30	C-10 / M-0 / Y-75 / K-10
45	C-10 / M-0 / Y-60 / K-10
60	C-10 / M-0 / Y-65 / K-10

Tabela 3 – Classificação das cores dos cristais de quartzo de Santana do Araguaia (PA) pelo Sistema CMYK à temperatura de 320°C.

<b>TEMPO (min)</b>	<b>Classificação (%)</b>
15	C-10 / M-0 / Y-85 / K-10
30	C-10 / M-0 / Y-70 / K-10
45	C-10 / M-0 / Y-40 / K-10
60	C-10 / M-0 / Y-30 / K-10

Tabela 4 – Classificação das cores dos cristais de quartzo (“green gold”) provenientes de Santana do Araguaia (PA) pelo Sistema CMYK à temperatura de 250°C.

<b>Amostras</b>	<b>Classificação das Cores (%)</b>
<b>1</b>	C-0 / M-20 / Y-100 / K-60
<b>2</b>	C-0 / M-20 / Y-100 / K-40
<b>3</b>	C-0 / M-20 / Y-80 / K-40
<b>4</b>	C-0 / M-20 / Y-95 / K-30
<b>5</b>	C-0 / M-20 / Y-85 / K-30
<b>6</b>	C-25 / M-20 / Y-100 / K-0
<b>7</b>	C-15 / M-20 / Y-70 / K-0
<b>8</b>	C-30 / M-20 / Y-80 / K-0
<b>9</b>	C-25 / M-20 / Y-60 / K-0
<b>10</b>	C-25 / M-20 / Y-70 / K-0

# **A N E X O I I I**

**Classificação das Cores –  
Sento Sé (BA)**

### ANEXO III - Classificação das Cores – Sento Sé (BA)

Tabela 1 - Classificação das cores dos cristais de citrino natural provenientes de Sento Sé (BA) pelo Sistema CMYK.

	1				2				3				4			
	C	M	Y	K	C	M	Y	K	C	M	Y	K	C	M	Y	K
<b>A</b>	30	70	90	40	30	55	90	40	20	55	70	40	40	60	70	40
<b>B</b>	30	65	80	40	20	50	90	30	10	45	90	40	10	50	70	40
<b>C</b>	20	50	90	10	10	50	90	10	20	55	90	10	10	55	80	10
<b>D</b>	10	50	90	10	10	50	80	10	10	60	90	10	10	55	90	10
<b>E</b>	10	35	70	10	10	40	90	10	10	35	60	10	10	55	90	10
<b>F</b>	10	25	60	10	10	45	80	10	10	40	70	10	10	40	90	10
<b>G</b>	10	45	70	10	10	30	70	10	20	40	70	10	10	35	60	10
<b>H</b>	10	20	50	0	10	20	40	0	10	25	50	0	10	20	50	0
<b>I</b>	10	10	30	0	10	10	30	0	10	10	30	0	10	10	30	0

Tabela 2 - Classificação das cores dos cristais de citrino natural provenientes de Sento Sé (BA) pelo Sistema CMYK, antes de serem submetidas ao aquecimento.

<b>Amostras/ Classificação (%)</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>
<b>C</b>	0	0	20	0	18	32
<b>M</b>	30	42	40	40	36	0
<b>Y</b>	57	90	0	0	0	57
<b>K</b>	42	45	50	50	42	45



Tabela 3 - Classificação das cores dos cristais de citrino natural provenientes de Sento Sé (BA) pelo Sistema CMYK, após serem submetidas ao aquecimento.

<b>Amostras/ Classificação (%)</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>
<b>C</b>	0	30	0	0	0	0
<b>M</b>	40	60	40	30	40	30
<b>Y</b>	100	90	45	45	60	40
<b>K</b>	30	0	80	50	50	40

# **A N E X O I V**

**Classificação das Cores –  
Origem Desconhecida**

Anexo IV - Classificação das Cores - Origem Desconhecida

Tabela 1 - Classificação das cores dos citrinos brutos de origem desconhecida pelo Sistema Munsell.

