

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Geologia

**APLICAÇÃO DE MÉTODOS NÃO DESTRUTIVOS PARA A CARACTERIZAÇÃO  
DO TOPÁZIO IMPERIAL DA REGIÃO DE OURO PRETO, MINAS GERAIS**

Jheneffer Vitória Gomes Jacinto

Prof. Dr. Didier Gastmans (orientador)

Prof(a). Dr(a). Cassandra Terra Barbosa (coorientadora)

Rio Claro (SP)

2024

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
Câmpus de Rio Claro

Jheneffer Vitória Gomes Jacinto

**APLICAÇÃO DE MÉTODOS NÃO DESTRUTIVOS PARA A  
CARACTERIZAÇÃO DO TOPÁZIO IMPERIAL DA REGIÃO DE  
OURO PRETO, MINAS GERAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

Rio Claro - SP  
2024

J12a

Jacinto, Jheneffer Vitória Gomes

Aplicação de métodos não destrutivos para a caracterização do Topázio Imperial da região de Ouro Preto, Minas Gerais / Jheneffer Vitória Gomes  
Jacinto. -- Rio Claro, 2024

71 f. : il., tabs., fotos, mapas

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Geologia) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro

Orientador: Didier Gastmans

Coorientadora: Cassandra Terra Barbosa

1. Geologia. 2. Gemas (Mineralogia). 3. Espectroscopia Raman. 4. Catodoluminescência. 5. Geociências. I. Título.

Jheneffer Vitória Gomes Jacinto

APLICAÇÃO DE MÉTODOS NÃO DESTRUTIVOS PARA  
A CARACTERIZAÇÃO DO TOPÁZIO IMPERIAL DA  
REGIÃO DE OURO PRETO, MINAS GERAIS

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Instituto de Geociências  
e Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro,  
da Universidade Estadual Paulista Júlio de  
Mesquita Filho, para obtenção do grau de  
Bacharel em Geologia.

Comissão Examinadora

Didier Gastmans (orientador)

Daniel Françaço de Godoy

Nayara de Macedo dos Santos

Rio Claro, 27 de novembro de 2024.

Assinatura do(a) aluno(a)

assinatura do(a) orientador(a)

*Dedico esse TCC à minha avó Marta que não está mais entre nós, mas que sempre sonhou em me ver fazendo uma boa faculdade, sempre se orgulhou de todas as minhas conquistas e que eu tenho certeza que segue me guiando até hoje. Também dedico esse TCC aos meus irmãos e aos meus sobrinhos, espero que eles também corram atrás dos seus sonhos, que façam uma boa faculdade e que tenham uma boa vida.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP pelo apoio financeiro durante toda a graduação.

Agradeço a uma pessoa que foi crucial para o desenvolvimento desse trabalho e também para o meu desenvolvimento pessoal fazendo toda a diferença na minha vida, meu orientador, Prof. Dr. Didier Gastmans.

Agradeço ao Prof. Dr. Daniel Françoso de Godoy por todo o suporte com as análises de Catodoluminescência, e também por ter aceitado fazer parte da minha banca.

Agradeço ao Sérgio Luis Scarpari e à Silvia Helena Santagneli, docentes do Instituto de Química de Araraquara, pela ajuda com os espectros Raman.

Agradeço à minha coorientadora por ter me cedido amostras brutas de Topázio Imperial que foram essenciais para as análises e o desenvolvimento do trabalho, além da ajuda com a bibliografia.

Agradeço à ME Nayara de Macedo dos Santos por ter aceitado fazer parte da minha banca e por ter me ajudado em momentos de desespero. Agradeço aos docentes e, principalmente, à Prof.(a) Dr.(a) Rosemarie Rohn por contribuir com palavras de apoio e incentivo.

Agradeço às minhas colegas de casa, Maria Fernanda e Estela, por me apoiarem e me darem força desde o início, aos meus amigos de curso Emily, Eduardo, Carol, Gabriel, Lívia e todos que me aturaram em cada surto e mesmo assim confiaram em mim e ficaram comigo até o fim.

Agradeço à minha família por, mesmo de longe, sempre me aconselharem e me ajudarem a seguir em frente com muita força e determinação.

Agradeço aos meus professores do ensino médio, Prof. João Elso Brito e Prof.(a) Eliani Martins, por serem minha base e meus pilares no início do curso durante a pandemia, sempre me oferecendo toda ajuda possível e palavras de apoio que me fizeram chegar até aqui.

E, por fim, agradeço a mim mesma por ter arrumado forças e seguido em frente, sempre me superando e perseguindo meus sonhos e objetivos. Hoje, carrego histórias que nunca imaginei viver e espero repassar por todas as minhas futuras gerações.

## RESUMO

O Brasil é um importante produtor de minerais gemológicos, com destaque para a diversidade de topázios imperiais encontrados atualmente no Quadrilátero Ferrífero, na região de Ouro Preto (MG), associados a mármores do Supergrupo Minas. Essa gema, utilizada principalmente no ramo da joalheria, apresenta alto valor agregado dependendo da qualidade do cristal, tornando-se alvo de contrabandos e Comércio ilegal. A origem e a composição dessas gemas foram pouco estudadas, o que dificulta a identificação de diferenças mineralógicas e químicas entre as ocorrências, além da identificação da sua proveniência e de seu local de origem. Com base nessas premissas, o estudo visa caracterizar cristais de três locais diferentes em Ouro Preto, usando métodos não destrutivos, a Catodoluminescência (CL) e Espectroscopia Raman, para investigar traços químicos, padrões de crescimento, presença de impurezas e buscar definir sua proveniência. A Catodoluminescência (CL) revelou variações químicas relacionadas à diminuição de impurezas devido a recristalização associada a eventos tectonotermiais ocorridos durante a Orogenia Brasileira (520-485 Ma). Já os espectros Raman se mostraram inconclusivos, uma vez que não foi possível constituir base para comparação em função da diferença de *laser* utilizado na literatura e no presente estudo. Em função dos resultados obtidos, se recomenda uma nova análise dos cristais, a partir da utilização de outros métodos como o LA-ICP-MS, para a melhor quantificação das impurezas, e novas análises Raman com os *lasers* de 532 e 780 nm, com maiores potências, sendo mais indicado para esse tipo de material e sofrendo menos interferência da luminescência.

**PALAVRAS-CHAVE:** Mineralogia; Topázio Imperial; Ouro Preto; Catodoluminescência; Espectroscopia Raman; Gema.

## **ABSTRACT**

Brazil is an important producer of gemological minerals, with emphasis on the diversity of imperial topazes currently found in the Iron Quadrangle, in the region of Ouro Preto (MG), associated with marbles from the Minas Supergroup. This gemstone, used mainly in the jewelry business, has high added value depending on the quality of the crystal, becoming a target for smuggling and illegal trade. The origin and composition of these gemstones have been little studied, which makes it difficult to identify mineralogical and chemical differences between the occurrences, in addition to the identification of their provenance and place of origin. Based on these premises, the study aims to characterize crystals from three different sites in Ouro Preto, using non-destructive methods, Cathodoluminescence (CL) and Raman Spectroscopy, to investigate chemical traces, growth patterns, presence of impurities and seek to define their provenance. Cathodoluminescence (CL) revealed chemical variations related to the decrease of impurities due to recrystallization associated with tectonothermal events that occurred during the Brasiliana Orogeny (520-485 Ma). On the other hand, the Raman spectra proved to be inconclusive, since it was not possible to constitute a basis for comparison due to the difference in the laser used in the literature and in the present study. Based on the results obtained, a new analysis of the crystals is recommended, using other methods such as LA-ICP-MS, for a better quantification of impurities, and new Raman analyses with 532 and 780 nm lasers, with higher powers, being more suitable for this type of material and suffering less interference from luminescence.

**KEYWORDS:** Mineralogy; Imperial Topaz; Ouro Preto; Cathodoluminescence; Raman spectroscopy; Gems.

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Mapa de localização da área de estudos.....	18
<b>Figura 2</b> - Mapa Geológico do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais – Brasil (2019). Fonte: Base de dados Qfe 2050 – Centro de Estudos Avançados.....	22
<b>Figura 3</b> - Principais ocorrências de topázio imperial no QF (adaptado de Morteani <i>et al.</i> 2002). Os distritos de Rodrigo Silva (RS), Antônio Pereira (AP) e a cidade de Ouro Preto (OP) encontram-se destacadas indicando a proveniência das amostras que foram investigadas.....	24
<b>Figura 4</b> - Estrutura cristalina do topázio. Fonte: Retirado de Araújo (2018) adaptado de Alberico et al. 2003.....	29
<b>Figura 5</b> - Topázio Imperial amarelo e amarelo alaranjado de Ouro Preto-MG – MM Gerdau. Fonte: Tirada pela autora.....	29
<b>Figura 6</b> - Topázio Imperial rosa e roxo de Ouro Preto-MG – MM Gerdau. Fonte: Tirada pela autora.....	29
<b>Figura 7</b> - <i>Mounts</i> compostos por grãos de Topázio Imperial. A) Topázio Imperial do distrito Rodrigo Silva (RS); B) Topázio Imperial do distrito Antônio Pereira (AP); C) Topázio Imperial de origem aluvionar desconhecida (OP). Imagens tratadas obtidas em <i>scanner</i> de alta resolução. Fonte: Tirada pela autora.....	36
<b>Figura 8</b> - Microsonda Eletrônica da marca JEOL modelo JXA-8230 superprobe equipada com detectores de CL pancromáticos. Fonte: Tirada pela autora.....	37
<b>Figura 9</b> - Micro Raman - Espectrômetro Raman modelo Lab RAM HR da Horiba Jobin. Retirado de LACAQUE, Instituto de Química UNESP – Campus de Araraquara. Fonte: Tirada pela autora.....	38
<b>Figura 10</b> - A) Topázio Imperial do distrito Rodrigo Silva; B) Topázio Imperial do distrito Antônio Pereira. Imagens tratadas obtidas em <i>scanner</i> de alta resolução. Fonte: Tirada pela autora.....	41
<b>Figura 11</b> - Mapas de intensidade de catodoluminescência da amostra AP de Topázio Imperial. A) Zonação química gerada pelo mapa de intensidade CL; B) Leve zonação com bordas empobrecidas em Cr em relação ao núcleo. O traço representa o limite entre a resina (azul) e o cristal. Fonte: Elaborado pela autora.....	46

<b>Figura 12</b> - Mapas de intensidade de catodoluminescência da amostra RS de Topázio Imperial. A) Zonação química gerada pelo mapa de intensidade; B) Leve zonação com bordas empobrecidas em Cr em relação ao núcleo. O traço representa o limite entre a resina (azul) e o cristal. Fonte: Elaborado pela autora.....	46
<b>Figura 13</b> - Mapas de intensidade de catodoluminescência da amostra OP de Topázio Imperial. A) Zonação química gerada pelo mapa de intensidade; B) Leve zonação com bordas empobrecidas em Cr em relação ao núcleo. O traço representa o limite entre a resina (azul) e o cristal. Fonte: Elaborado pela autora.....	47
<b>Figura 14</b> - Comparação entre um dos espectros Raman da amostra AP1 com o espectro da resina, variando entre 50-4000 $\text{cm}^{-1}$ . Fonte: Elaborado pela autora.....	49
<b>Figura 15</b> - Espectro Raman da amostra AP1 de topázio imperial, variando entre 50-4000 $\text{cm}^{-1}$ . Este espectro foi adquirido em uma seção paralela ao eixo c. Não foi possível atribuir os picos a parâmetros vibracionais da estrutura do cristal. Fonte: Elaborado pela autora.....	50
<b>Figura 16</b> - Espectro Raman da amostra AP2 de topázio imperial, variando entre 50-4000 $\text{cm}^{-1}$ . Este espectro foi adquirido em uma seção paralela ao eixo c. Não foi possível atribuir os picos a parâmetros vibracionais da estrutura do cristal. Fonte: Elaborado pela autora.....	51
<b>Figura 17</b> - Espectro Raman da amostra AP3 de topázio imperial, variando entre 50-4000 $\text{cm}^{-1}$ . Este espectro foi adquirido em uma seção paralela ao eixo c. Não foi possível atribuir os picos a parâmetros vibracionais da estrutura do cristal. Fonte: Elaborado pela autora.....	52
<b>Figura 18</b> - Espectro Raman da amostra OP1 de topázio imperial, variando entre 50-4000 $\text{cm}^{-1}$ . Este espectro foi adquirido em uma seção paralela ao eixo c. Não foi possível atribuir os picos a parâmetros vibracionais da estrutura do cristal. Fonte: Elaborado pela autora.....	53
<b>Figura 19</b> - Espectro Raman da amostra OP2 de topázio imperial, variando entre 50-4000 $\text{cm}^{-1}$ . Este espectro foi adquirido em uma seção paralela ao eixo c. Não foi possível atribuir os picos a parâmetros vibracionais da estrutura do cristal. Fonte: Elaborado pela autora.....	54

<b>Figura 20</b> - Espectro Raman da amostra OP3 de topázio imperial, variando entre 50-4000 $\text{cm}^{-1}$ . Este espectro foi adquirido em uma seção paralela ao eixo c. Não foi possível atribuir os picos a parâmetros vibracionais da estrutura do cristal. Fonte: Elaborado pela autora.....	55
<b>Figura 21</b> - Espectro Raman da amostra RS1 de topázio imperial com um hole de 400 e, variando entre 50-4000 $\text{cm}^{-1}$ . Este espectro foi adquirido em uma seção paralela ao eixo c. Não foi possível atribuir os picos a parâmetros vibracionais da estrutura do cristal. Fonte: Elaborado pela autora.....	56
<b>Figura 22</b> - Espectro Raman da amostra RS2 de topázio imperial, variando entre 50-4000 $\text{cm}^{-1}$ . Este espectro foi adquirido em uma seção paralela ao eixo c. Não foi possível atribuir os picos a parâmetros vibracionais da estrutura do cristal. Fonte: Elaborado pela autora.....	57
<b>Figura 23</b> - Todos os espectros Raman das amostras de Topázio Imperial. Espectros adquiridos em uma seção paralela ao eixo com picos principais concentrados entre 1080 e 1170 $\text{cm}^{-1}$ . Fonte: Elaborado pela autora.....	58
<b>Figura 24</b> - Todos os espectros Raman das amostras de Topázio Imperial com foco nos picos secundários de 800 a 1100 $\text{cm}^{-1}$ . Fonte: Elaborado pela autora.....	59
<b>Figura 25</b> - Todos os espectros Raman das amostras de Topázio Imperial com foco nos picos secundários de 1200 a 1800 $\text{cm}^{-1}$ . Fonte: Elaborado pela autora.....	60
<b>Figura 26</b> - Espectro Raman representativo de todos os cristais de topázio imperial, variando entre 40-1600 nm. Esse espectro foi adquirido em uma seção perpendicular ao eixo c. As atribuições de pico: 'a' deformação simétrica do anel Si-O; 'b' modos vibracionais de $[\text{SiO}_4]$ tetraedros; 'c' modos de alongamento de $[\text{AlO}_6]$ octaedros; modos de alongamento 'd' de Al-F; 'e' grupos OH de flexão no plano; Picos não atribuídos 'u'. Fonte: Gauzzi et al (2018).....	61
<b>Figura 27</b> - Espectro Raman representativo dos cristais de Topázio Imperial de Antônio Pereira – Ouro Preto (MG) adquiridos com dois <i>lasers</i> diferentes, 532 e 780 nm. Fonte: RRUFF PROJECT, Mineralogical database.....	62

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Principais características cristalográficas do Topázio. Fonte: Compilado por Araújo (2018).....	25
<b>Tabela 2</b> - Principais características mineralógicas do Topázio Fonte: Compilado por Araújo (2018).....	26
<b>Tabela 3</b> - Análises cristal químicas de Topázio Imperial amarelo AP da região de Ouro Preto.....	43
<b>Tabela 4</b> - Análises cristal químicas de Topázio Imperial amarelo-alaranjado RS da região de Ouro Preto.....	44
<b>Tabela 5</b> - Análises cristal químicas de Topázio Imperial amarelo-alaranjado OP da região de Ouro Preto.....	45

## SUMÁRIO

I.	INTRODUÇÃO .....	11
II.	OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA.....	15
II.I	Objetivo Geral .....	15
II.II	Objetivo Específico.....	15
II.III.	Justificativa .....	15
III.	LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO .....	17
IV.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
IV.I	Contexto Regional do Quadrilátero Ferrífero .....	19
IV.II.	O Topázio .....	24
IV.III.	Métodos Não Destrutivos .....	29
IV.III.I.	Catodoluminescência.....	30
IV.III.II.	Espectroscopia Raman.....	31
V.	MATERIAIS E MÉTODOS .....	35
V.I.	Amostras.....	35
V.II.	Catodoluminescência .....	37
V.III.	Espectroscopia Raman.....	38
VI.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	40
VI.I	Caracterização mineralógica e cristalográfica .....	40
VI.II.	Catodoluminescência .....	41
VI.III.	Espectroscopia Raman.....	47
VII.	CONCLUSÃO .....	63
VIII.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65

## I. INTRODUÇÃO

O termo gema, derivado do latim “*gemma*”, corresponde a toda substância natural ou sintética, lapidada, rara e que por suas propriedades de transparência, cor, brilho, dureza e efeitos ópticos especiais, tais como chatoyance, asterismo, labradorescência e aventurinização, podem ser utilizadas para fins de adorno pessoal e objetos de arte (NADUR, 2009).

O Brasil se destaca como um dos nove maiores produtores de gemas naturais do mundo, designado como Província Gemológica. Possui jazidas primárias em pegmatitos e depósitos hidrotermais, onde se encontram as gemas coradas e em depósitos secundários, os aluviões, solos residuais e coluvionares onde se encontram diamantes (NADUR, 2009). O estado de Minas Gerais está inserido nesse contexto, possuindo diversas descobertas desde o período colonial de ouro e gemas em quantidades substanciais, que fazem do estado um dos principais produtores de minerais-gemas do país (SEDE-MG, 2020).

Ocorrências de Topázio Imperial foram inicialmente descobertas por volta de 1772, no Morro de Saramenha, atual bairro de Ouro Preto, Minas Gerais. Essa descoberta, foi responsável pela queda do imposto cobrado sobre o ouro, designado de "quinto", representava 20% sobre o metal garimpado que, neste período já estava quase exaurido nos aluviões, e sua extração a partir da rocha primária era consideravelmente difícil (GANDINI, 1994; MERCEDES-BENZ, 1987).

Segundo Gandini (1994), as ocorrências primárias de Topázio Imperial da região de Ouro Preto estão associadas a rochas carbonáticas do Supergrupo Minas, inseridas no arcabouço geológico do Quadrilátero Ferrífero. Os principais litotipos são compostos por filitos carbonáticos que transicionam para mármore impuros, tanto lateralmente quanto verticalmente. As mineralizações de Topázio Imperial ocorrem em veios centimétricos e descontínuos nessas rochas, associadas a uma zona de falhas normais em bloco, resultante de um processo de distensão, com direção predominante N60°W, possivelmente, reativadas durante um evento tectônico no final do Cretáceo ou início do Cenozóico, dando origem a vários focos de vulcanismo, que produziram soluções saturadas em Si (GANDINI, 1994).

Dados de microtermometria adquiridos por Gandini (1994) indicam que o Topázio Imperial da região de Ouro Preto apresenta gênese relacionada a processos hidrotermais caracterizados por um ambiente de pouca profundidade com temperaturas de homogeneização por volta de 300° C. As rochas metamórficas encaixantes e os veios mineralizados dessa região encontram-se intensamente intemperizados, sendo o Topázio Imperial encontrado em massas de caulim e nos produtos de decomposição de níveis carbonáticos, apresentando uma grande vantagem em relação a outros países pela facilidade de extração, o que aumenta a rentabilidade desse empreendimento.

De acordo com Precisvalle *et al* (2021), o topázio é um dos principais silicatos portadores de flúor que ocorre como um mineral acessório em rochas silicáticas ricas em flúor associadas a eventos pneumatolíticos/hidrotermais em rochas de ultra alta pressão. Sua estrutura consiste em grupos [SiO<sub>4</sub>] ligados a cadeias octaédricas de Al[O,(F, OH)] em um arranjo em zigue-zague paralelo ao eixo c. Quatro dos seis ânions que circundam o íon Al pertencem a tetraedros [SiO<sub>4</sub>]; e dois formam grupos F ou OH, cristalizando normalmente no grupo espacial Pbnm ortorrômbico. Os Topázios podem apresentar em sua estrutura uma série de elementos traços Ag, As, B, Ba, Be, Bi, Br, Ca, Cd, Cl, Co, Cu, Cr, Cs, Fe, Ga, Ge, Hf, I, In, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Rb, Re, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Ti, V, Y, Zn, W, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Yb e P, estando presente nos Topázios Imperiais principalmente o Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Ga, Ge e P (MAGALHÃES, 1989; GANDINI, 1994; GAUZZI *et al*, 2018). Todos, ou a grande maioria, são responsáveis pelas cores, pela luminescência e pela presença de defeitos na estrutura cristalina, que podem ser detectados por métodos como a Catodoluminescência e a Espectroscopia Raman, sendo considerados *fingerprints* característicos dessas gemas, estabelecendo uma relação entre gênese e ambiente geológico de origem, tornando possível o rastreamento dessa gema.

Na gemologia, uma das questões mais importantes envolvem a classificação de uma gema em termos de espécie mineral, pureza, procedência e identificação de tratamentos de aprimoramento, e é de grande importância que as análises possam ser de forma não destrutiva e não invasiva, principalmente devido ao valor agregado desses materiais, que muitas vezes podem estar montados em artefatos históricos e arqueológicos preservados em museus (BERSANI & LOTTICI, 2010).

Sabe-se que o Topázio Imperial é precioso e cobiçado devido à sua beleza, recebendo um alto valor agregado e abrindo espaço para interesses diversos e comercializações irregulares, mostrando a importância das questões que envolvem a caracterização e o rastreamento do local de origem na gemologia, tornando-se necessário a contribuição com estudos visando a associação das características dessa gema com o seu local de origem em uma tentativa de estabelecer sua procedência, correlacionando com o ambiente geológico onde ela está inserida.

Sob estas premissas, o presente estudo visa à caracterização de cristais de Topázio Imperial provenientes de três localidades diferentes, a saber: as minas Antônio Pereira e Rodrigo Silva, todas situadas no distrito de Ouro Preto, bem como um cristal aluvionar de origem desconhecida, utilizando técnicas não destrutivas, Catodoluminescência (CL) e a Espectroscopia Raman, com o objetivo de reunir evidências morfológicas, padrões de crescimento e traços químicos que permitam definir, a partir desta caracterização, sua proveniência e, assim, compreender melhor os parâmetros geológicos atuantes nas diferentes localidades, buscando reconhecer elementos que permitam rastrear essas gemas.

A Catodoluminescência (CL) vem sendo muito utilizada por ser uma técnica não destrutiva baseada na emissão de luz por materiais, como gemas e minerais, quando expostos a um feixe de elétrons. Essa técnica fornece informações sobre a composição, estrutura cristalina, história de crescimento e defeitos das gemas (HINRICHS & PORCHER, 2014), podendo ser utilizada para a determinação da autenticidade e origem das gemas, identificação de tratamentos e compreensão dos processos geológicos relacionados a sua formação (BERSANI & LOTTICI, 2010). A Espectroscopia Raman também é uma técnica baseada na interação da luz com o material, onde um feixe de *laser* é direcionado para a gema, e os fótons de luz interagem com as moléculas do material gerando um sinal que é captado pelo equipamento na forma de espectros vibracionais. Essa técnica é utilizada para identificar materiais e investigar suas propriedades químicas e cristalográficas, sendo amplamente utilizada pela sua precisão, curto tempo de aquisição e por não ser um método destrutivo (SMITH & DENT, 2004).

Neste trabalho, são utilizadas técnicas não destrutivas devido a necessidade do uso de novas metodologias que sejam não invasivas com o intuito de preservar o material que está sendo analisado, além de contribuir para estudos futuros e para o emprego de novas metodologias para análises gemológicas e forenses.

## **II. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA**

### **II.I Objetivo Geral**

O presente estudo propõe caracterizar de forma não destrutiva os cristais de Topázio Imperial provenientes da região de Ouro Preto, visando correlacionar suas características químicas e cristalográficas, buscando identificar a presença de elementos traçadores, padrões de crescimento, zonações e indicadores petrogenéticos, para que seja possível estabelecer uma correlação com o seu ambiente geológico de origem.

### **II.II Objetivo Específico**

Como objetivo específico pretende-se criar uma referência cristalográfica para aplicações forenses com novas bandas de *laser* para melhor compreender parâmetros geológicos atuantes nas diferentes localidades, buscando identificar diferenças associadas aos depósitos e reconhecer a presença de elementos traçadores na composição das gemas utilizando métodos não destrutivos mantendo a integridade dos cristais, além de comparar os dados obtidos neste trabalho com dados obtidos em trabalhos anteriores e contribuir para a utilização de novos métodos para análises gemológicas e forenses.

### **II.III. Justificativa**

A região de Ouro Preto é bastante estudada devido às suas características geológicas e de gênese das grandes jazidas de minerais metálicos, mas poucos estudos são relacionados às ocorrências de Topázio Imperial, gema de grande destaque no setor joalheiro, sendo uma pedra preciosa procurada há muito tempo por sua beleza, durabilidade e diferentes padrões de cores. Levando-se em conta que o Quadrilátero Ferrífero é uma das áreas pré-Cambrianas mais importantes do Brasil por suas mineralizações de ouro e ferro, não se pode deixar de destacar a importância das jazidas

de Topázio Imperial, hoje uma das gemas mais apreciadas no comércio internacional devido as características como cor e dureza (GANDINI, 1994).

De acordo com Veja São Paulo (2011), a cada 2 m<sup>3</sup> de material, em geral, é obtido 1 quilate de Topázio Imperial lapidável, cujo preço pode variar de U\$ 5,00 a U\$ 2000,00 dólares. Joalheiros destacam como o Topázio Imperial é requisitado e, de acordo com o Hécliton Santini Henriques, presidente do Instituto Brasileiro de Gemas e Metais Preciosos (IBGM), “a produção controlada torna o Topázio Imperial ainda mais cobiçado: quanto menos se extrai, menos pedras circulam no mercado, mas por um período maior”.

Liccardo (2007) destaca a importância do Topázio Imperial para a região de Ouro Preto, sendo o garimpo, o comércio e o turismo mineral responsáveis por grande parte da economia gerada.

Apesar de sua importância, literaturas a respeito das suas formas de ocorrência, características geoquímicas, cristalográficas, entre outras propriedades do Topázio Imperial são bem escassas e restritas principalmente a trabalhos voltados para a caracterização geológica das jazidas.

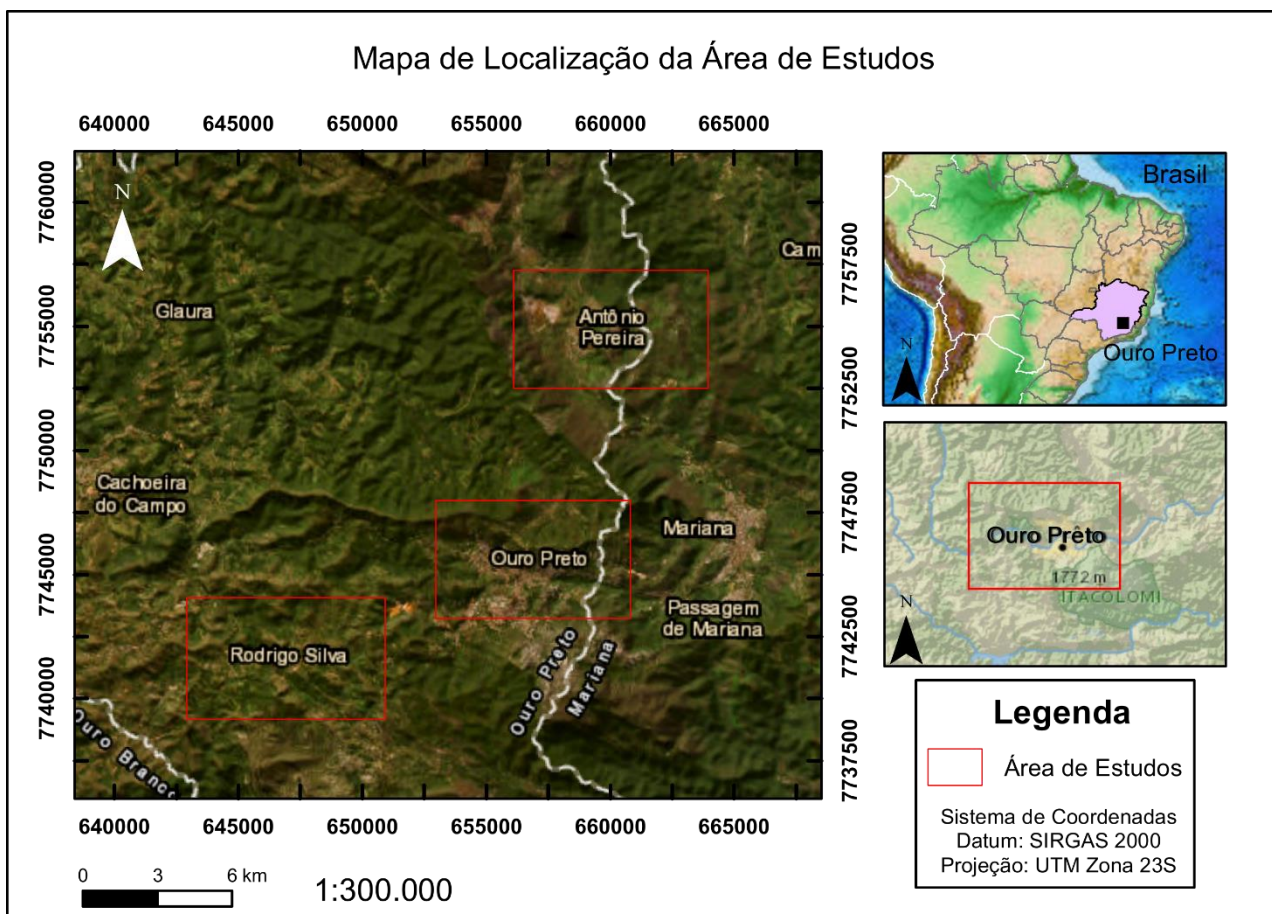
Visto que os trabalhos disponíveis na literatura em sua maioria abordam mais aspectos da geologia regional, principalmente problemas de estratigrafia e tectônica, este trabalho visa contribuir para esse acervo e para futuras pesquisas, com uma tentativa de comparar com trabalhos anteriores e caracterizar os Topázios Imperiais, definindo sua proveniência, identificando características relacionadas ao seu local de origem e contribuindo para a aplicação de metodologias não destrutivas nas áreas gemológicas e forenses, sendo estas cada vez mais utilizadas devido ao alto valor agregado dos materiais analisados.

### III. LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

Localizada no Quadrilátero Ferrífero, a região de Ouro Preto apresenta diversas ocorrências de Topázio Imperial, sendo os distritos Antônio Pereira e Rodrigo Silva (Figura 1) foco deste trabalho. O distrito Antônio Pereira situa-se na porção centro-sul do estado de Minas Gerais, estando a aproximadamente 67 km de Belo Horizonte em linha reta e 149 km por estradas. O acesso pode ser feito por estradas asfaltadas pela BR-381, até Ouro Preto, pegando posteriormente a BR-356 até o município de Mariana, e por fim, a MG-129, até o distrito de Antônio Pereira. O distrito Rodrigo Silva situa-se também na porção centro-sul de Minas Gerais, estando a aproximadamente 67 km de Belo Horizonte em linha reta e 94 km por estradas. O acesso pode ser feito também por estradas asfaltadas pela BR-381, até Ouro Preto, pegando posteriormente a BR-356 até o distrito Rodrigo Silva.

Essas duas localidades de Ouro Preto apresentam minerações de Topázio Imperial ativas, sendo as gemas dessas minas o objeto de estudo deste trabalho. Além dessas duas localidades, grãos de Topázio Imperial de origem aluvionar que foram coletados em um rio em Ouro Preto também serão objeto de estudo deste trabalho, este sem uma proveniência específica, já que poder ter sido transportado pelo rio pode ser de qualquer localidade.

Figura 1 - Mapa de localização da área de estudos.



Fonte – Elaborado pela autora.

## IV. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### IV.1 Contexto Regional do Quadrilátero Ferrífero

O Quadrilátero Ferrífero, localizado no cráton São Francisco Meridional, é caracterizado por Roeser & Roeser (2010) como uma estrutura geológica cuja forma se assemelha a um quadrado e, perfaz uma área de aproximadamente 7000 km<sup>2</sup>, estendendo-se entre a antiga capital de Minas Gerais, Ouro Preto a sudeste, e Belo Horizonte, a nova capital a noroeste (Figura 2). Considerado a continuação sul da Serra do Espinhaço, seu embasamento e áreas circunvizinhas são compostas por gnaisses tonalítico-graníticos de idade arqueana (> 2.7 bilhões de anos) (ROESER & ROESER, 2010).

Acima deste embasamento cristalino, ocorrem três unidades de rochas metassedimentares supracrustais: o Supergrupo Rio das Velhas, composto por metassedimentos vulcanoclásticos, químicos e pelíticos sendo considerado um *greenstone belt*; o Supergrupo Minas, composto principalmente por metassedimentos pelíticos e quartzosos, além de um grupo significativo em termos econômicos denominado Itabira, composto por minérios de Fe denominados itabiritos, e mais conhecidos como *Banded Iron Formations (BIF's)*; e o Grupo Itacolomi, composto por quartzitos (Figura 2) (ROESER & ROESER, 2010).

O Supergrupo Minas é dividido em quatro grupos: Grupo Caraça, unidade basal clástica; Grupo Itabira, unidade química intermediária, composta por espessas formações ferríferas bandadas do tipo Lago Superior e dolomitos; Grupo Piracicaba, unidade clástica; e o Grupo Sabará, unidade sedimentar sin-orogênica associada ao evento Transamazônico. A sedimentação da sequência basal do Supergrupo Minas está balizada entre 2.650 Ma, idade de cristais de zircão detríticos da Formação Moeda do Grupo Caraça (RENGER *et al.*, 1994), sendo que datações de zircões detríticos do Grupo Sabará apresentam idades de 2.125 Ma, esta considerada a idade máxima de deposição (MACHADO *et al.*, 1992).

O Quadrilátero Ferrífero apresenta uma complexa evolução tectônica resultante de ciclos tectônicos deformacionais do Neoarqueano ao Neoproterozóico. Várias

interpretações da evolução tectônica do Quadrilátero Ferrífero foram propostas por diversos autores. Neste trabalho, as interpretações utilizadas serão de Baltazar e Zucchetti (2007) e Alkmin & Marshak (1998). Baltazar e Zucchetti (2007) propõe uma interpretação onde a evolução do *greenstone belt* Rio das Velhas (GBRV) ocorreu em ciclos tectono-estratigráficos com a formação de associações de litofácies.

De acordo com Baltazar e Zucchetti (2007), a sequência de eventos tem início em 2.8-2.78 Ba:

1. 2.8–2.78 Ba: Fase distensiva com rifteamento, derrames basálticos e komatiíticos, e formação de assoalho oceânico;
2. 2.78–2.76 Ba: Início da subducção, vulcanismo félsico e eventos como o Rio das Velhas, além da formação dos Complexos Caeté e Bonfim (SCHRANK and MACHADO, 2996b; NOCE, 2000; SCHRANK et al., 2002; BALTAZAR e ZUCCHETTI, 2007);
3. 2.76–2.75 Ba: Subducção continuada, deposição de arenitos em margens continentais distais e turbiditos em zonas próximas à subducção;
4. 2.75–2.67 Ba: Fase avançada de subducção e colisão, com deposição em bacias de retro-arco e ante-país, além do posicionamento do Complexo Belo Horizonte (MACHADO and CARNEIRO, 1992; MACHADO *et al.*, 1992; CHEMALE *et al.*, 1994; NOCE et al., 1998; NOCE, 2000; BALTAZAR e ZUCCHETTI, 2007);
5. 2.60–2.67 Ba: Magmatismo final do Neoarqueano, com intrusão de corpos graníticos e granodioríticos ao redor do Quadrilátero Ferrífero (ROMANO, 1989; ROMANO *et al.*, 1991; ENDO, 1997; NOCE *et al.*, 1998; NOCE, 2000; BALTAZAR e ZUCCHETTI, 2007);

Alkmin & Marshak (1998) consideram o Quadrilátero Ferrífero uma província geológica estruturada em “domos e quilhas”, localizada na porção sudeste do Cráton São Francisco, onde os domos são as rochas granito-gnáissicas e migmatitos do embasamento Arqueano (e.g. Complexo Bação, Complexo Bonfim, Complexo Caeté) circundados pelas quilhas, que são constituídas tanto pelas rochas do Supergrupo Rio das Velhas quanto pelas rochas do Supergrupo Minas, e incluem as megadobras sinclinais do Quadrilátero Ferrífero (e.g. Sinclinal Moeda, Sinclinal Dom Bosco, Sinclinal

Santa Rita) e o homoclinal Serra do Curral. A interpretação de evolução de Alkmin & Marshak (1998) tem início no Arqueano:

1. Arqueano (~2.6 Ga): Formação inicial com granitogênese e criação de domos graníticos circundados por cinturões de greenstone, configurando a estrutura "domo e quilha".
2. Entre 2.6 Ga e 2.4 Ga: Evolução para uma bacia de margem passiva como parte da plataforma continental, marcada por um evento extensional.
3. A partir de 2.1 Ga: Desenvolvimento de uma bacia de foreland associada a um cinturão de dobras e cavalgamentos de vergência noroeste, formando estruturas regionais complexas, incluindo a deposição da Formação Sabará (~2.125 Ga).
4. Deformação extensional (2.095 Ga): Produção de uma nova estruturação "domo e quilha" devido ao colapso extensional do orógeno Transamazônico, reativando e modificando estruturas antigas.
5. Riftingamento Espinhaço (~1.75 Ga): Intrusão de diques de diabásio relacionados a um evento extensional ao nordeste do QF.
6. Orogenia Brasileira (0.7–0.45 Ga): Criação de cinturões de cavalgamentos de vergência oeste, reativação de zonas de cisalhamento e reestruturação tectônica, culminando na montagem da Gondwana.

O metamorfismo regional é da fácies xisto verde a anfíbolito, com o aumento do grau metamórfico de oeste para leste (DORR, 1969; MARSHAK & ALKMIM, 1989).

Esta região é apenas uma pequena fração do cinturão orogênico e está na margem noroeste deste cinturão. A intensidade da deformação e do metamorfismo diminui gradualmente de sudeste para noroeste; portanto, diferentes partes da região apresentam padrões estruturais e estilos tectônicos distintos (DORR, 1969).