	COLUNA 1		COLUNA 2		COLUNA 3	
	NOTAÇÃO	COR	NOTAÇÃO	COR	NOTAÇÃO	COR
<b>A</b>	(14) 3.75 YR/5/06	Brownish Orange (Cognac)	(13) 2.5 YR/3/10	Agate Henna	(13) 2.5 YR/4/06	Ocher
<b>B</b>	(13) 2.5 YR/5/05	Brownish Orange (Tawny)	(13) 2.5 YR/5/07	Brownish Orange (Maya ou Vigogne)	(13) 2.5 YR/5/06	Brownish Orange (Mango)
<b>C</b>	(15) 5 YR/6/06	Moderate Orange (Hazel Fauve)	(15) 5 YR/5/08	Deep Orange (Caramel Brown)	(17) 7.5 YR/5/09	Deep Orange Yellow (Yellow Ocher)
<b>D</b>	(17) 7.5 YR/6/07	Moderate Orange Yellow	(17) 7.5 YR/5/08	Deep Orange Yellow (Harvest)	(17) 7.5 YR/7/08	Strong Orange Yellow
<b>E</b>	(15) 5 YR/7/06	Moderate Orange	(15) 5 YR/6/08	Strong Orange (Saffron Yellow)	(15) 5 YR/6/07	Moderate Orange (Peruvian Brown)
<b>F</b>	(17) 7.5 YR/7/06	Moderate Orange Yellow (Kuchiba)	(17) 7.5 YR/6/08	Strong Orange Yellow	(15) 5 YR/6/06	Moderate Orange (Hazel/Fauve)
<b>G</b>	(17) 7.5 YR/7/05	Moderate Orange Yellow (Kareha-iro)	(17) 7.5 YR/8/05	Brilliant Orange Yellow (Stainwood)	(17) 7.5 YR/6/05	Moderate Orange Yellow
<b>H</b>	(17) 7.5 YR/7/04	Light Yellowish Brown (Mustard)	(17) 7.5 YR/7/03	Light Yellowish Brown	(15) 5 YR/7/04	Light Brown (Golden Buff)
<b>I</b>	(17) 7.5 YR/8/03	Pale Orange Yellow (Jasmine)	(17) 7.5 YR/7/02	Brownish Pink	(17) 7.5 YR/7/03	Light Yellowish Brown

Tabela 2 - Classificação das cores dos cristais de citrino lapidados de origem desconhecida pelo Sistema CMYK.

	<b>1</b>				<b>2</b>				<b>3</b>				<b>4</b>			
	C	M	Y	K	C	M	Y	K	C	M	Y	K	C	M	Y	K
<b>A</b>	10	70	80	40	10	70	90	40	10	65	80	40	10	60	90	40
<b>B</b>	10	50	80	30	10	55	90	30	10	50	90	30	10	55	100	30
<b>C</b>	10	40	90	30	10	40	100	30	10	30	80	30	10	35	100	30
<b>D</b>	20	55	90	0	20	55	80	0	20	55	70	0	20	55	90	0
<b>E</b>	10	55	90	0	10	50	100	0	10	45	80	0	10	45	80	0
<b>F</b>	0	35	80	0	0	30	70	0	0	30	80	0	0	40	100	0
<b>G</b>	0	20	60	0	0	20	60	0	0	15	60	0	0	25	70	0
<b>H</b>	0	5	30	0	0	0	25	0	0	0	30	0	0	0	35	0
<b>I</b>	0	0	10	0	0	0	10	0	0	0	15	0	0	0	5	0

# **A N E X O V**

## **Documentação Fotográfica**

## ANEXO V - DOCUMENTAÇÃO FOTOGRÁFICA

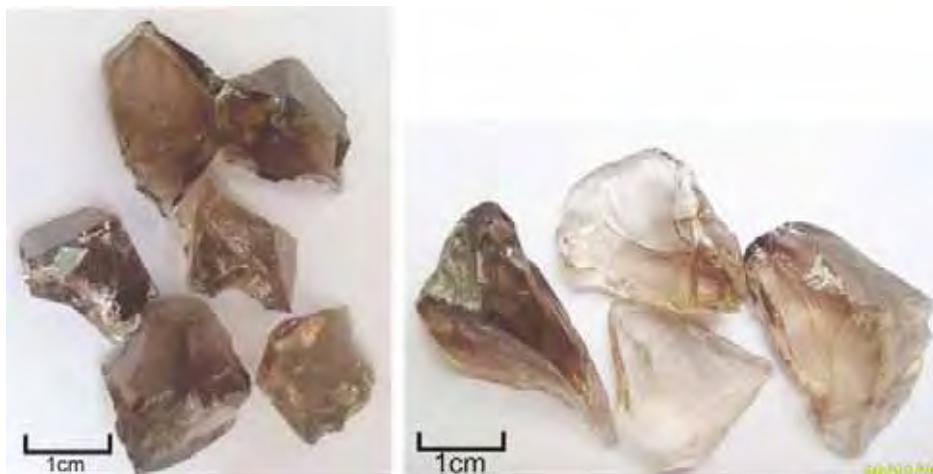


Foto 1 – Amostras provenientes de Diamantina (lote DI1) após aquecimento constante à 220°C, durante 15 minutos (esquerda) e 30 minutos (direita).