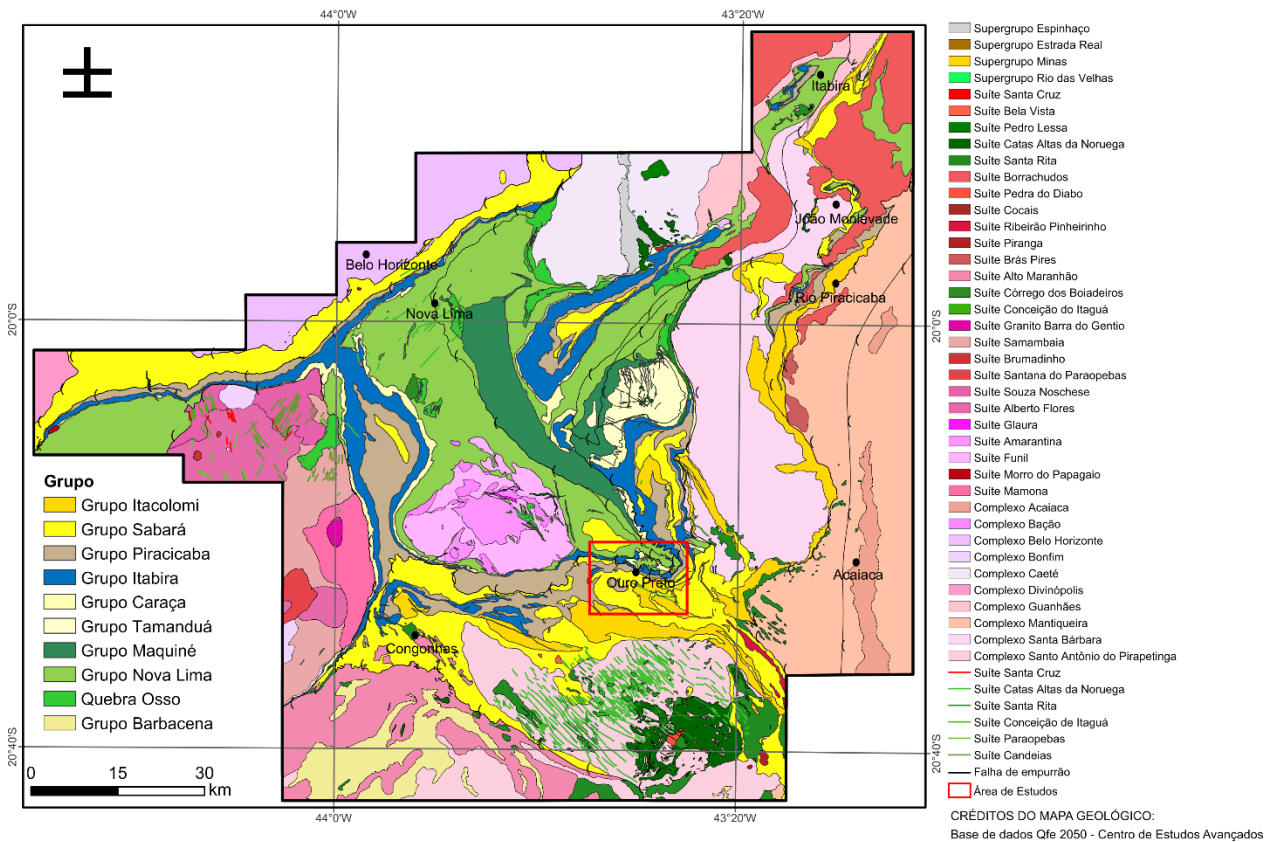
O Quadrilátero Ferrífero apresenta duas feições distintas: a primeira caracterizada por sinformais e antiformais que expõem as sequências estratigráficas, e a segunda, pela intersecção de megaestruturas distribuídas em todas as direções, resultantes da superimposição de dobramentos e falhamentos (GANDINI, 1994).

Segundo Dorr (1969), as megaestruturas são representadas por grandes dobramentos pertencentes ao Supergrupo Minas, como os sinclinais Moeda, Dom Bosco,

Santa Rita, Gandarela e Ouro Fino, além do homoclinal da serra do Curral. Os grandes falhamentos estão representados pelo sistema do Fundão, do Engenho e o de Água Quente. Dentro dessas grandes estruturas, destaca-se o arqueamento Rio das Velhas, cuja extremidade sudeste é caracterizada pelo anticlinal de São Bartolomeu-Mariana.

Figura 2 – Mapa Geológico do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais – Brasil (2019).

MAPA GEOLÓGICO DO QUADRILÁTERO FERRÍFEO, MINAS GERAIS, BRASIL (2019)



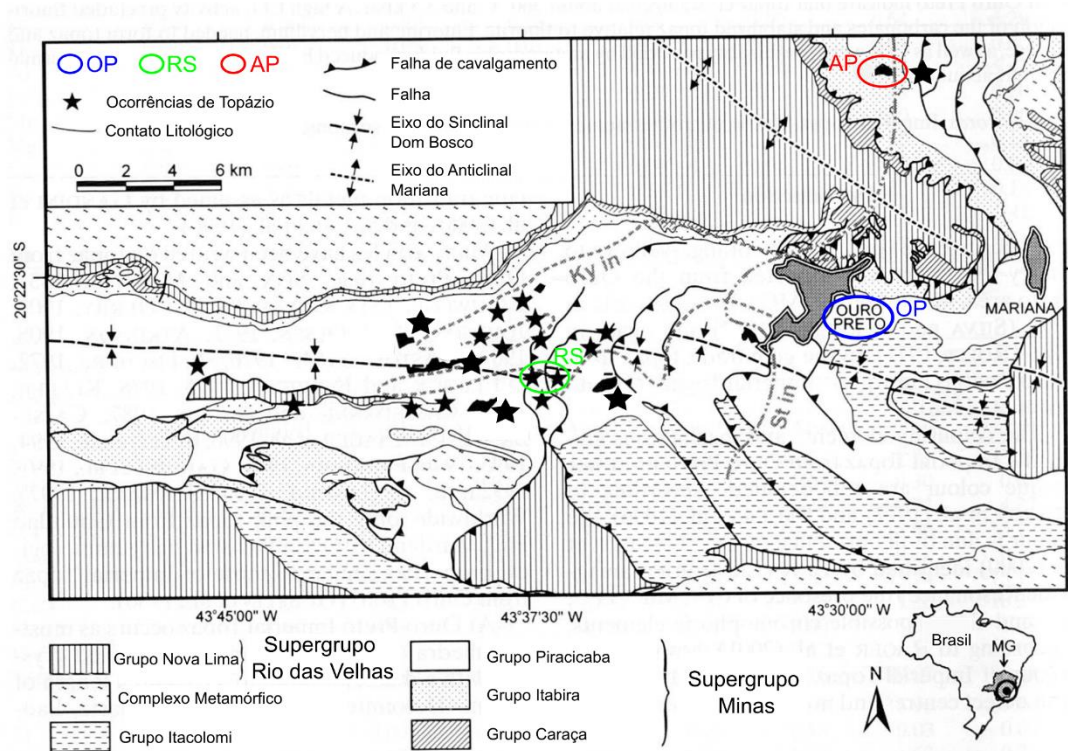
Fonte: Base de dados Qfe 2050 – Centro de Estudos Avançados.

De acordo com Roeser & Roeser (2010), as ocorrências de Topázio no Quadrilátero Ferrífero são limitadas ao município de Ouro Preto, encontrando-se tanto no norte, quanto no sul da anticlinal de Mariana. Elas estão relacionadas a mármores calcíticos ou dolomíticos e se apresentam em veios que possuem de alguns centímetros até decímetros em zonas de dobramento. Essas zonas estão muito provavelmente relacionadas com um magmatismo rico em sílica, conectado com eventos tectônicos que ocorreram do Neoarqueano ao Neoproterozóico. Tanto as rochas vulcânicas primárias

quanto as rochas metassedimentares, hospedeiras dos topázios, se apresentam hoje intensamente intemperizadas. Os minerais quartzo, hematita, xenotima e topázio resistiram aos processos de alteração, permitindo que se realize, nos dias atuais, a lavagem das gemas dos solos (ROESER & ROESER, 2010).

Dentre as minas produtoras de topázio, que atuam paralelamente aos garimpos, estão a Vermelhão, no bairro de Saramenha, e a mina de Capão, em Rodrigo Silva (Figura 3). Das reservas calculadas da mina de Capão estima-se uma produção futura para mais de dez anos. As maiores peças encontradas até hoje são um topázio imperial de Rodrigo Silva, que pesou 504g, sendo provavelmente o maior topázio desta área. Em Antônio Pereira, foi encontrado um topázio de 180g e 13 cm de comprimento, que hoje se encontra no museu mineralógico da Escola de Minas da UFOP. Há cerca de quinze anos, outra peça de 150g foi encontrada no distrito de Antônio Pereira (ROESER & ROESER, 2010).

Figura 3 - Principais ocorrências de topázio imperial no QF. Os distritos de Rodrigo Silva (RS), Antônio Pereira (AP) e a cidade de Ouro Preto (OP) encontram-se destacadas indicando a proveniência das amostras que foram investigadas.



Fonte: Adaptado de Morteani *et al.* (2002).

## IV.II. O Topázio

De acordo com Klein & Dutrow (2012), o topázio é um mineral do grupo dos Nesossilicatos (Figura 4). Possui fórmula química  $Al_2SiO_4(F, OH)_2$ , ocorre geralmente como cristais prismáticos terminados por bipirâmides,  $\{0kl\}$  e  $\{h01\}$ , prismas e pinacóide basal, e suas faces prismáticas verticais são frequentemente estriadas. Araújo (2018) juntou as informações cristalográficas e mineralógicas num compilado de trabalhos pioneiros (Tabelas 1 e 2) de nomes como Dana (1892), Buttgenbach (1953), Mason & Berry (1959), Betekhtin (1964), Webster (1980), Menzies (1995), Gaines *et al.* (1997), Sabioni & Costa (2004), Klein & Dutrow (2008).

Tabela 1 - Principais características cristalográficas do Topázio

CRISTALOGRAFIA	
Sistema	Ortorrômbico
Classe (H-M)	mmm (2/m 2/m 2/m) - Dipiramidal
Grupo espacial	Pbnm
Hábito cristalino	Prismático, com cristais alongados e estriados ao longo do eixo c, nas formas {110}, {120}, {021}, {041}. Pinacoidal na forma {001}. Dipiramidal nas formas {111} e {223}.
Parâmetros da cela unitária	<p><math>a = 4,652(1) \text{ \AA}</math>; <math>b = 8,801(3) \text{ \AA}</math>; <math>c = 8,404(2) \text{ \AA}</math>;  <math>Z = 4</math> (rico em F).</p> <p><math>a = 4,6696(8) \text{ \AA}</math>; <math>b = 8,8486(17) \text{ \AA}</math>; <math>c = 8,3915(22) \text{ \AA}</math>;  <math>Z = 4</math> (rico em OH).</p> <p><math>a = 4,7203(8) \text{ \AA}</math>; <math>b = 8,9207(15) \text{ \AA}</math>; <math>c = 8,4189(15) \text{ \AA}</math>;  <math>Z = 4</math> (topázio-OH sintético).</p>

Fonte - compilado por Araújo (2018).

Tabela 2 - Principais características mineralógicas do Topázio.

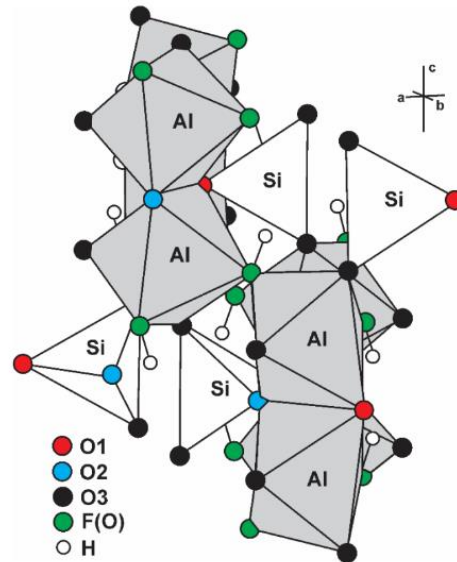
MINERALOGIA	
Propriedades químicas	<p>Fórmula: <math>\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH},\text{F})_2</math>.</p> <p>Relação OH / F: (a) aumento de F implica uma redução do ângulo 2V, dos parâmetros de cela a e b e do índice de refração, e um aumento da densidade relativa;</p> <p>(b) aumento de OH implica um aumento do ângulo 2V, dos parâmetros de célula a e b e do índice de refração, e uma redução da densidade relativa.</p> <p>Solubilidade: levemente atacado pelo <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math>.</p> <p>Reação ao calor: após aquecimento acima dos <math>1.000^\circ\text{C}</math>, o topázio liberta F e H sob a forma gasosa, e começa a multitização.</p> <p>Multitização completa a partir de <math>1.300^\circ\text{C}</math> e fusão a <math>1.850^\circ\text{C}</math>.</p>
Propriedades físicas mecânicas	<p>Dureza relativa: 8 (Escala de Mohs); 304 (Escala de Brinell).</p> <p>Dureza absoluta (medida com um esclerômetro de Turner): 200.</p> <p>Densidade específica (d): 3,49-3,57 (<math>\text{g}/\text{cm}^3</math>).</p> <p>Clivagem: pinacoidal perfeita segundo a forma {001}.</p> <p>Traço: branco.</p> <p>Fratura: concoidal a irregular.</p> <p>Tenacidade: frágil.</p>
Propriedades físicas ópticas	<p>Brilho: vítreo, nacarado nos planos de clivagem.</p> <p>Diafaneidade: transparente a translúcido.</p> <p>Cores / tonalidades: incolor, azul-claro a médio, verde-pálido, amarelo-claro a escuro, laranja a castanho, e rosa a violeta-avermelhado.</p> <p>Índices de refração (I.R.): <math>\alpha = 1,606-1,164</math>; <math>\beta = 1,609-1,637</math>; <math>\gamma = 1,616-1,644</math>.</p> <p>Birrefringência (<math>\delta</math>): 0,008-0,011.</p> <p>Sinal óptico: biaxial (+).</p> <p>Ângulo entre eixos ópticos (2V): 48o-68o (medido); 58o-68o (calculado).</p> <p>Orientação: <math>x = \alpha</math>, <math>y = \beta</math>, <math>z = \gamma</math>; Plano do eixo óptico: (010).</p> <p>Dispersão: <math>r &gt; v</math>; 0,014.</p> <p>Pleocroísmo: amarelo (distinto) – amarelo-limão, cor-de-mel e amarelo-palha; vermelho (forte) – vermelho-escuro, amarelo e vermelho-rosado; rosado (distinto) – incolor, rosado-pálido e rosado; verde (distinto) – verde-pálido, verde-azulado e branco-esverdeado; azul (fraco) – azul-pálido, rosado e incolor.</p> <p>Luminescência (UV): amarela a castanha e rosa a vermelha (fraca a moderada) – amarelo-alaranjada à UV longa e mais fraca à UV curta; azul a incolor (inerte a fraca) – amarelo ou verde à UV longa e mais fraca à UV curta.</p> <p>Espectroscopia de absorção: não apresenta em condições naturais; quando há tratamento térmico e origina um topázio de cor rosa, pode-se observar uma linha dupla muito tênue em 682 Å.</p>

Fonte: Compilado por Araújo (2018).

Klein & Dutrow (2008) descreveram a estrutura do topázio (Figura 4), sendo composta por cadeias paralelas ao eixo c dos octaedros de  $\text{AlO}_4\text{F}_2$ , que são ligadas de modo cruzado por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  independentes. Esse arranjo é morfológicamente expresso pelo hábito prismático {001}. A clivagem perfeita {001} do topázio passa através da estrutura sem a quebra das ligações Si-O; somente as ligações Al-O e Al-F são quebradas. A estrutura é relativamente densa, pois está baseada no empacotamento fechado ABAC do oxigênio e do flúor. Ele é reconhecido principalmente por sua forma cristalina, clivagem basal, dureza (8) e alta densidade relativa.

O Topázio de Ouro Preto apresenta-se geralmente em cristais prismáticos, sendo muito raros os cristais de terminação dupla. A cor, tipicamente amarela pode variar até o vinho-vermelho (Figuras 5 e 6), e já foi objeto de numerosas investigações. Roeser & Roeser (2010a), Gandini (1994), Araújo (2018), entre outros, sugerem que a coloração do Topázio Imperial é derivada de centro de cores em conexão com íons de cromo. Teores de ferro e outros elementos cromóforos, como vanádio, germânio e titânio também são uma possibilidade, mas ainda não se sabe ao certo. Klein & Dutrow (2012) também descrevem o topázio como sendo formado por fluídos ricos em flúor durante os últimos estágios de cristalização das rochas ígneas silicosas, podendo ser encontrado em lavas riolíticas e granitos. Segundo eles, o topázio é um mineral característico de pegmatitos, especialmente os com estanho.

Figura 4 – Estrutura cristalina do topázio.



Fonte: Retirado de Araújo (2018) adaptado de Alberico et al. (2003).

Figura 5 – Topázio Imperial amarelo e amarelo alaranjado de Ouro Preto-MG – MM Gerda.



Fonte: Tirada pela autora.

Figura 6 – Topázio Imperial rosa e roxo de Ouro Preto-MG – MM Gerdau.



Fonte: Tirada pela autora.

#### IV.III. Métodos Não Destrutivos

Uma das questões mais importantes na pesquisa gemológica é a classificação de uma gema, em termos de espécies minerais, pureza, procedência e identificação de tratamentos de aprimoramento, sendo de grande importância que a análise seja se forma não invasiva, principalmente pelo valor dos materiais a serem analisados, que muitas vezes podem ser gemas montadas em artefatos históricos e arqueológicos preservados em museus (BERSANI & LOTTICI, 2010).

Laboratórios gemológicos contam com técnicas analíticas não destrutivas que geralmente são baseadas em métodos ópticos, como espectroscopia de absorção, juntamente com espectroscopia Raman e catodoluminescência (CL). A espectroscopia CL e Raman, conforme usada para pedras preciosas, é uma técnica analítica assistida por microscópio na qual um material é iluminado com luz laser e a emissão resultante é medida com um espectrômetro de alta resolução (MAGAÑA *et al.*, 2021).

Essas técnicas tem sido muito utilizadas para investigações como de inclusões e imitações de pedras preciosas, tratamentos e caracterização de gemas montadas, oferecendo vantagens como tempo de aquisição, baixa quantidade de material, além de ser uma técnica totalmente não invasiva (BERSANI & LOTTICI, 2010).

#### IV.III.I. Catodoluminescência

A catodoluminescência (CL), em minerais pode fornecer importantes informações sobre a distribuição de impurezas e de defeitos em diferentes zonas das amostras. Desde a análise espectral da CL, em que se podem detectar teores de algumas partes por milhão de terras raras, até o registro de suas cores naturais ou de sua intensidade em tons de cinza para visualizar a extensão de certa distribuição de defeitos ou contaminantes, a CL se mostra uma importante técnica complementar às demais técnicas microanalíticas e de imageamento no MEV (HINRICHS & PORCHER, 2014).

A Catodoluminescência (CL) é o fenômeno de emissão de luz de uma amostra isolante ou semicondutora quando impactada por elétrons de alta energia. No processo de perda de energia dos elétrons primários do feixe, são excitados elétrons da amostra provenientes da banda de valência. Com a energia fornecida pelos elétrons incidentes, os elétrons da amostra podem alcançar a banda de condução (gerando uma lacuna na banda de valência). A partir da banda de condução os elétrons excitados podem cair para armadilhas (*traps*) ou para centros de recombinação, gerando a emissão de um fóton (HINRICHS & PORCHER, 2014).

A luminescência denominada intrínseca compreende uma transição da banda de condução para a banda de valência e tem uma energia característica (igual à energia da banda proibida), ocorrendo principalmente em semicondutores como AsGa ou ZnS. A luminescência extrínseca é aquela ativada por impurezas ou defeitos que geram centros de recombinação e são os principais geradores de luminescência em isolantes com grande diferença de energia entre banda de valência e banda de condução (HINRICHS & PORCHER, 2014).

Dependendo da diferença de energia, os estados na banda podem ser classificados como defeitos rasos ou defeitos profundos. Os defeitos rasos são devidos à inserção de terras raras ou de alguns metais de transição. Vacâncias, átomos intersticiais, deslocamentos, falhas de empilhamento, contornos de grão ou precipitados geram defeitos profundos (HINRICHS & PORCHER, 2014).

As impurezas que causam CL são denominadas “ativadoras”, e além de terras raras, podem ser alguns metais de transição. Outras impurezas são supressoras de CL (*quencher*s), das quais a mais abundante é o Fe (HINRICHS & PORCHER, 2014).

A CL é um efeito tênue e os fótons emitidos pelo impacto do feixe de elétrons devem ser coletados com muita eficiência. A CL é um sinal colorido e pode ser coletada em diferentes níveis, mas é possível fazer uma análise instrumental simples, onde é gerada uma imagem e tons de cinza, tudo depende da configuração do equipamento (HINRICHS & PORCHER, 2014).

Para se obter mais informações, é possível utilizar o espectrômetro no lugar do detector, obtendo um espectro completo para cada pixel da imagem, sendo um modo mais demorado, porém que preserva toda a informação espectral para análise *offline*.

O espectrômetro também pode ser utilizado como monocromador, e fazer a imagem de apenas uma banda luminosa, discriminando as regiões onde esta frequência é emitida (HINRICHS & PORCHER, 2014).

No geral, os detectores de CL acoplados a microscópios eletrônicos de varredura ou de microsonda eletrônica permitem análises complementares importantes para o estudo de proveniência e de contaminações, de zonações e de diferentes pulsos de crescimento de minerais que apresentam o fenômeno de CL (HINRICHS & PORCHER, 2014).

#### **IV.III.II. Espectroscopia Raman**

O fenômeno de espalhamento inelástico de luz foi postulado pela primeira vez por Smekal em 1923 e observado experimentalmente pela primeira vez em 1928 por Raman e Krishnan. Desde então, o fenômeno tem sido chamado de espectroscopia Raman (SMITH & DENT, 2004).

As principais espectroscopias empregadas para detectar vibrações em moléculas são baseadas nos processos de absorção infravermelha e espalhamento Raman. Elas são amplamente utilizadas para fornecer informações sobre estruturas químicas e formas físicas, para identificar substâncias a partir de padrões espectrais característicos (“*fingerprinting*”) e para determinar quantitativa e semiquantitativamente a quantidade de

uma substância em uma amostra, sendo elas sólidas, líquidas ou gasosas, em estados quentes ou frios, em massa, como partículas microscópicas ou como camadas superficiais (SMITH & DENT, 2004).

Na prática, a espectroscopia Raman é simples. Os parâmetros variáveis do instrumento são poucos, a manipulação espectral é mínima e uma interpretação simples dos dados pode ser suficiente. Quando a luz interage com o material, os fótons que compõem a luz podem ser absorvidos ou espalhados, ou podem não interagir com o material, passando diretamente por ele. O processo de absorção é usado amplamente nas técnicas espectroscópicas e a radiação é frequentemente utilizada e caracterizada em escalas de frequência ( $\nu$ ) ou de número de onda ( $O$ ) que são linearmente relacionados com a energia. Na espectroscopia Raman, é utilizada uma única frequência de radiação para irradiar a amostra, a radiação espalhada da molécula, uma unidade vibracional de energia diferente do feixe incidente, que é detectada (SMITH & DENT, 2004).

No espalhamento Raman, a luz interage com a molécula e distorce (polariza) a nuvem de elétrons ao redor dos núcleos para formar um estado de curta duração chamado de “estado virtual”, que não é estável, onde o fóton é rapidamente re-irradiado. O processo de dispersão Raman é chamado de inelástico, onde o movimento nuclear é induzido durante o processo de dispersão e a energia é transferida do fóton incidente para a molécula ou da molécula para o fóton espalhado (SMITH & DENT, 2004).

No Raman, as energias são caracterizadas como Stokes e anti-Stokes, dependendo da direção da troca de energia. No espalhamento Stokes, a energia é transferida para a molécula pelos fótons incidentes gerando fótons espalhados com menor frequência, ou seja, menos energia (maior comprimento de onda), sendo mais comum porque, na temperatura ambiente, a maioria das moléculas está no estado vibracional fundamental (estado de menor energia). Já no anti-Stokes, as moléculas perdem energia quando interagem com os fótons incidentes, gerando fótons espalhados de maior energia (menor comprimento de onda), sendo menos comum porque, na temperatura ambiente, poucas moléculas estão em estados vibracionais excitados (SMITH & DENT, 2004).

O espalhamento Raman deve ser expresso como uma mudança de energia daquela da radiação excitante e deve ser chamado de  $\Delta\text{cm}^{-1}$ , mas geralmente é expresso como  $\text{cm}^{-1}$ . As intensidades das bandas no espectro dependem da natureza da vibração que está sendo estudada e dos fatores de instrumentação e amostragem (SMITH & DENT, 2004).

A espectroscopia Raman vem crescendo e ganhando espaço, sendo utilizada para diversas aplicações como análises em inorgânicos e minerais, polímeros, fármacos, semicondutores, arte, arqueologia, áreas biotecnológicas e forenses. Em várias áreas, a capacidade da espectroscopia Raman de analisar materiais em vidro, água, dentro de recipientes ou *in situ* vem sendo diretamente explorada. Muitos dos primeiros trabalhos de espectroscopia Raman e microsonda foram realizados em minerais para a identificação de impurezas e inclusões (SMITH & DENT, 2004).

A fluorescência em minerais e pedras preciosas é muitas vezes devido a presença desses elementos traço e impurezas. Neste caso, obtêm-se bandas fortes e afiadas, que podem ser confundidas com o sinal Raman. Quando a fluorescência dos elementos traço está presente, a espectroscopia FT-Raman também não pode resolver o problema. A espectroscopia FT-Raman tem algumas desvantagens em comparação com sistemas dispersivos, em particular uma pior resolução espacial (5–10 vs. 1–2  $\mu\text{m}$  para espectroscopia micro-Raman dispersiva), menor sensibilidade (2–3 ordens de magnitude) e, portanto, a necessidade de maior potência do laser e menor velocidade de medição (BERSANI & LOTTICI, 2010).

O espectro Raman pode identificar elementos traços, defeitos na estrutura cristalina, além de informações sobre a sua procedência e gênese por meio do estudo de inclusões fluídas, sendo uma técnica amplamente utilizada devido à sua precisão, por não ser destrutiva e pela capacidade de fornecer informações detalhadas sobre a composição e estrutura cristalina (SMITH & DENT, 2004).

A investigação da origem das gemas por meio da espectroscopia Raman pode ser feita de duas maneiras. O primeiro é o estudo de pequenas variações nos espectros vibracionais relacionadas a pequenas diferenças na composição ou à presença de alguns elementos traços típicos de algumas localidades ou ambientes geológicos, e a segunda e mais praticada forma de obter informações sobre procedência e gênese de gemas é o

estudo de inclusões sólidas ou fluidas. Inclusões em pedras preciosas estão recebendo grande interesse por serem uma espécie de impressão digital da gema, contendo uma grande quantidade de informações sobre sua origem (BERSANI & LOTTICI, 2010). Para a gemologia, este método apresenta grandes vantagens devido a dificuldades de obtenção de amostras para análises, pois os materiais a serem examinados são muito valiosos em si mesmos ou partes de um objeto.

## V. MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente, foram feitas revisões bibliográficas utilizando palavras-chaves no google acadêmico buscando artigos pioneiros. Após a revisão bibliográfica, que seguiu durante todo o período de confecção deste trabalho, foram preparadas as amostras em *mounts* resinados, possibilitando a posterior análise na Catodoluminescência e Espectroscopia Raman.

### V.I. Amostras

As amostras utilizadas na realização deste trabalho são provenientes de minerações de diferentes localidades de Ouro Preto, especificamente dos distritos de Antônio Pereira e Rodrigo Silva. Foram utilizados dois cristais, um de cada localidade para a montagem dos *mounts*, que foram utilizados nas análises.

Para a confecção dos *mounts*, as amostras foram clivadas segundo o plano basal (001), obtendo-se uma superfície plana. Foram preparados dois *mounts* no total, sendo o de Rodrigo Silva composto por um grão e nomeado como amostra RS, e o de Antônio Pereira composto por três grãos e nomeado como amostra AP.

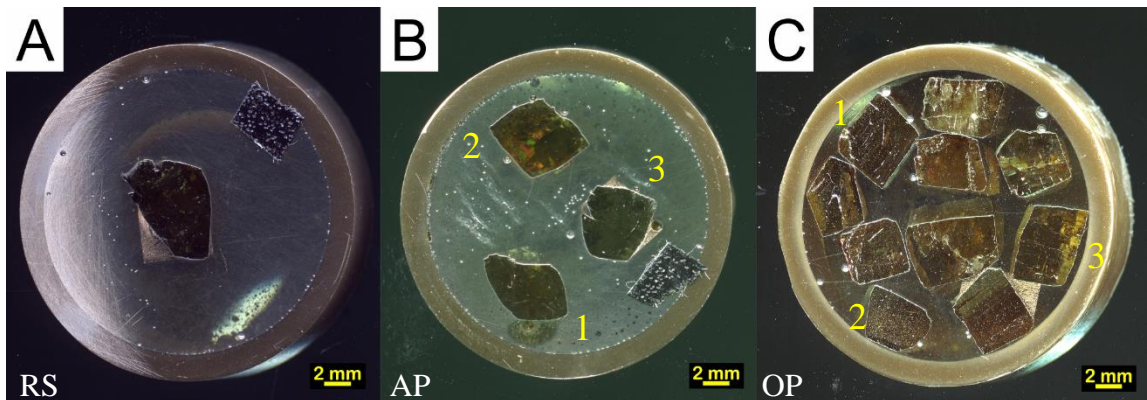
As amostras foram montadas em um *mount* de PVC com diâmetro de 1", onde foram impregnadas com resina e endurecedor (marca Specifix 40) (Figura 7AB). Após a secagem, elas foram lixadas com uma lixa 200 para expor os minerais e eliminar os defeitos na superfície. Depois de lixar, foi feito o polimento das amostras em uma politriz da marca Struers, com pano de polimento DPMOL, sendo utilizada inicialmente uma pasta diamantada de 2-4  $\mu\text{m}$ , seguida por uma pasta diamantada de 1  $\mu\text{m}$ . Por fim, foi feita a metalização dos *mounts* para evitar a ocorrência de cargas superficiais durante as análises.

Além dos dois *mounts* que foram preparados na UNESP/Rio Claro, também foi utilizado nas análises um terceiro *mount* pronto (Figura 7C) cedido pela Universidade

Federal de Ouro Preto – UFOP, este composto por 10 grãos de Topázio Imperial de origem aluvionar desconhecida, sendo nomeado como amostra OP.

Também foram feitos registros fotográficos, tanto dos *mounts* (Figura 7) quanto dos cristais brutos (Figura 10), e as imagens foram tratadas e obtidas por meio do *scanner* de alta resolução Epson Perfection V700 Photo no laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do UNESPETRO na UNESP/Rio Claro.

Figura 7 – *Mounts* compostos por grãos de Topázio Imperial. A) Topázio Imperial do distrito Rodrigo Silva (RS); B) Topázio Imperial do distrito Antônio Pereira (AP); C) Topázio Imperial de origem aluvionar (OP). Imagens tratadas obtidas em *scanner* de alta resolução.



Fonte: Tirada pela autora.

## V.II. Catodoluminescência

Para as análises, foi utilizada a Microsonda Eletrônica da marca JEOL (Figura 8), modelo JXA-8230 Superprobe, equipada com detectores de CL pancromáticos, do Departamento de Geologia da UNESP/Rio Claro. Foram efetuados mapas de intensidade de catodoluminescência, onde as condições analíticas empregaram uma voltagem de aceleração de 20 kV, uma intensidade de corrente de feixe de  $2 \times 10^{-8}$  A em condições de vácuo e 5  $\mu$ m diâmetro do feixe. Além dos mapas, também foram obtidas as composições químicas dos topázios por meio de análises pontuais em áreas com alta, média a baixa emissão CL. Para as condições analíticas dos pontos, foi empregada uma voltagem de aceleração de 20 kV, uma corrente de feixe de 40 nA e um *spot* de 20  $\mu$ m, com elementos associados a apatita, ortoclásio, anortita e wollastonita.

Figura 8 - Microsonda Eletrônica da marca JEOL modelo JXA-8230 superprobe equipada com detectores de CL pancromáticos.

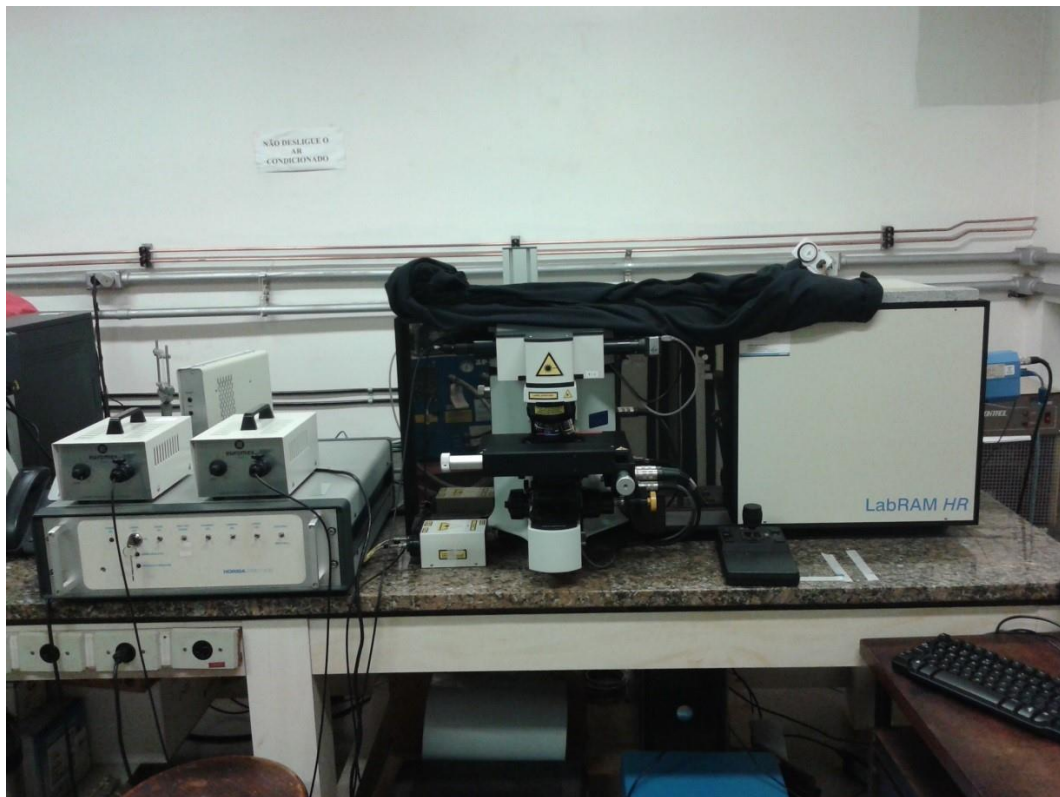


Fonte: Tirada pela autora.

### V.III. Espectroscopia Raman

Para as análises, foi utilizado o Micro Raman - Espectrômetro Raman modelo Lab RAM HR da Horiba Jobin (Figura 9), do laboratório de espectroscopia do Instituto de Química da UNESP de Araraquara. O equipamento possui um *laser* de 632,8 nm com potência máxima de 19 mW, detector CCD, faixa de leitura 50 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , além de um microscópio que permite aumento de 140x, e varreduras que permitem a avaliação da composição química da superfície. Todas as análises foram feitas paralelamente ao eixo C dos cristais.

Figura 9 - Micro Raman - Espectrômetro Raman modelo Lab RAM HR da Horiba Jobin. Retirado de LACAQUE, Instituto de Química UNESP – Campus de Araraquara.



Fonte: Tirada pela autora.

Inicialmente, foram feitas análises na resina com um tempo de aquisição de 0.5 s e *range* de 50 a 3500  $\text{cm}^{-1}$  para descartar interferências do material.

No cristal AP1, as análises foram feitas com um tempo de aquisição de 0.15 a 0.20 s, *range* de 50 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , potência do *laser* de 25% a 50% e uma lente de 10x. No cristal AP2, as análises foram feitas com um tempo de aquisição de 0.7 s, *range* de 50 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , potência de 100% e uma lente de 10x. No cristal AP3, as análises foram feitas com um tempo de aquisição de 0.7 s, *range* de 50 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , potência de 100% e uma lente de 10x.

No cristal OP1, as análises foram feitas com um tempo de aquisição de 0.2 s, *range* de 50 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , potência de 100% e uma lente de 10x. No cristal OP2, as análises foram feitas com um tempo de aquisição de 0.1 s, *range* de 50 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , potência de 100% e uma lente de 10x. No cristal OP3, as análises foram feitas com um tempo de aquisição de 0.2 s, *range* de 50 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , potência de 100% e uma lente de 10x.

No cristal RS, as análises foram feitas com um tempo de aquisição de 0.1 a 0.2 s, *range* de 50 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , potência de 100% e uma lente de 10x. Também foram feitas análises em subsuperfície nas inclusões utilizando o parâmetro *hole*, com variação de 400 a 500.

Para a operação do equipamento e obtenção dos espectros, foi utilizado o *software* LabSpec 6 versão 6.6.2.7, da Horiba Scientific. Para o ajuste da linha de base, remoção do *background* e normalização dos espectros, foi utilizado o *software* OriginLab Pro 2024. O *software* Crystal Sleuth também foi utilizado para unir e comparar mais de um espectro Raman, além de ser utilizado para a comparação com espectros característicos do Topázio Imperial da *Raman Library* do *RRUFF PROJECT (Mineralogical database)*.

## VI. RESULTADOS E DISCUSSÕES

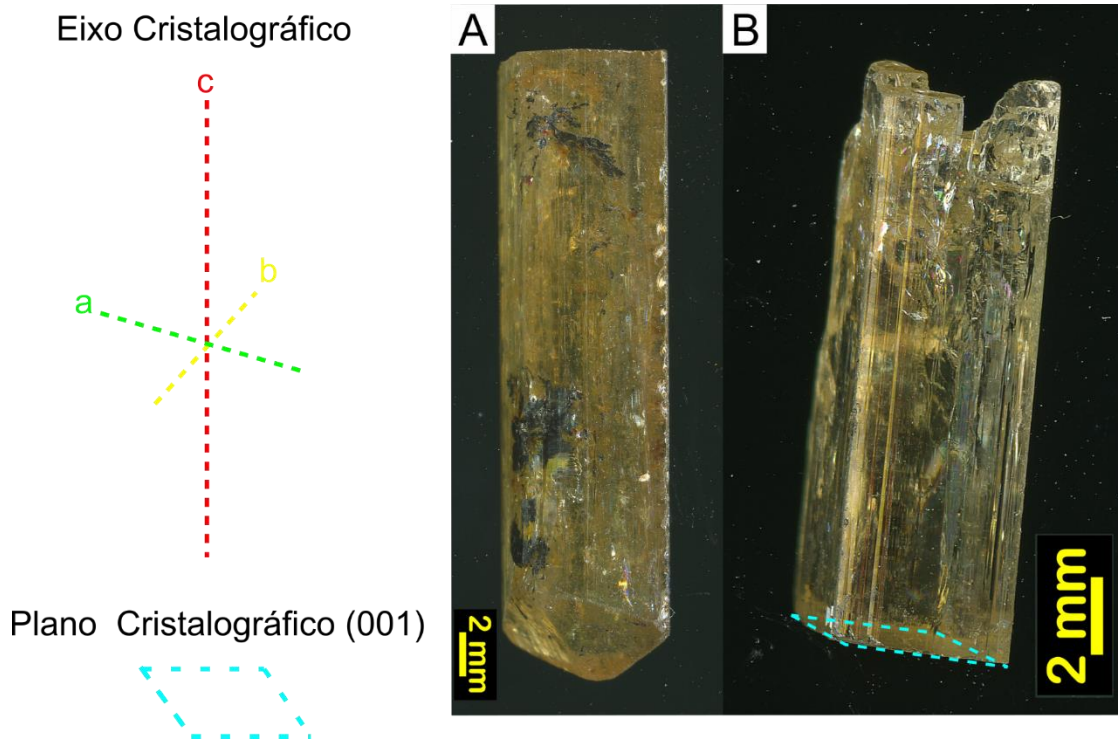
Os resultados das análises permitiram identificar e comparar a composição química e a presença de alguns elementos traço, que na literatura, são vistos como elementos cromóforos responsáveis pelos centros de cores e pela luminescência do Topázio Imperial. Também foi possível identificar uma zonação nos cristais que foram analisados, mostrando uma perda de elementos traço do núcleo para as bordas do mapa composicional gerado por meio da catodoluminescência. Nas análises da espectroscopia Raman, os resultados foram inconclusivos devido a falta de trabalhos que utilizaram espectrômetro Raman com *laser* de 633 nm, sendo geralmente utilizados os *lasers* de 532 e 785 nm, o que impossibilitou a comparação das análises obtidas.

### VI.I Caracterização mineralógica e cristalográfica

O cristal bruto do distrito Rodrigo Silva (Figura 10A) possui transparência, cor amarela-alaranjada, clivagem basal perfeita (001), hábito prismático, essencialmente euédrico, com a presença de estrias e fraturas preservadas paralelas ao eixo c. Apresenta dimensões (largura x altura em mm) de aproximadamente 6,00 x 35,00 mm.

O cristal bruto do distrito Antônio Pereira (Figura 10B) possui transparência, cor amarela, clivagem basal perfeita (001), hábito prismático, essencialmente euédrico, com a presença de estrias e fraturas preservadas paralelas ao eixo c, porém ocorre poucas inclusões em sua estrutura, sendo uma variedade mais limpa do Topázio Imperial. Apresenta dimensões (largura x altura em mm) de aproximadamente 5,00 x 15,00 mm.

Figura 10 - A) Topázio Imperial do distrito Rodrigo Silva; B) Topázio Imperial do distrito Antônio Pereira. Imagens tratadas obtidas em *scanner* de alta resolução.



Fonte: Elaborado pela autora.