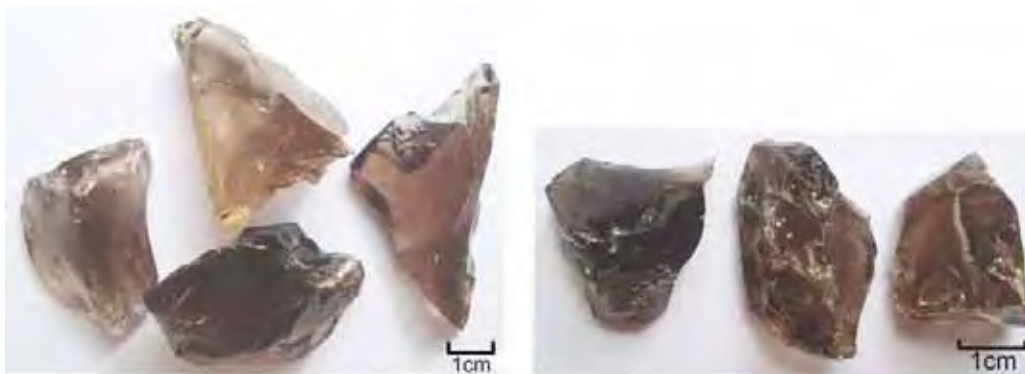


Foto 2 - Amostras provenientes de Diamantina (lote DI1) após aquecimento constante à 220°C, durante 45 minutos (esquerda) e 60 minutos (direita).



Foto 3 - Amostras provenientes de Diamantina (lote DI1) após aquecimento constante à 220°C durante 75 minutos.

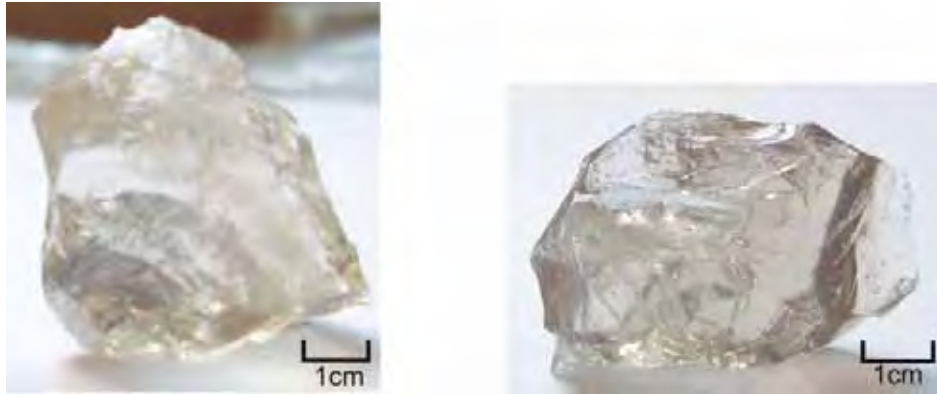


Foto 4 - Amostras provenientes de Diamantina (lote DI2) após aquecimento constante à 260°C, durante 15 minutos (esquerda) e 30 minutos (direita).

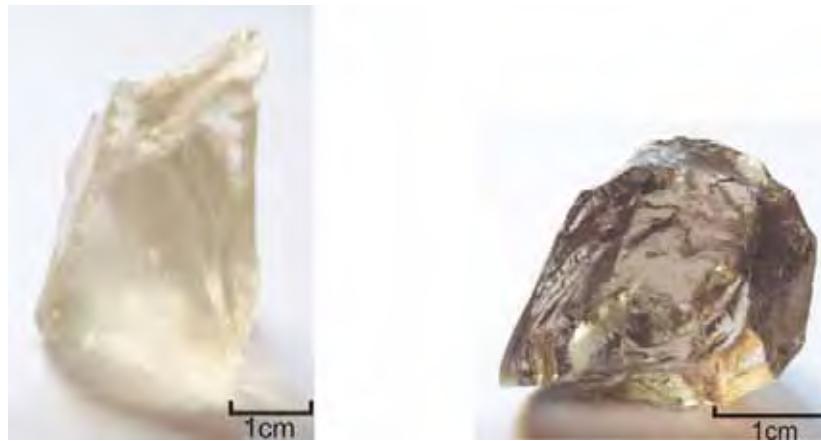


Foto 5 - Amostras provenientes de Diamantina (lote DI2) após aquecimento constante à 260°C, durante 45 minutos (esquerda) e 60 minutos (direita).