## VII.II. Catodoluminescência

De acordo com Deer *et al.* (1982), o topázio apresenta uma composição química razoavelmente constante, com destaque na variação dos íons fluoreto e hidroxila, sendo que os teores de flúor variam de 12,40 a 20,7%, de hidroxila são aproximadamente 2,18%, de  $\text{SiO}_2$  variam de 30,62% a 33,00% e os de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  variam de 53,24 a 56,27%. Na estrutura do topázio, também podem estar presentes elementos traço, conforme identificado por Magalhães (1989) e confirmados por Gandini (1993 e 1994), sendo posteriormente incluída também a presença de fósforo em topázios da região de Ouro Preto.

As Tabelas 3, 4 e 5 apresentam dados referentes aos elementos químicos principais e traço das amostras de topázio AP, RS e OP, as quais são semelhantes às análises feitas por Gandini *et al.* (1993), Gandini (1994), Araújo (2018), entre outros, sendo

os cristais compostos essencialmente por:  $\text{SiO}_2$  variando entre 31,83 a 32,82% na amostra AP; 31,81 a 34,42% na amostra RS e 32,10 a 32,59% na amostra OP;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  variando de 54,66 a 55,64% na amostra AP; 53,55 a 54,81% na amostra RS; e 55,28 a 55,90% na amostra OP; e F variando de 13,74 a 14,61% na amostra AP; 13,00 a 15,50% na amostra RS e 14,11 a 15,55% na amostra OP. Observa-se, pelas análises, que, entre as impurezas, destacam-se óxidos de cálcio, cromo, vanádio, fósforo e lantânio, os quais ocorrem próximos ao limite de detecção do aparelho.

As análises foram feitas pontualmente e de forma relativa em áreas de alta, média e baixa emissão de catodoluminescência, mostrando como as impurezas variam de acordo com o cristal e a intensidade da emissão. As tabelas 3, 4 e 5, quando comparadas com os resultados da literatura, apresentam uma diferença de fechamento de cerca de 7 a 8%. No fechamento, deve-se descontar do total do O a quantidade de F, sendo essa diferença de fechamento gerada pela presença de OH que não é contabilizada pelo equipamento.

Em relação ao comportamento das impurezas nas análises, é possível identificar que os maiores teores de  $\text{P}_2\text{O}_5$  estão na amostra RS, assim como também  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$  estão acima do limite de detecção do equipamento. Na amostra AP, as impurezas  $\text{CaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$  estão acima do limite de detecção, porém em teores menores do que na amostra RS, principalmente o  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Na amostra OP, foram detectados apenas o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e o  $\text{La}_2\text{O}_3$ , sendo que o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  apresenta um teor maior do que o detectado nas outras duas amostras. Destacam-se nas análises os maiores teores de  $\text{P}_2\text{O}_5$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Além das tabelas, também foram gerados mapas de intensidade CL (Figuras 11, 12, 13) que mostram uma zonação característica, marcada pela presença de  $\text{Cr}^{3+}$ , que empobrece do núcleo para as bordas da área analisada, sendo visualizada por meio da variação de bandas. Nas bandas mais quentes, representam-se áreas mais enriquecidas em impurezas e nas cores mais frias, representam-se áreas mais empobrecidas em impurezas. Segundo Tarashchan *et al.* (2006), a luminescência e as cores intensas dos topázios brasileiros são causadas pela entrada do  $\text{Cr}^{3+}$  no sítio octaédrico da estrutura do cristal, sendo os cristais com altos teores de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e Cr caracterizados por intensidades mais fortes de emissão de CL.

**Tabela 3** - Análises cristaloquímicas de Topázio Imperial amarelo da região de Ouro Preto.

Análises Químicas da Amostra AP									
Emissão	Alta	Alta	Alta	Média	Média	Média	Baixa	Baixa	Baixa
F (%)	<u>14,61</u>	<u>14,25</u>	<u>14,04</u>	<u>13,74</u>	<u>14,14</u>	<u>14,23</u>	<u>13,97</u>	<u>14,00</u>	<u>14,23</u>
SiO <sub>2</sub> (%)	<u>31,83</u>	<u>32,40</u>	<u>32,82</u>	<u>31,11</u>	<u>32,22</u>	<u>32,09</u>	<u>32,29</u>	<u>32,27</u>	<u>32,01</u>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	<u>55,20</u>	<u>55,64</u>	<u>55,46</u>	<u>55,42</u>	<u>55,20</u>	<u>55,04</u>	<u>55,13</u>	<u>55,93</u>	<u>54,66</u>
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	<u>n.d</u>	<u>0,01</u>	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>	<u>0,01</u>	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	<u>0,01</u>	<u>0,02</u>	<u>0,01</u>	<u>0,01</u>	<u>0,02</u>	<u>0,02</u>	<u>0,02</u>	<u>0,02</u>	<u>0,01</u>
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	<u>0,01</u>	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>	<u>0,01</u>	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>
CaO (%)	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>	<u>0,01</u>
Total (%)	<u>95,52</u>	<u>96,31</u>	<u>96,43</u>	<u>95,5</u>	<u>95,64</u>	<u>95,39</u>	<u>95,53</u>	<u>95,32</u>	<u>94,93</u>

Fonte - Elaborado pela autora.

**Tabela 4** - Análises cristalóquímicas de Topázio Imperial amarelo-alaranjado da região de Ouro Preto.

Análises Químicas da Amostra RS									
Emissão	Alta	Alta	Alta	Média	Média	Média	Baixa	Baixa	Baixa
F (%)	<u>13,89</u>	<u>14,29</u>	<u>13,85</u>	<u>13,42</u>	<u>13,44</u>	<u>13,43</u>	<u>15,50</u>	<u>13,08</u>	<u>13,00</u>
SiO <sub>2</sub> (%)	<u>32,14</u>	<u>32,67</u>	<u>31,87</u>	<u>31,81</u>	<u>32,00</u>	<u>32,12</u>	<u>34,42</u>	<u>32,30</u>	<u>32,10</u>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	<u>54,52</u>	<u>54,81</u>	<u>54,48</u>	<u>54,70</u>	<u>54,62</u>	<u>54,72</u>	<u>53,55</u>	<u>54,49</u>	<u>54,52</u>
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	<u>0,02</u>	<u>0,01</u>	<u>0,01</u>	n.d	n.d	<u>0,01</u>	<u>0,01</u>	n.d	n.d
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	<u>0,02</u>	<u>0,02</u>	<u>0,02</u>	<u>0,02</u>	<u>0,02</u>	<u>0,02</u>	<u>0,01</u>	<u>0,01</u>	<u>0,01</u>
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	<u>0,02</u>	<u>0,01</u>	<u>0,02</u>	<u>0,07</u>	<u>0,06</u>	<u>0,01</u>	n.d	n.d	n.d
CaO (%)	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Total (%)	<u>94,76</u>	<u>95,78</u>	<u>94,42</u>	<u>94,37</u>	<u>94,49</u>	<u>94,66</u>	<u>96,97</u>	<u>94,37</u>	<u>94,16</u>

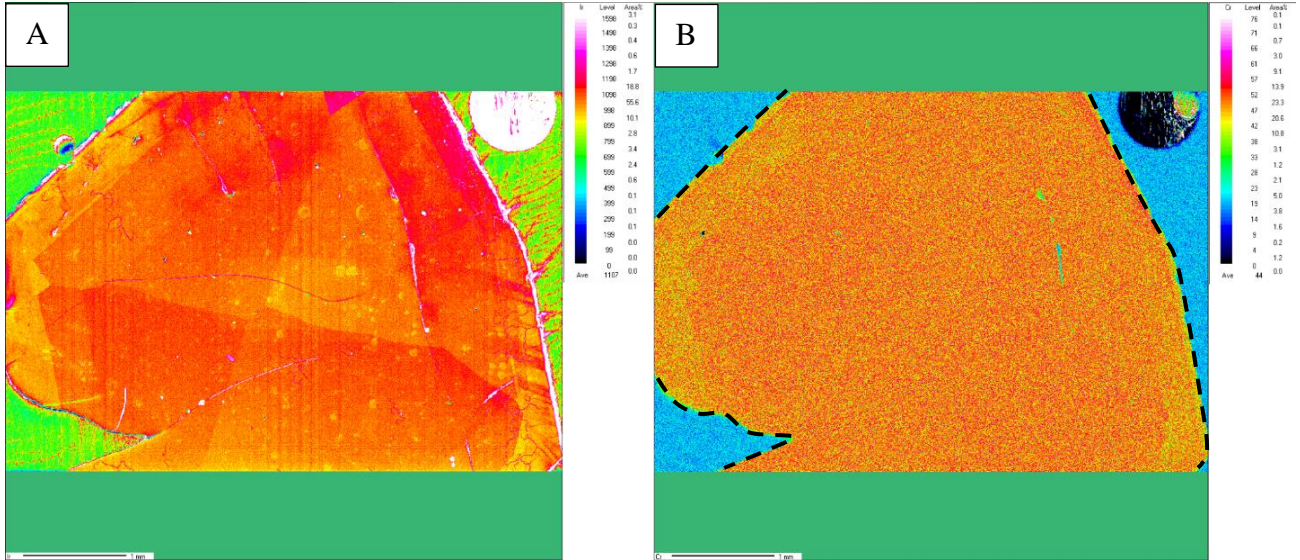
Fonte: Elaborado pela autora.

**Tabela 5** - Análises cristaloquímicas de Topázio Imperial amarelo-alaranjado OP da região de Ouro Preto.

Análises Químicas dos Topázios Imperiais da Amostra OP (%)									
Emissão	<u>Alta</u>	<u>Alta</u>	<u>Alta</u>	<u>Média</u>	<u>Média</u>	<u>Média</u>	<u>Baixa</u>	<u>Baixa</u>	<u>Baixa</u>
F (%)	<u>14,11</u>	<u>14,61</u>	<u>14,51</u>	<u>14,64</u>	<u>14,57</u>	<u>14,54</u>	<u>14,47</u>	<u>14,54</u>	<u>15,55</u>
SiO <sub>2</sub> (%)	<u>32,23</u>	<u>32,27</u>	<u>32,1</u>	<u>32,27</u>	<u>32,23</u>	<u>32,49</u>	<u>32,59</u>	<u>32,57</u>	<u>32,52</u>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	<u>55,28</u>	<u>55,38</u>	<u>55,45</u>	<u>55,59</u>	<u>55,66</u>	<u>55,83</u>	<u>55,9</u>	<u>55,72</u>	<u>55,88</u>
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	<u>n.d</u>	<u>0,01</u>	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>	<u>0,01</u>
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	<u>0,04</u>	<u>0,04</u>	<u>0,04</u>	<u>0,04</u>	<u>0,04</u>	<u>0,04</u>	<u>0,01</u>	<u>0,02</u>	<u>n.d</u>
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>
CaO (%)	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>	<u>n.d</u>
Total (%)	<u>95,73</u>	<u>96,17</u>	<u>96</u>	<u>96,37</u>	<u>96,36</u>	<u>96,78</u>	<u>96,88</u>	<u>96,52</u>	<u>97,4</u>

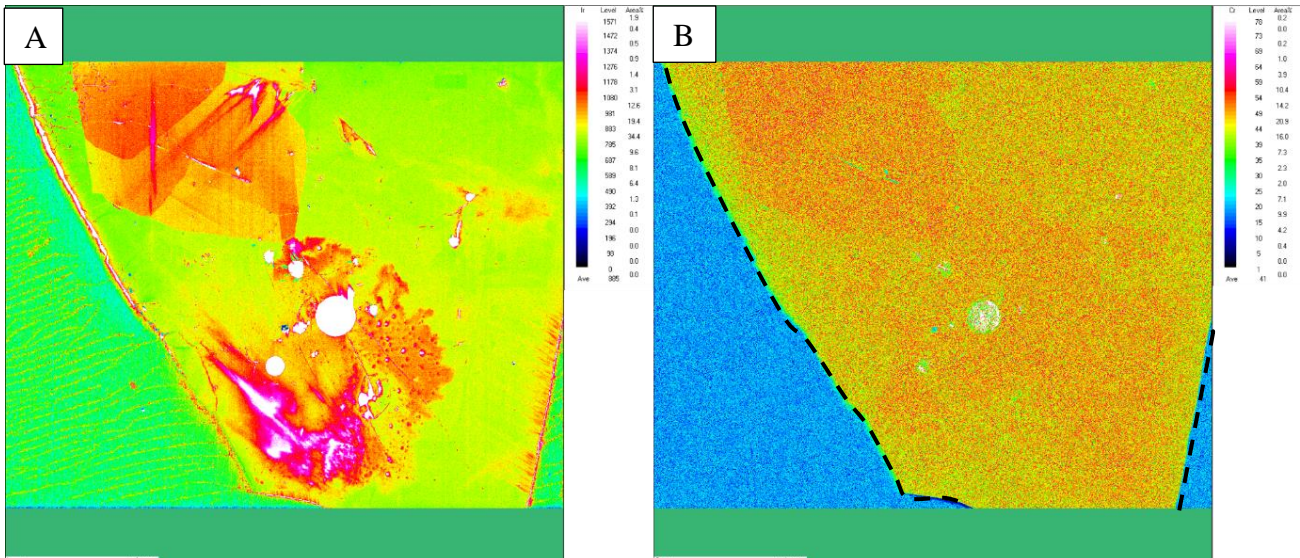
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 11 – Mapas composicionais de catodoluminescência da amostra AP de Topázio Imperial. A) Zonação química gerada pelo mapa de intensidade CL; B) Leve zonação com bordas empobrecidas em Cr em relação ao núcleo. O traço representa o limite entre a resina (azul) e o cristal.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 12 - Mapas composicionais de catodoluminescência da amostra RS de Topázio Imperial. A) Zonação química gerada pelo mapa de intensidade; B) Leve zonação com bordas empobrecidas em Cr em relação ao núcleo. O traço representa o limite entre a resina (azul) e o cristal.



Fonte: Elaborado pela autora.



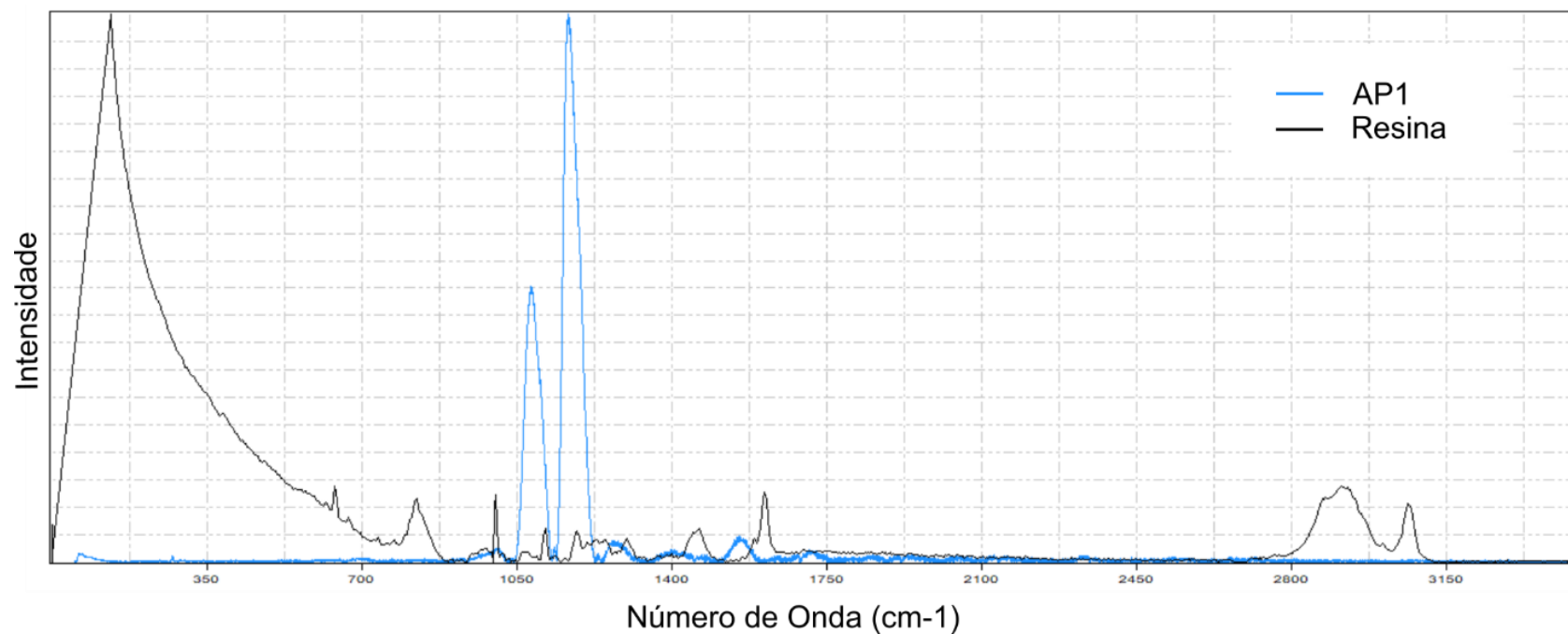
com aquisições realizadas em apenas 0.1 s para os cristais OP1 e OP2, e 0.2 s para o cristal OP3, ambos com potência de 100%, o que pode ser confirmado pelas análises composicionais que indicam que as amostras OP apresentam mais Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do que as outras. Os espectros também apresentaram padrões semelhantes, com poucas diferenças entre os picos.

Para o cristal RS (Figuras 21 e 22), também foram efetuadas aquisições de 0.1 e potência de 100%, onde devido a sua menor homogeneidade e maior quantidade de inclusões, foi utilizado o parâmetro *hole* para que as análises atingissem a subsuperfície do cristal, visando identificar se os espectros seriam mais influenciados pelos elementos presentes nas inclusões, possivelmente óxido de Fe. No entanto, não houve grandes mudanças nos espectros.

Em todas as amostras, os espectros foram obtidos entre 1000 e 2000 cm<sup>-1</sup>, sendo os picos principais em 1080 e 1170 cm<sup>-1</sup> (Figura 23), com picos secundários entre 500 e 1030 cm<sup>-1</sup> e entre 1400 e 2500 cm<sup>-1</sup>. As maiores mudanças nos espectros ocorreram nos picos secundários com grande variação de intensidade de acordo com a amostra (Figuras 24 e 25). Na figura 24, é possível observar que a amostra RS apresenta um pico característico em aproximadamente 1030 cm<sup>-1</sup> que a difere das outras amostras. Na figura 25, é possível observar que as amostras AP apresentam um pico característico em aproximadamente 1565 cm<sup>-1</sup> que a difere das outras amostras, principalmente das amostras OP que não apresentam este pico. A amostra RS fica em meio termo entre elas. A diferença de intensidade entre os picos secundários, apesar de não ser atribuída aos parâmetros vibracionais da estrutura cristalina, pode ser utilizada para diferenciar os Topázios Imperiais dessas três localidades, hipótese baseada apenas na comparação de dados deste trabalho, visto que entre as sete amostras analisadas, todas apresentaram seus próprios picos secundários característicos, AP principalmente em ~1565 cm<sup>-1</sup>, RS principalmente em ~1030 cm<sup>-1</sup> e OP a ausência do pico secundário em ~1565 cm<sup>-1</sup>.

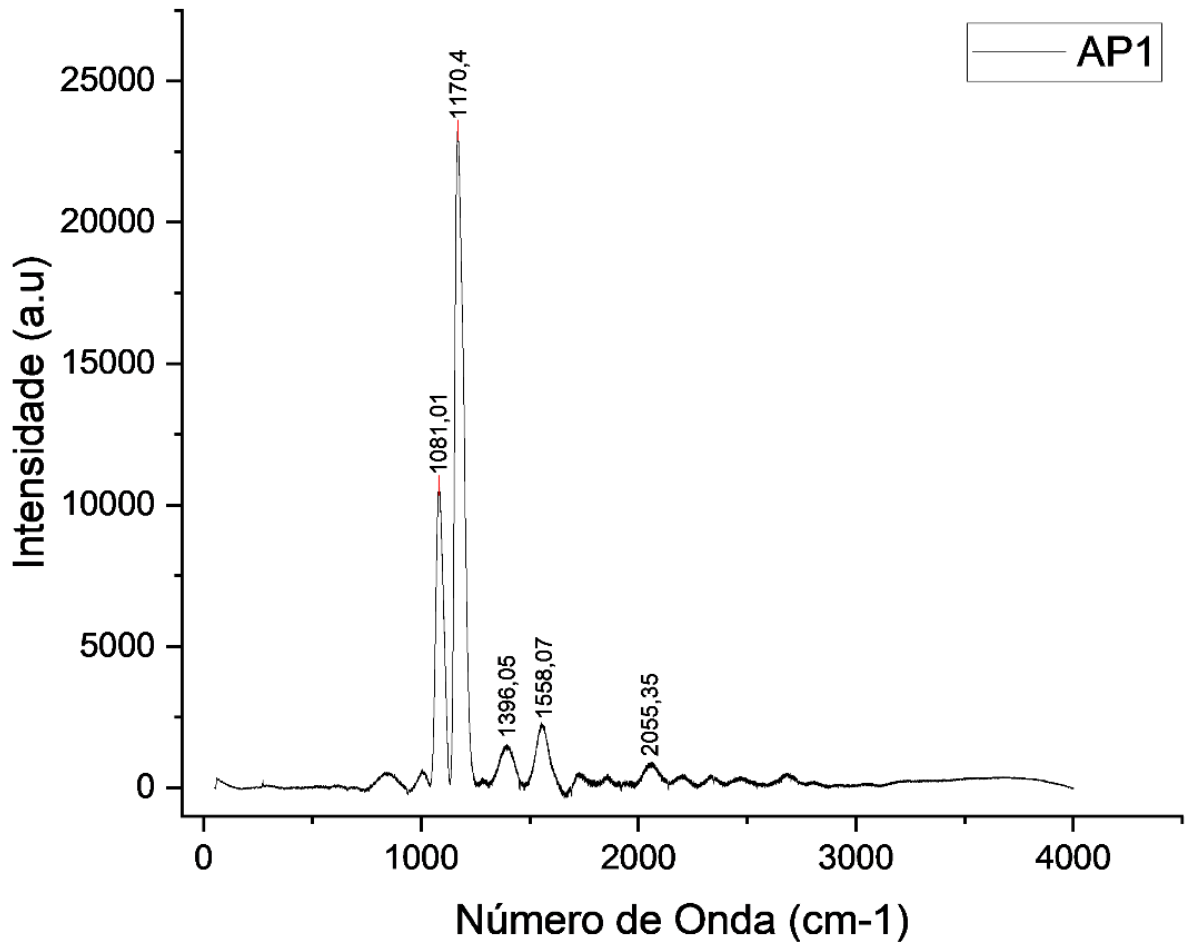
Apesar da geração do espectro, não foi possível identificar a origem dos picos e correlacionar com os espectros adquiridos na literatura (Figura 26 e 27), que se mostram semelhantes, devido à diferença de equipamento empregado, sendo utilizado geralmente o espectrômetro Raman com *laser* de 532 ou 780 nm, e para as análises desse trabalho, foi utilizado um *laser* de 633 nm, impossibilitando a comparação com outros trabalhos.

Figura 14 – Comparação entre um dos espectros Raman da amostra AP1 com o espectro da resina, variando entre 50-4000  $\text{cm}^{-1}$ .



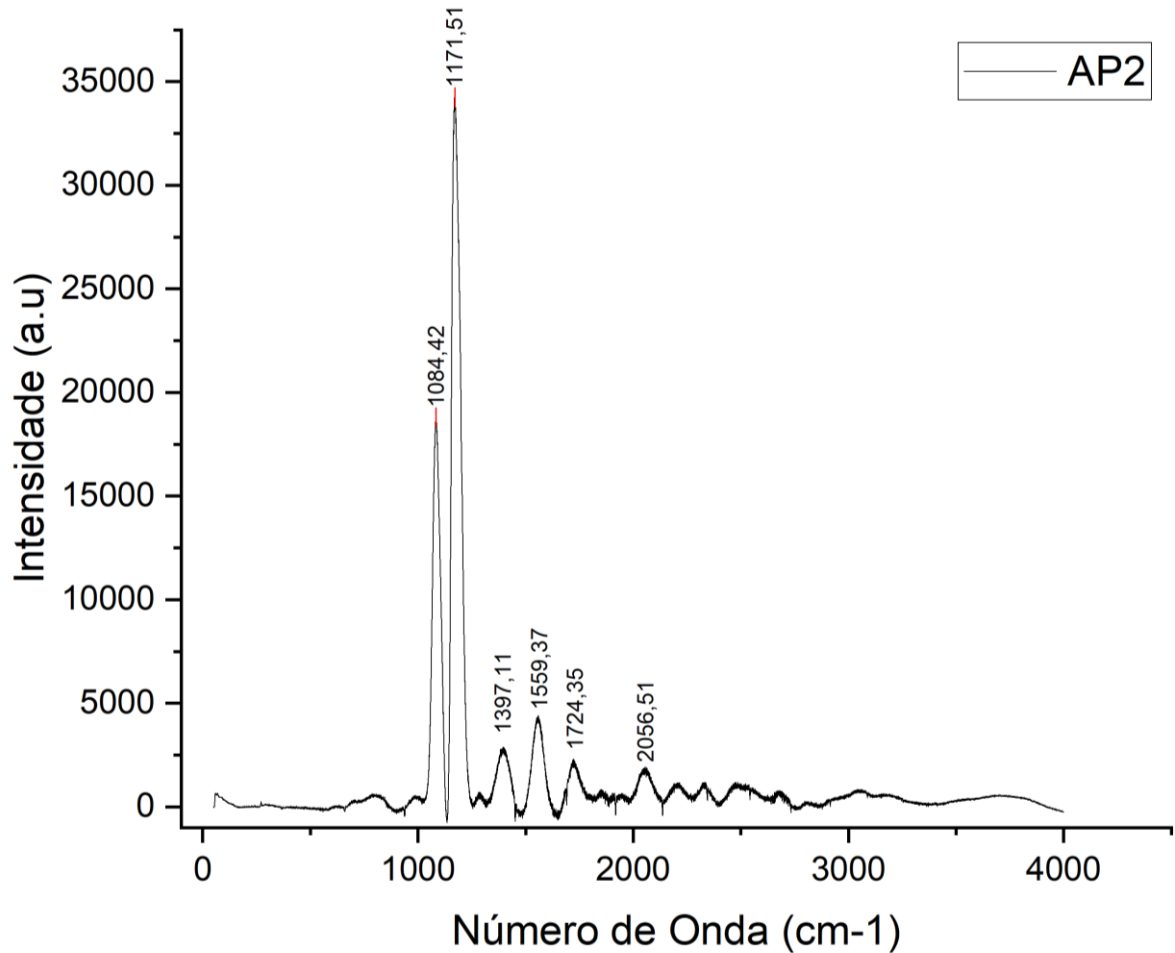
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 15 – Espectro Raman da amostra AP1 de topázio imperial, variando entre 50-4000  $\text{cm}^{-1}$ . Este espectro foi adquirido em uma seção paralela ao eixo c. Não foi possível atribuir os picos a parâmetros vibracionais da estrutura do cristal.



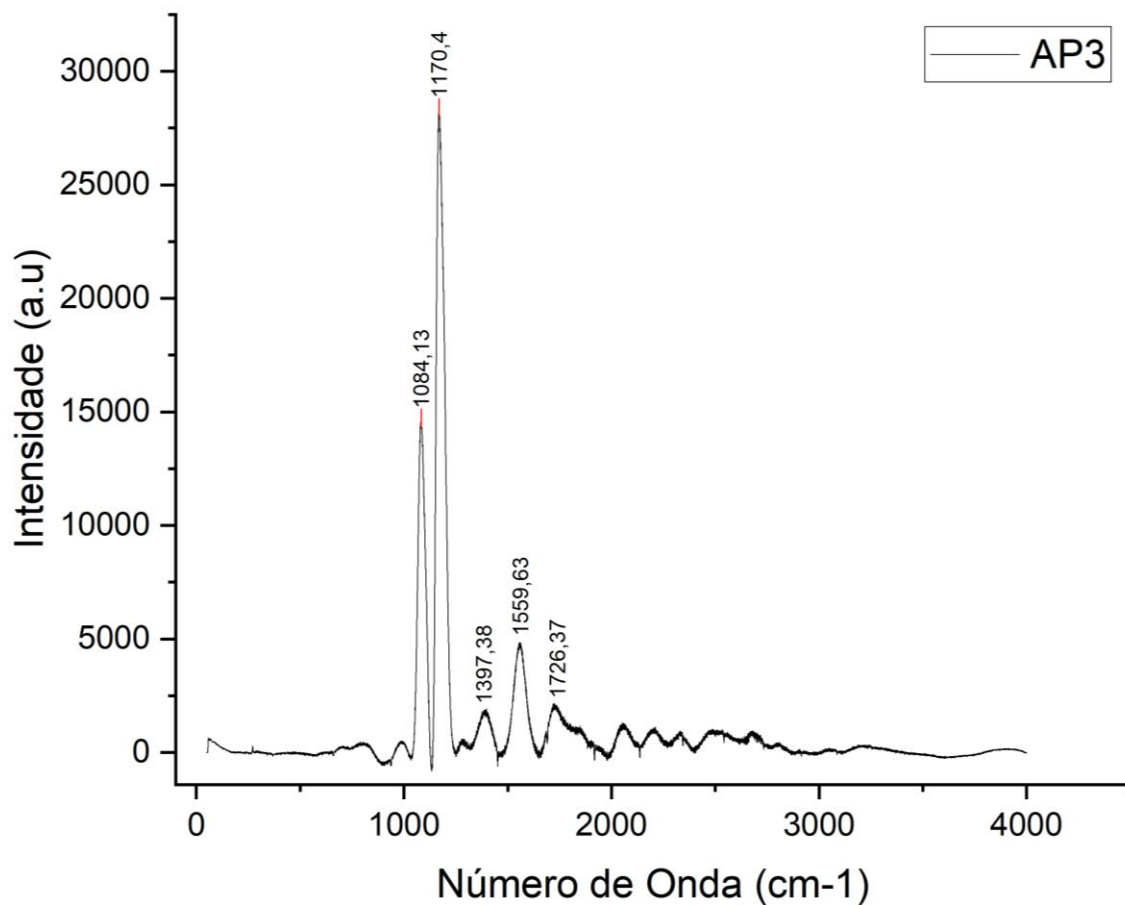
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 16 – Espectro Raman da amostra AP2 de topázio imperial, variando entre 50-4000  $\text{cm}^{-1}$ . Este espectro foi adquirido em uma seção paralela ao eixo c. Não foi possível atribuir os picos a parâmetros vibracionais da estrutura do cristal.



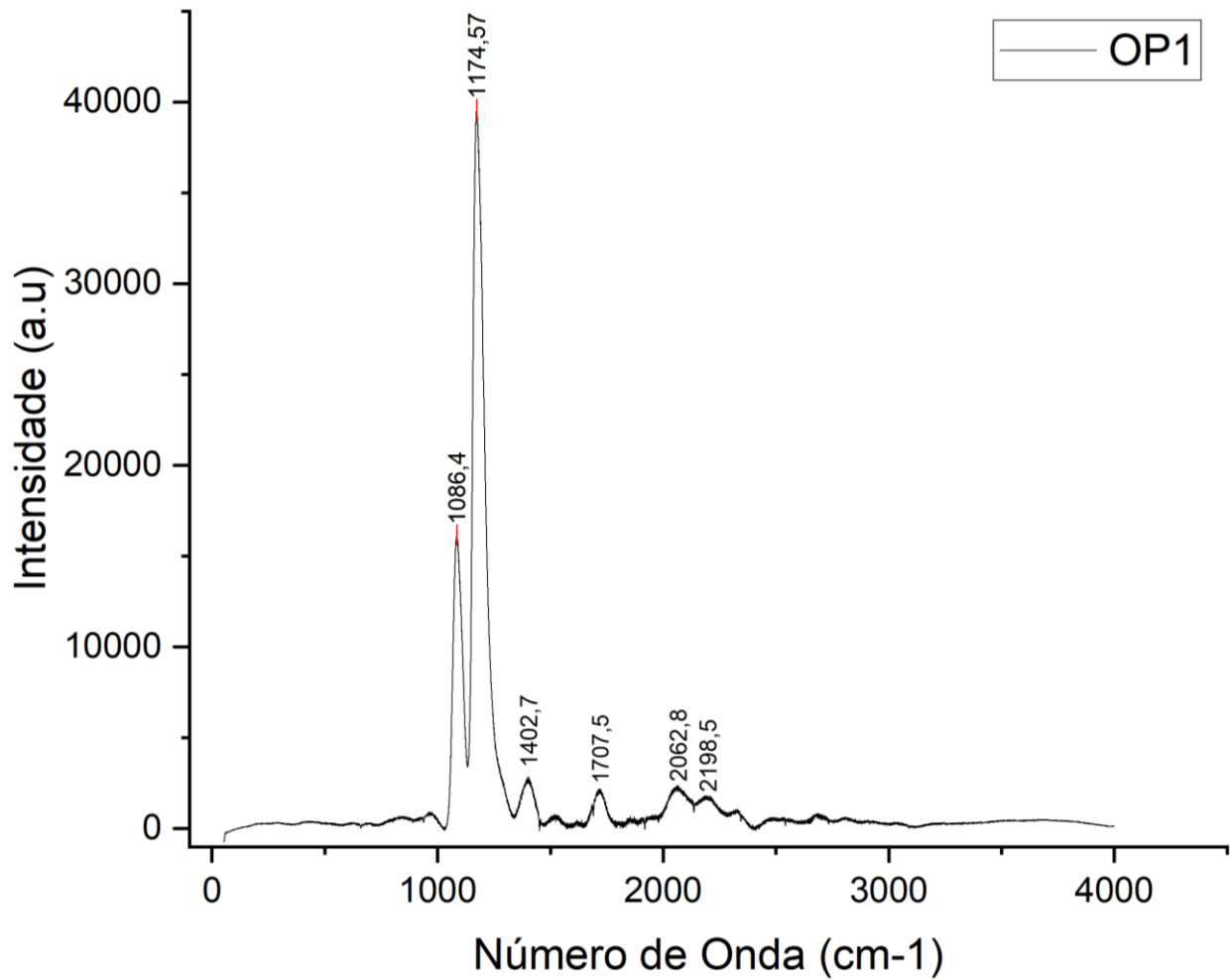
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 17 – Espectro Raman da amostra AP3 de topázio imperial, variando entre 50-4000  $\text{cm}^{-1}$ . Este espectro foi adquirido em uma seção paralela ao eixo c. Não foi possível atribuir os picos a parâmetros vibracionais da estrutura do cristal.



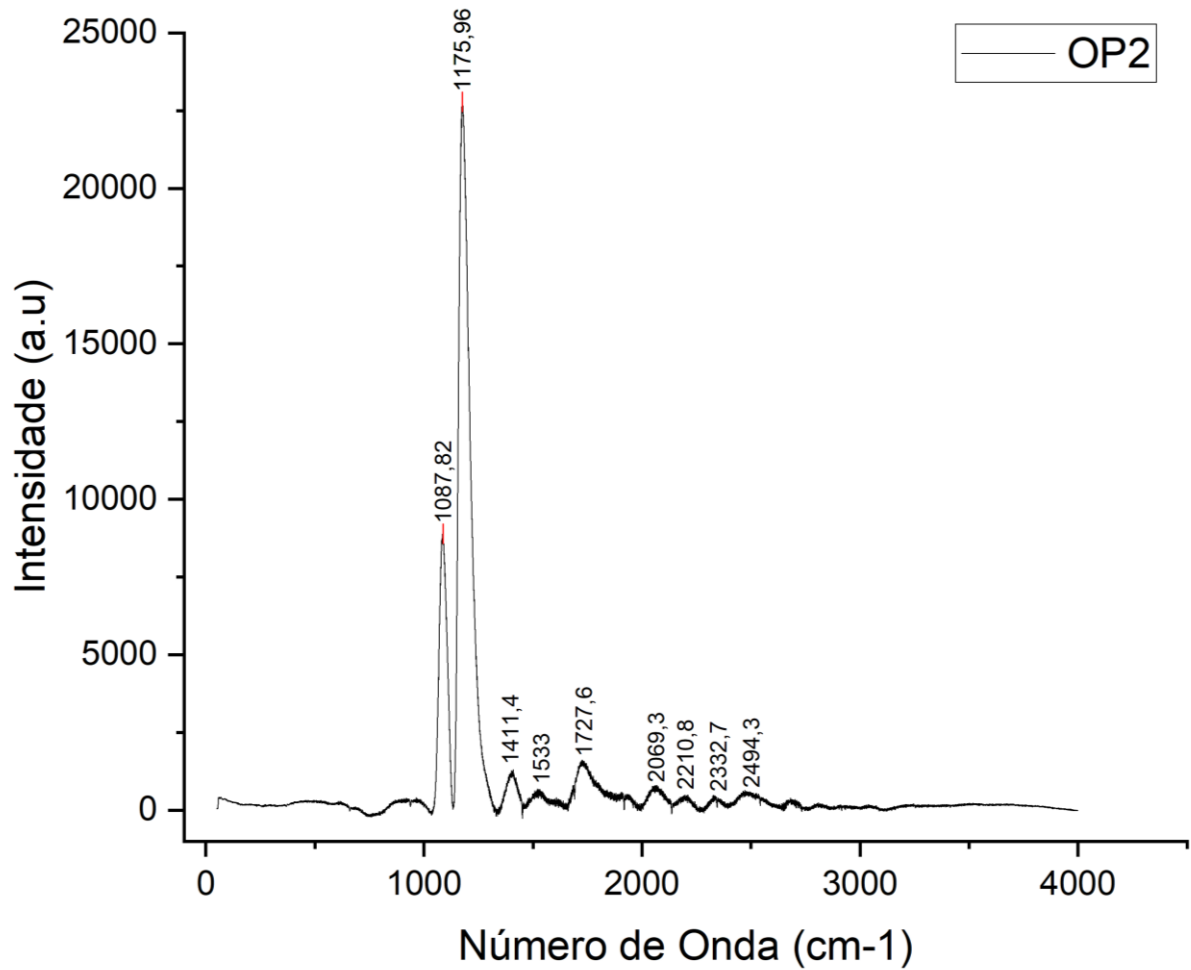
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 18 - Espectro Raman da amostra OP1 de topázio imperial, variando entre 50-4000  $\text{cm}^{-1}$ . Este espectro foi adquirido em uma seção paralela ao eixo c. Não foi possível atribuir os picos a parâmetros vibracionais da estrutura do cristal.



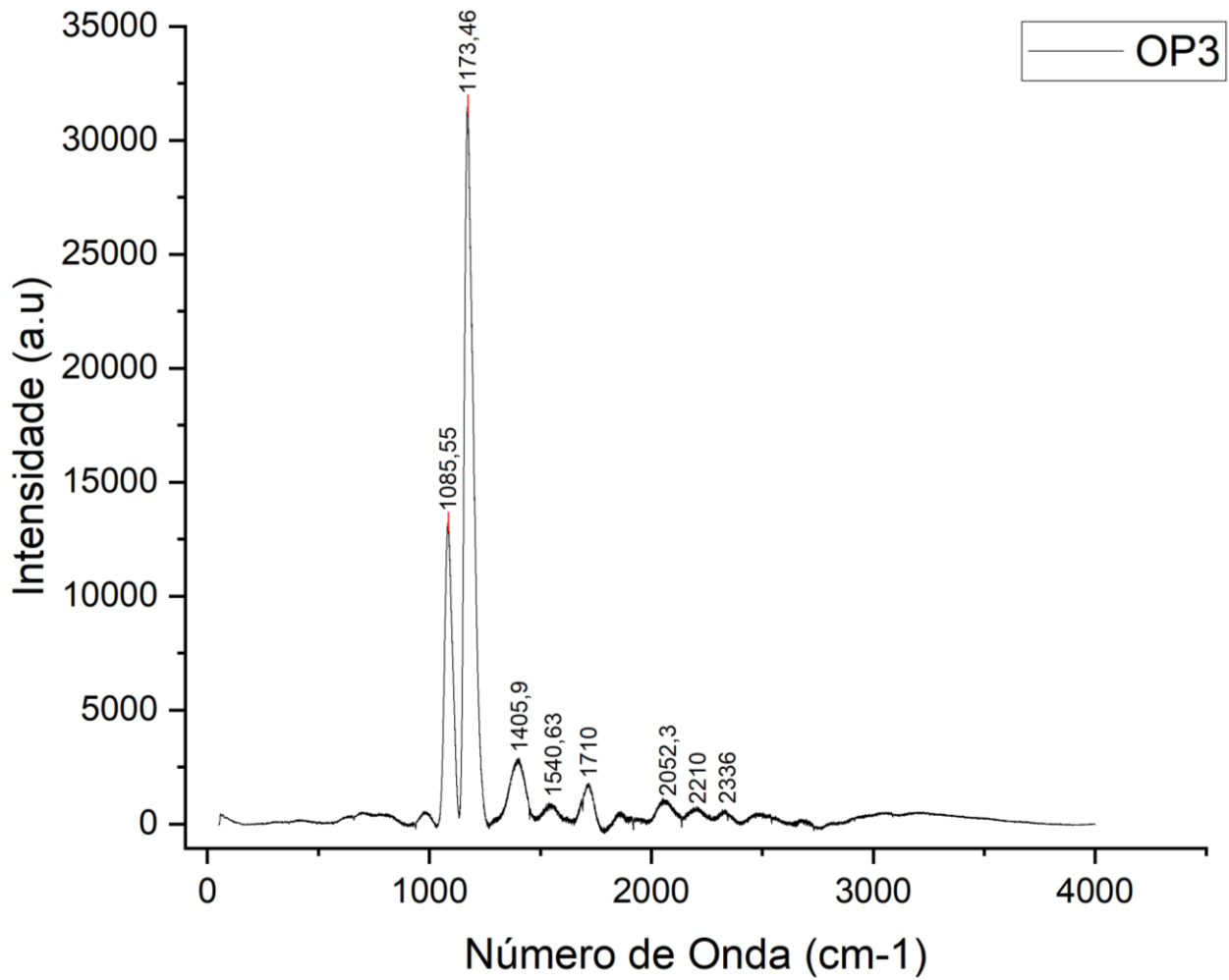
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 19 - Espectro Raman da amostra OP2 de topázio imperial, variando entre 50-4000  $\text{cm}^{-1}$ . Este espectro foi adquirido em uma seção paralela ao eixo c. Não foi possível atribuir os picos a parâmetros vibracionais da estrutura do cristal.