Foto 6 - Amostras provenientes de Diamantina (lote DI3) após aquecimento constante à 260°C, durante 15 minutos (esquerda) e 30 minutos (direita).



Foto 7 - Amostras provenientes de Diamantina (lote DI3) após aquecimento constante à 260°C, durante 45 minutos (esquerda) e 60 minutos (direita).

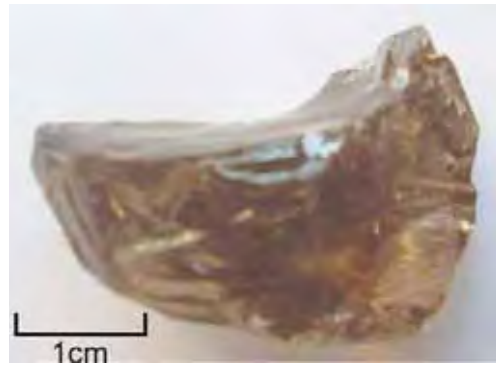


Foto 8 - Amostras provenientes de Diamantina (lote DI3) após aquecimento constante à 260°C, durante 75 minutos.

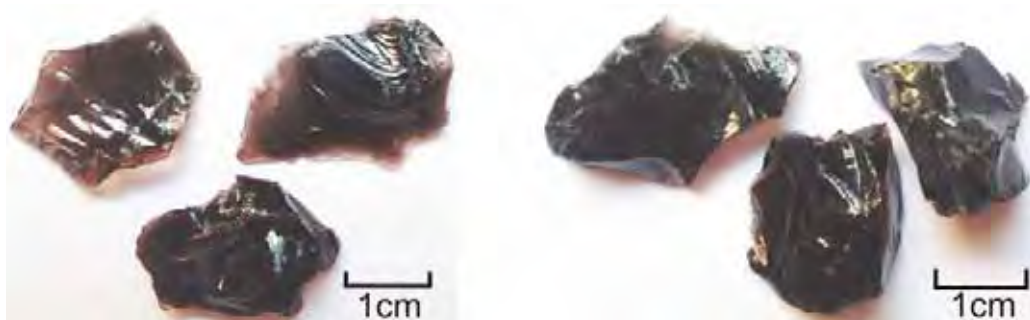


Foto 9 - Amostras provenientes de Santana do Araguaia (lote SA1) após aquecimento constante à 250°C, durante 15 minutos (esquerda) e 30 minutos (direita).





Foto 10 - Amostras provenientes de Santana do Araguaia (lote SA1) após aquecimento constante à 250°C, durante 45 minutos (esquerda) e 60 minutos (direita).



Foto 11 - Amostras provenientes de Santana do Araguaia (lote SA1) após aquecimento constante à 250°C, durante 75 minutos.

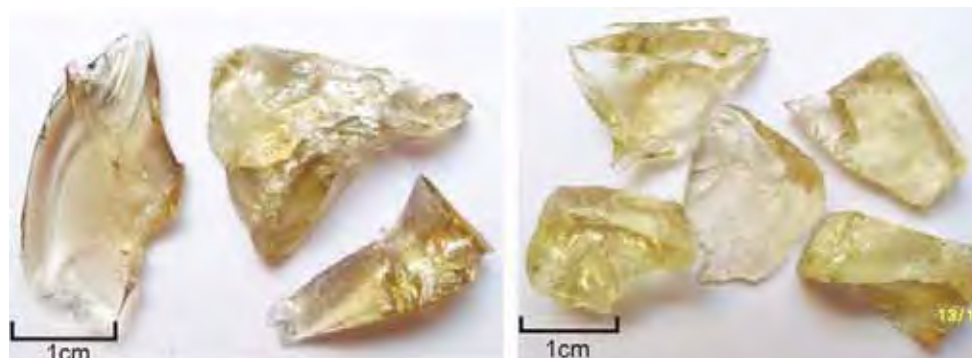


Foto 12 - Amostras provenientes de Santana do Araguaia (lote SA2) após aquecimento constante à 270°C, durante 15 minutos (esquerda) e 30 minutos (direita).