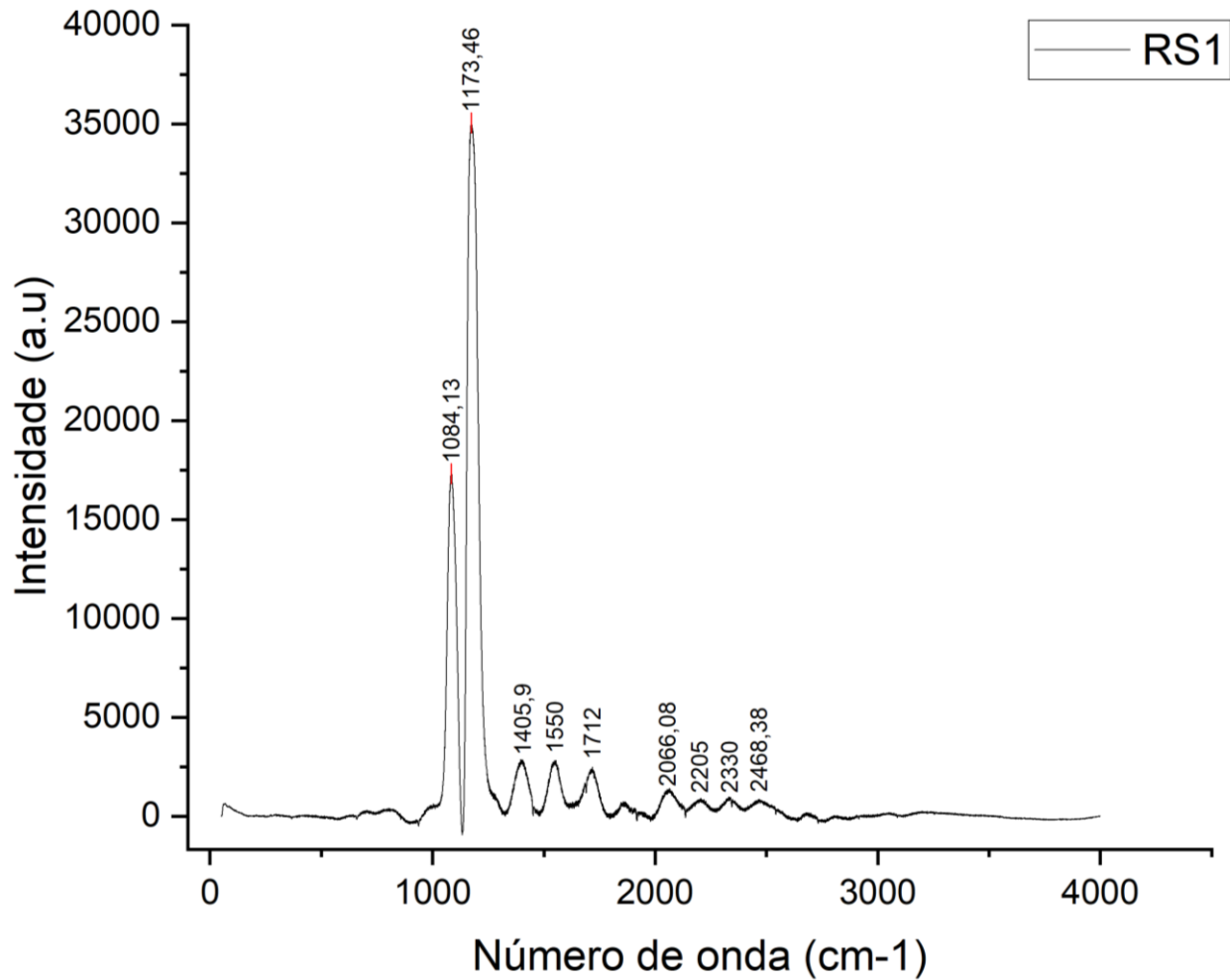
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 20 - Espectro Raman da amostra OP3 de topázio imperial, variando entre 50-4000  $\text{cm}^{-1}$ . Este espectro foi adquirido em uma seção paralela ao eixo c. Não foi possível atribuir os picos a parâmetros vibracionais da estrutura do cristal.



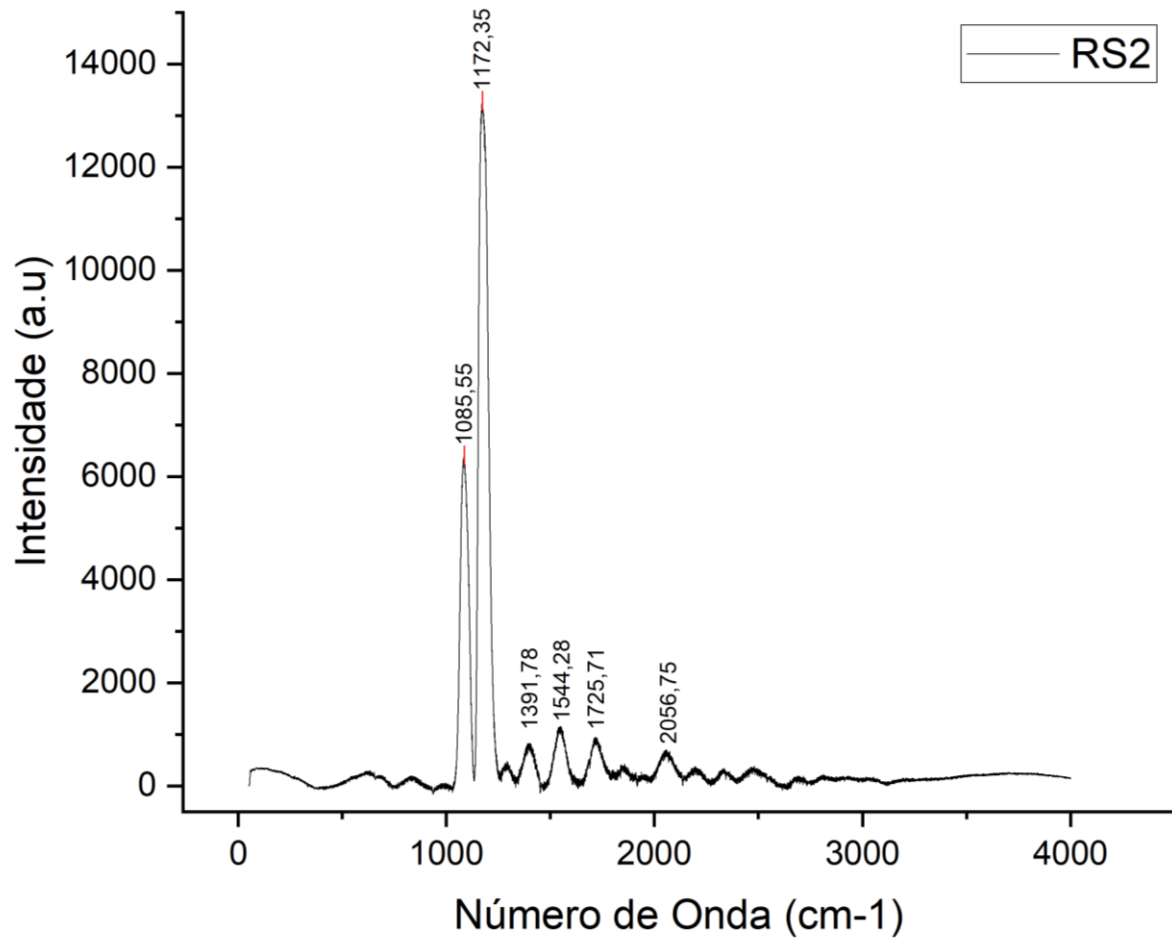
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 21 - Espectro Raman da amostra RS1 de topázio imperial com um hole de 400 e, variando entre 50-4000  $\text{cm}^{-1}$ . Este espectro foi adquirido em uma seção paralela ao eixo c. Não foi possível atribuir os picos a parâmetros vibracionais da estrutura do cristal.



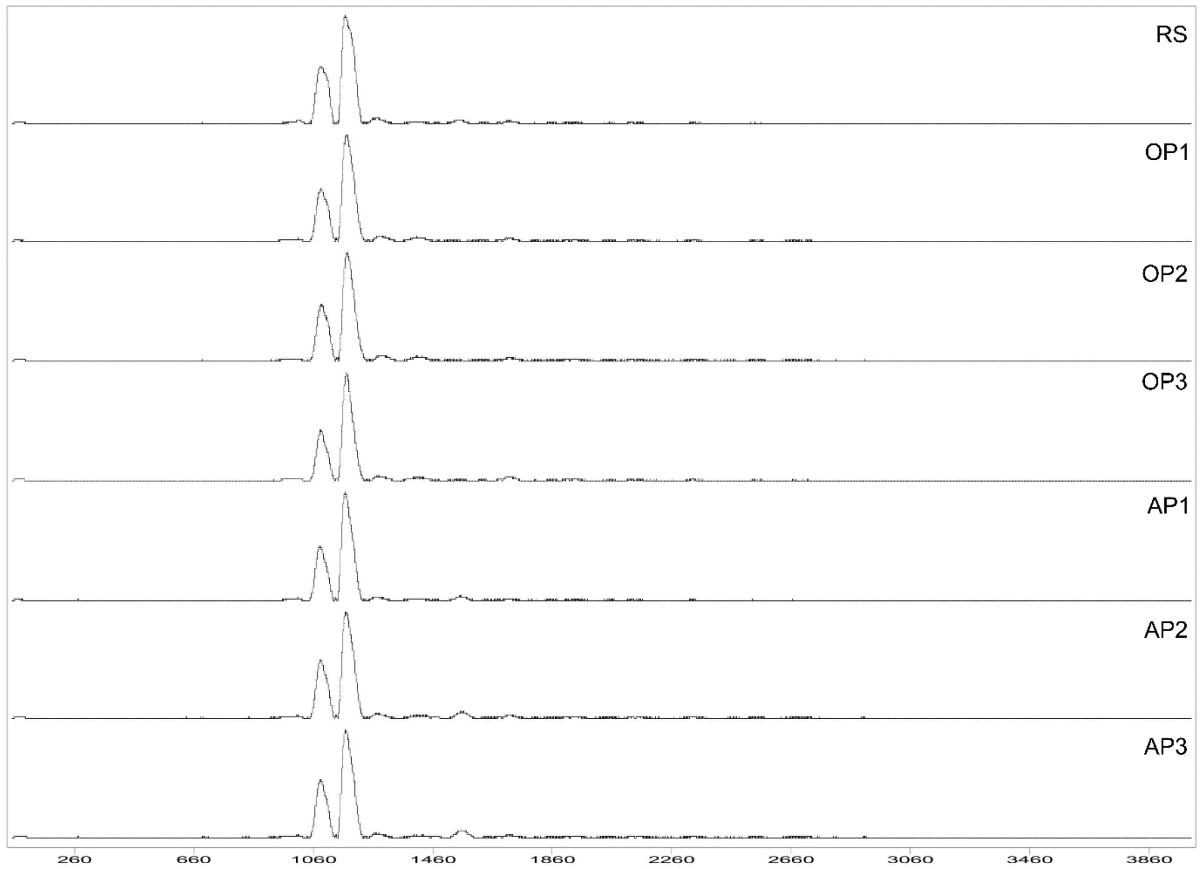
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 22 - Espectro Raman da amostra RS2 de topázio imperial, variando entre 50-4000  $\text{cm}^{-1}$ . Este espectro foi adquirido em uma seção paralela ao eixo c.



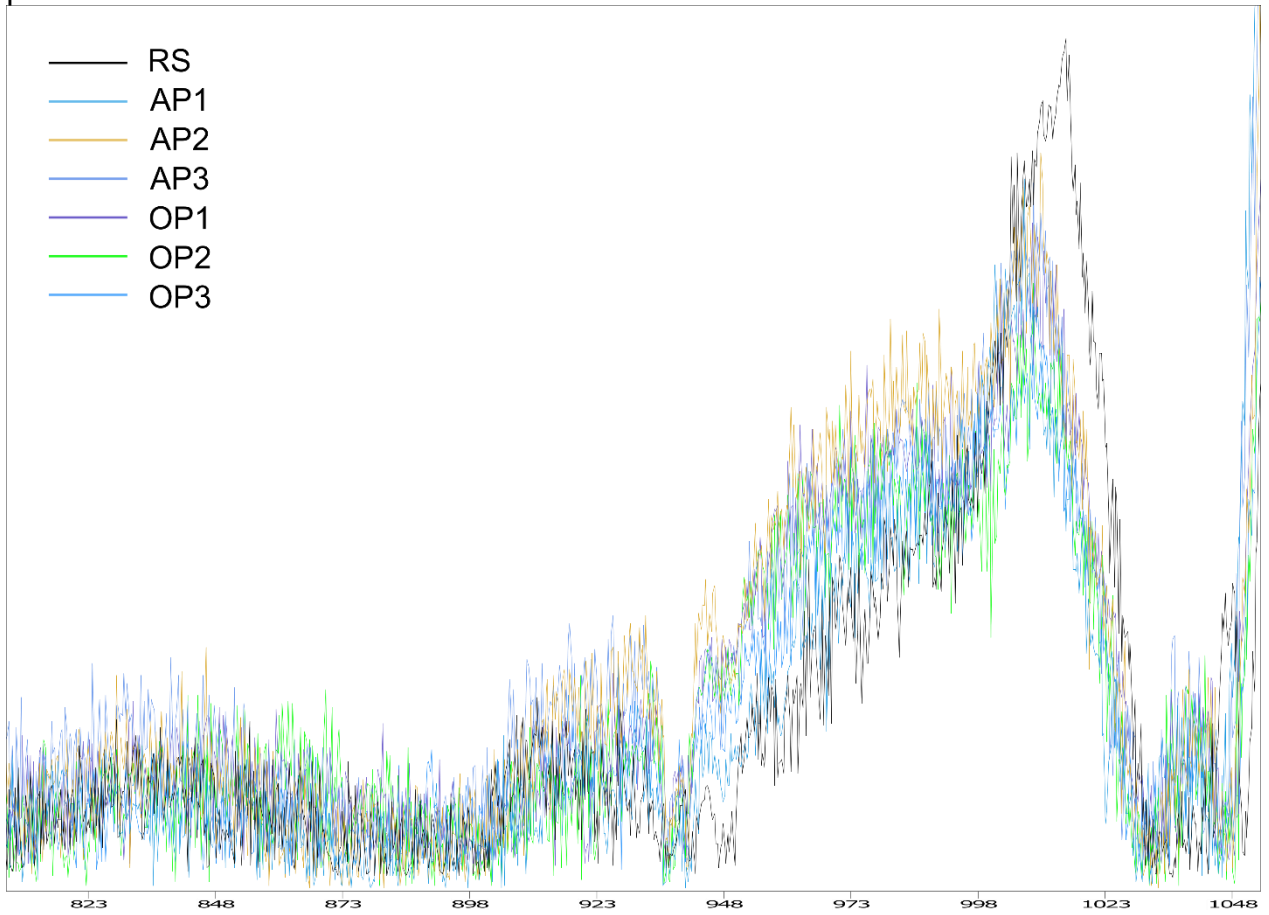
Fonte: Elaborado pela autora

Figura 23 – Todos os espectros Raman das amostras de Topázio Imperial. Espectros adquiridos em uma seção paralela ao eixo com picos principais concentrados entre 1080 e 1170  $\text{cm}^{-1}$ .



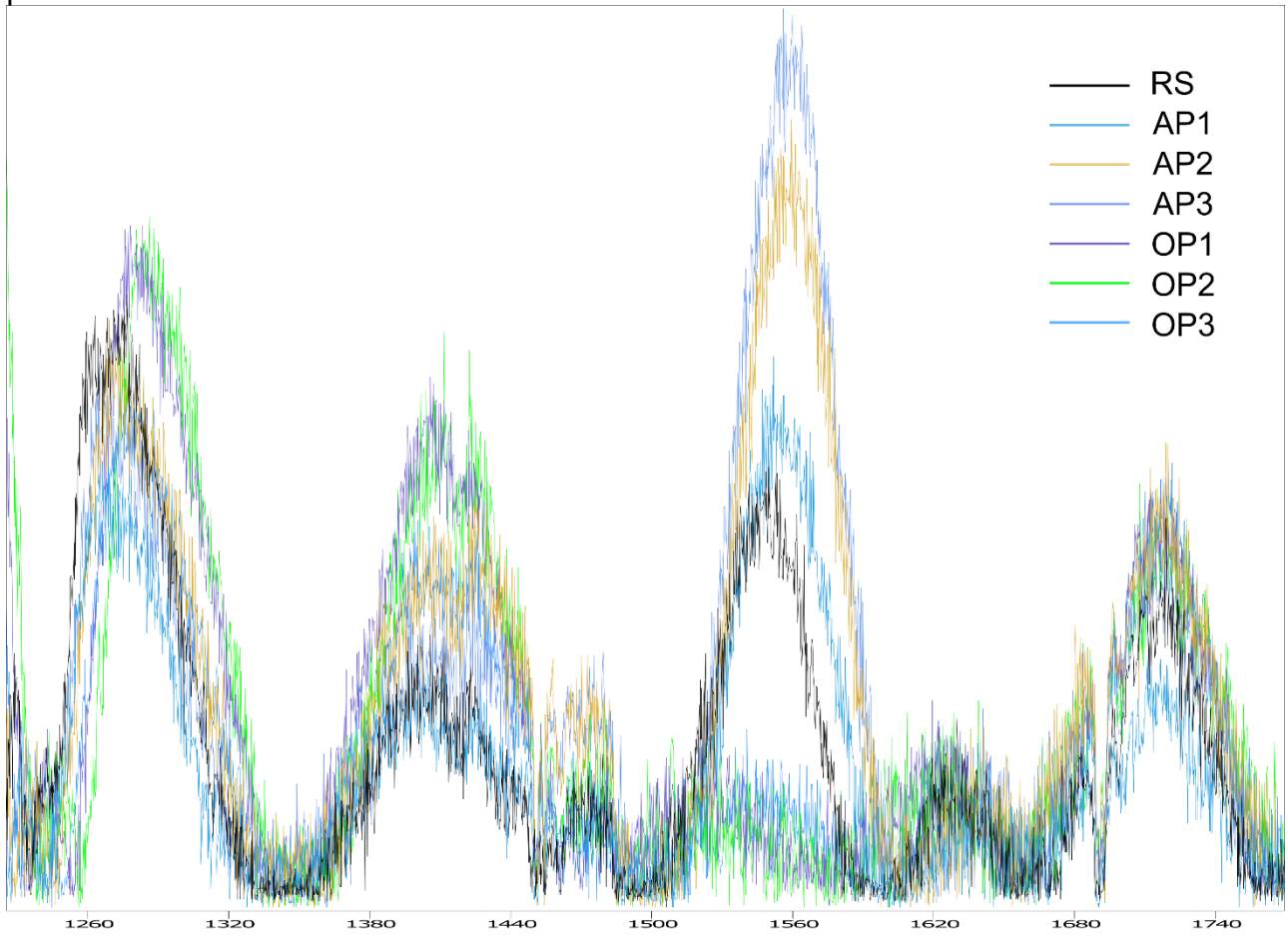
Fonte: Elaborado pela autora

Figura 24 – Todos os espectros Raman das amostras de Topázio Imperial com foco nos picos secundários de 800 a 1100  $\text{cm}^{-1}$ .