Foto 13 - Amostras provenientes de Santana do Araguaia (lote SA2) após aquecimento constante à 270°C, durante 45 minutos.



Foto 14 - Amostras provenientes de Santana do Araguaia (lote SA2) após aquecimento constante à 270°C, durante 60 minutos.

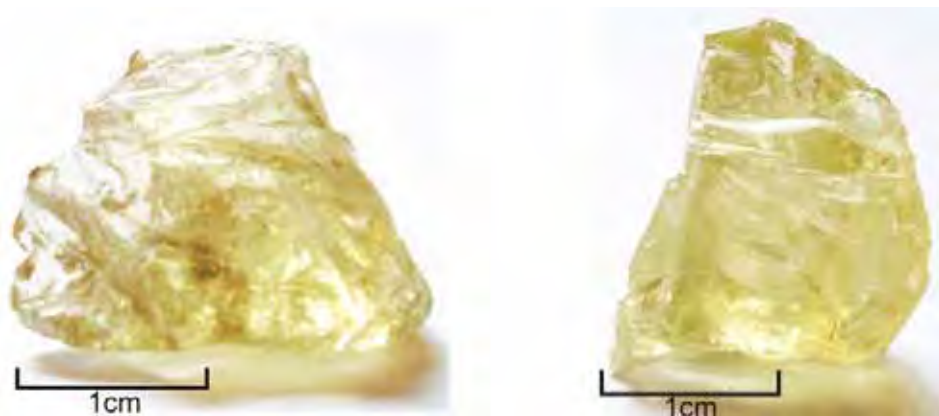


Foto 15 - Amostras provenientes de Santana do Araguaia (lote SA3) após aquecimento constante à 320°C, durante 15 minutos (esquerda) e 30 minutos (direita).

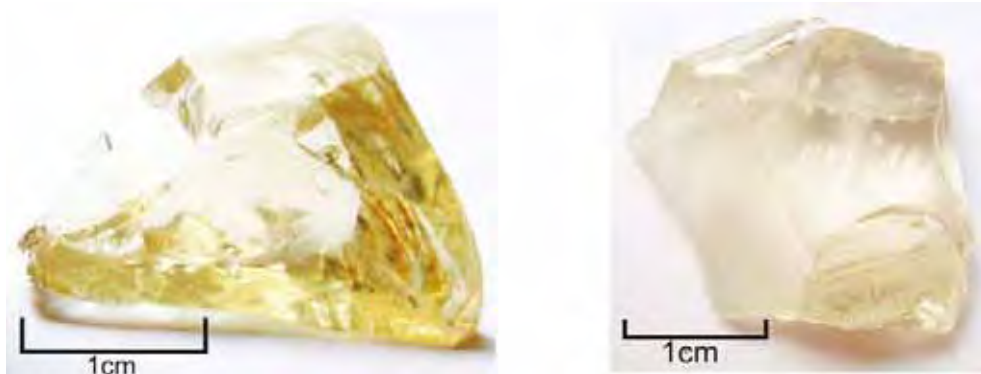


Foto 16- Amostras provenientes de Santana do Araguaia (lote SA3) após aquecimento constante à 320°C, durante 45 minutos (esquerda) e 60 minutos (direita).



Foto 17 – Quartzo tratado com coloração resultante marrom alaranjada – “Citrino”



Foto 18 – Quartzo tratado com coloração resultante marrom - “Smoky Quartz”.



Foto 19 – Quartzo tratado com coloração resultante amarelo esverdeado - “Green Gold”.



Foto 20 – Cores resultantes do tratamento de quartzo incolor (Citrino, Smoky Quartz e Green Gold, respectivamente).



Foto 21 – Seqüência do tratamento (irradiação + aquecimento) do quartzo incolor até a sua lapidação.

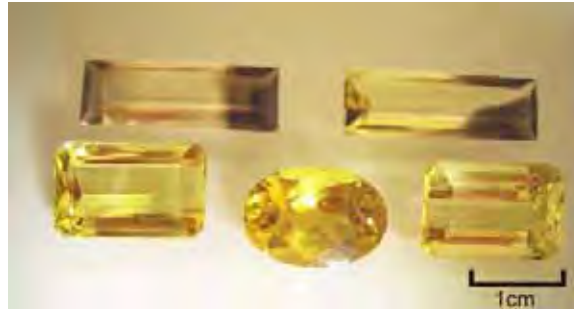


Foto 22 – Citrinos lapidados com destaque para as porções mais escuras: provavelmente devido aos diferentes teores do alumínio.