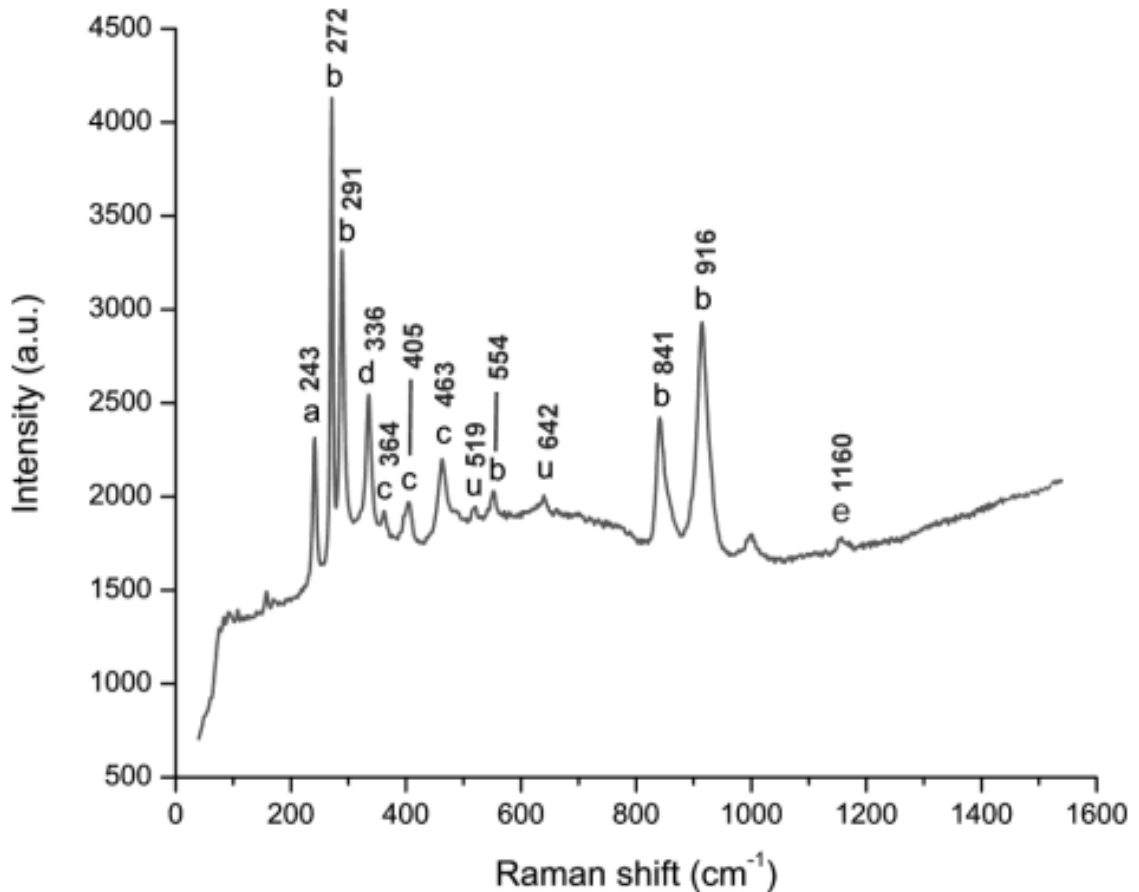
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 25 – Todos os espectros Raman das amostras de Topázio Imperial com foco nos picos secundários de 1200 a 1800  $\text{cm}^{-1}$ .



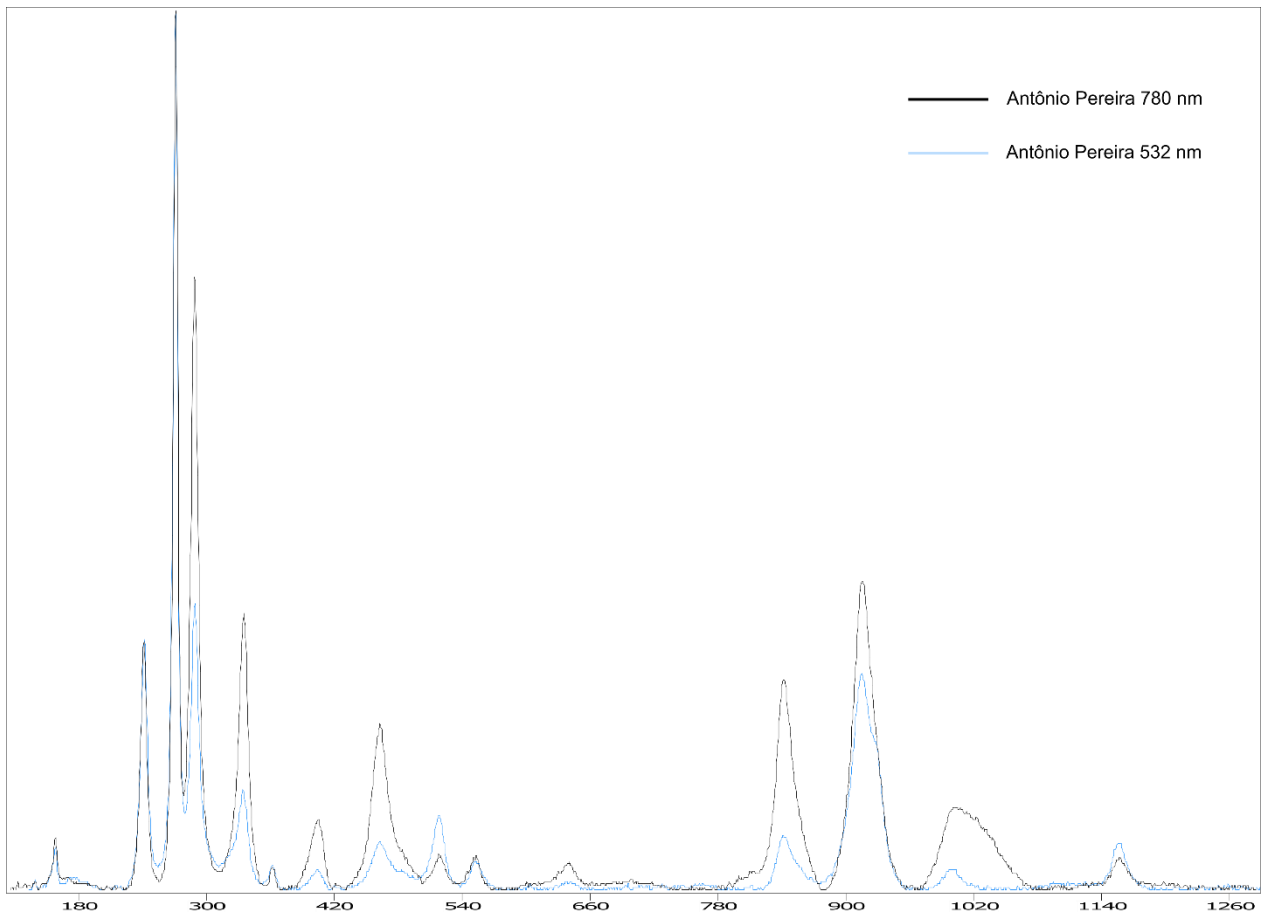
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 26 – Espectro Raman representativo de todos os cristais de topázio imperial, variando entre 40-1600 nm. Esse espectro foi adquirido em uma seção perpendicular ao eixo c. As atribuições de pico: 'a' deformação simétrica do anel Si-O; 'b' modos vibracionais de [SiO<sub>4</sub>] tetraedros; 'c' modos de alongamento de [AlO<sub>6</sub>] octaedros; modos de alongamento 'd' de Al-F; 'e' grupos OH de flexão no plano; Picos não atribuídos 'u'.



Fonte: Gauzzi *et al* (2018).

Figura 27 – Espectro Raman representativo dos cristais de Topázio Imperial de Antônio Pereira – Ouro Preto (MG) adquiridos com dois lasers diferentes, 532 e 780 nm.



Fonte: RRUFF PROJECT, Mineralogical database.

## VII. CONCLUSÃO

A combinação dos mapas composicionais com as análises químicas geradas pelo MEV-CL permitiu confirmar a presença dos principais óxidos e de alguns elementos traços  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  e o  $\text{V}_2\text{O}_3$ . Os elementos principais,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{F}^-$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , permitem classificar as amostras como um flúor-silicato de alumínio e seus teores semelhantes aos apresentados na literatura.

Numa tentativa de correlacionar os mapas de intensidade CL com a gênese e os processos de cristalização, podemos sugerir uma relação com o evento tectonotermal que ocorreu durante a Orogenia Brasileira, em 520-485 Ma que, teria gerado fluídos de origem profunda, os quais migraram por meio de zonas de cisalhamento e falhas, atingindo os níveis superiores da crosta, conforme descrito nas literaturas. Nesse transporte, foram incorporados metais no fluído, formando um cinturão de Au-Pd e outras mineralizações na borda do Cráton São Francisco, como as mineralizações de Topázio Imperial no Quadrilátero Ferrífero. Essa correlação se dá devido à heterogeneidade observada no centro dos mapas CL, que diminui em direção as bordas. Ou seja, as maiores concentrações de impurezas estão localizadas no centro da região analisada, diminuindo em direção a borda, o que pode estar relacionada com a recristalização e remoção das impurezas da estrutura do cristal devido a influência dos eventos tectonotermiais, metamórficos e hidrotermais, já mencionados.

De acordo com a literatura, a hipótese mais provável para a gênese do Topázio Imperial é um processo hidrotermal desvinculado de um metamorfismo, no qual o mineral teria sido cristalizado a partir de fluídos hidrotermais de composição essencialmente aquo-carbônica, com salinidade baixa a moderada, em condições de temperatura variando de 240 a 320°C e pressões de 1,7 a 3,2 kbar.

Portanto, essa heterogeneidade obtida por meio dos mapas CL pode estar, de fato, relacionada com as precipitações e dissoluções geradas pelos eventos metamórficos e hidrotermais a que os minerais foram submetidos.

Para os espectros Raman obtidos, o máximo que se pode sugerir é que os cristais apresentam uma luminescência considerável, que foi detectada nos espectros, devido à presença de impurezas e defeitos na estrutura do cristal, mas como a maioria dos

espectros da literatura foram obtidos usando espectrômetros Raman com *laser* de 532 e 780 nm, não foi possível correlacionar os dados e definir os parâmetros vibracionais que foram detectados pelo equipamento. É importante destacar que os espectros de todos os cristais AP, OP e RS se mostraram semelhantes, sendo os maiores picos localizados entre 1080 e 1170  $\text{cm}^{-1}$ . As maiores diferenças entre os espectros podem ser observadas nos picos secundários localizados entre 1300 e 2500  $\text{cm}^{-1}$ . Foi possível observar que as amostras AP apresentam um pico característico em aproximadamente 1565  $\text{cm}^{-1}$ ; a amostra RS apresenta um pico característico em  $\sim 1030 \text{ cm}^{-1}$ ; e as amostras OP apresentam uma ausência do pico secundário em  $\sim 1565 \text{ cm}^{-1}$ . A diferença de intensidade entre os picos secundários, apesar de não ter sido possível associar à presença de defeitos e impurezas na estrutura cristalina, pode ser utilizada como parâmetro para diferenciar os Topázios Imperiais dessas três localidades, hipótese baseada apenas na comparação de dados deste trabalho, visto que, entre as sete amostras analisadas, todas apresentaram seus próprios picos secundários característicos que tornaram possível diferenciá-las, isso devido ao fato de que cada material apresenta seu próprio espectro Raman.

Por fim, não foi possível estabelecer o *fingerprint* do Topázio Imperial baseado nos resultados obtidos, mas foi possível diferenciá-los por meio dos espectros adquiridos. Recomenda-se que sejam feitos estudos mais aprofundados da teoria da espectroscopia Raman, para que seja possível identificar e atribuir os causadores dos picos no espectro do Topázio Imperial. Recomenda-se que os cristais sejam novamente analisados utilizando espectrômetros com diferentes *lasers*, de preferência *lasers* com maior comprimento de onda ou maior energia de excitação, para reduzir a interferência da luminescência, como, por exemplo, os de 532, 785 ou 1064 nm, possibilitando a comparação com a literatura. Além disto, a utilização de métodos complementares como o LA-ICP-MS pode proporcionar uma melhor caracterização química e associação geológica do local de origem, auxiliando na definição da procedência, identificando o *fingerprint* já estabelecido na literatura, contribuindo para bancos de dados gemológicos e novas metodologias para análises gemológicas e forenses.

## VIII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAÚJO, T. G. R. *Fingerprint e estudo cristalográfico do topázio imperial da região de Ouro Preto (Minas Gerais, Brasil)*. 2018.

ALKMIM, F. F.; MARSHAK, S. Transamazonian orogeny in the southern São Francisco craton region, Minas Gerais: evidence for Paleoproterozoic collision and collapse in the Quadrilátero Ferrífero. *Precambrian Research*, v. 90, p. 29-58, 1998.

BALTAZAR, O. F.; ZUCCHETTI, M. Lithofacies associations and structural evolution of the Archean Rio das Velhas greenstone belt, Quadrilátero Ferrífero, Brazil: A review of the setting of gold deposits. *Ore Geology Reviews*, (no prelo), 2007, 29 p.

BERSANI, D.; LOTTICI, P. P. Applications of Raman spectroscopy to gemology. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 397, p. 2631-2646, 2010.

CHEMALE Jr., F.; ROSIÈRE, C. A.; ENDO, I. The tectonic evolution of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Precambrian Research*, v. 65, p. 25-54, 1994.

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. *Rock-forming minerals: orthosilicates*. 2. ed. London: Longman, 1982. 919 p. (v. 1A).

DORR II, J. V. N. *Physiographic, stratigraphic and structural development of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil: U.S. Geological Survey Professional Paper 641-A*. Washington, D.C.: United States Government Printing Office, 1969. 109 p.

EATON-MAGAÑA, S. et al. Raman and photoluminescence mapping of gem materials. *Minerals*, v. 11, n. 2, p. 177, 2021. DOI: 10.3390/min11020177.

ENDO, I. Regimes tectônicos do Arqueano e Proterozóico no interior da placa sanfranciscana: Quadrilátero Ferrífero e áreas adjacentes, Minas Gerais. 1997. 243 p. Tese (Doutorado em Geociências) – Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.

GAUZZI, Teodoro et al. The fingerprint of imperial topaz from Ouro Preto region (Minas Gerais state, Brazil) based on cathodoluminescence properties and composition. *Mineralogical Magazine*, v. 82, n. 4, p. 943-960, 2018.

GANDINI, A. L. *Mineralogia, inclusões fluidas e aspectos genéticos do topázio imperial da Região de Ouro Preto, Minas Gerais*. 1994. Dissertação (Mestrado em Mineralogia e Petrologia) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994. DOI: 10.11606/D.44.1994.tde-20032014-103510. Acesso em: 20 nov. 2023.

HINRICHS, R.; PORCHER, C. C. *Catodoluminescência: Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre: IGeo/UFRGS, 2014. p. 173-181.

KLEIN, Cornelis; DUTROW, Barbara W. *Manual de Ciência dos Minerais*. 23. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

*Mapa Geológico do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais – Brasil*. 2019. Base de dados Qfe 2050 – Centro de Estudos Avançados.

LICCARDO, Antonio. Turismo mineral em Minas Gerais, BR. *Revista Brasileira de Geociências*, São Paulo, v. 3, n. 2, p. 308-317, 2007.

MACHADO, N.; CARNEIRO, M. A. U-Pb evidence of late Archean tectonothermal activity in the southern São Francisco shield, Brazil. *Canadian Journal of Earth Science*, v. 29, p. 2341-2346, 1992.

MACHADO, N.; NOCE, C. M.; LADEIRA, E. A.; BELO DE OLIVEIRA, O. U-Pb geochronology of Archean magmatism and Proterozoic metamorphism in the Quadrilátero Ferrífero, southern São Francisco craton, Brazil. *Geological Society of America Bulletin*, v. 104, n. 9, p. 1221-1227, 1992.

MAGALHÃES, N. M. *Estudo geoquímico de topázio e de suas propriedades termoluminescentes*. 1989. 125 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1989.

MARMO, Adriana. O império do topázio. *Veja São Paulo*, São Paulo, 18 nov. 2011. Disponível em: <<https://vejasp.abril.com.br/cidades/o-imperio-do-topazio/>>. Acesso em: 3 dez. 2024.

MARSHAK, S.; ALKMIM, F. F. Proterozoic contraction/extension tectonics of the southern São Francisco region, Minas Gerais, Brazil. *Tectonics*, v. 8, p. 555-571, 1989.

MERCEDES-BENZ. *Gemas do Brasil (Gems of Brazil)*. São Bernardo do Campo: Mercedes-Benz, 1987. 130 p.

MINAS GERAIS. Secretaria de Estado de Desenvolvimento Econômico. *Diagnóstico do setor mineral de Minas Gerais: documento-base para formulação do Plano Estadual da Mineração*. Belo Horizonte, 2020. Disponível em: <https://dspace.almg.gov.br/handle/11037/45085>. Acesso em: 14 nov. 2024.

NADUR, Angela Vido. *A lapidação de gemas no panorama brasileiro*. 2009. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

NOCE, C. M.; MACHADO, N.; TEIXEIRA, W. U-Pb geochronology of gneisses and granitoids in the Quadrilátero Ferrífero (southern São Francisco craton): age constraints for Archean and Paleoproterozoic magmatism and metamorphism. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 28, p. 95-102, 1998.

NOCE, C. M. Geochronology of the Quadrilátero Ferrífero: a review. *Geonomos*, v. 8, n. 1, p. 15-23, 2000.

PRECISVALLE, N.; et al. *Relação entre características químicas e estruturais do topázio com ênfase na origem genética de amostras de topázio*. Plinius, n. 48, 2022. DOI: 10.19276/plinius.2022.01010.

RENGER, F. E.; NOCE, C. M.; ROMANO, A. W.; MACHADO, N. Evolução sedimentar do Supergrupo Minas: 500 Ma de registro geológico no Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brasil. *Geonomos*, v. 2, n. 1, p. 1-11, 1994.

ROESER, H. M. P.; ROESER, P. A. O Quadrilátero Ferrífero-MG, Brasil: aspectos sobre sua história, seus recursos minerais e problemas ambientais relacionados. *Geonomos*, v. 18, n. 1, p. 33-37, 2010.

ROMANO, A. W. Evolution tectonique de la région MW du Quadrilatère Ferrifère-Minas Gerais. Brésil. 1989. 259 p. Tese (Doutorado em Geologia) – Université de Nancy I, Nancy, França.

ROMANO, A. W.; BERTRAND, J. M.; MICHARD, A.; ZIMMERMANN, J. L. Tectonique tangentielle et décrochements d'âge Protérozoïque inférieur (orogénese transamazonienne, environ 2000 Ma) au Nord du "Quadrilatère Ferrifère" (Minas Gerais, Brésil). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, v. 313, p. 1195-1200, 1991.

RRUFF PROJECT. Mineralogical database. Disponível em: <https://rruff.info/>. Acesso em: 4 dez. 2024.

SCHRANK, A.; MACHADO, N. Idades U–Pb em monazitas e zircões do distrito aurífero de Caeté, da mina de Cuiabá e do depósito de Carrapato–Quadrilátero Ferrífero (MG). In: *39º Congresso Brasileiro de Geologia*. Salvador: Sociedade Brasileira de Geologia, 1996, p. 473–475.

SCHRANK, A.; MACHADO, N.; STERN, R. Eventos no Arqueano com base em idades U/Pb–SHRIMP de zircões detríticos em metassedimentos da mina de Morro Velho–

Quadrilátero Ferrífero–Minas Gerais. In: *41° Congresso Brasileiro de Geologia*. João Pessoa: Sociedade Brasileira de Geologia, 2002, p. 527.

SMITH, E.; DENT, G. *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*. Chichester: John Wiley & Sons, 2005. SMITH, E.; DENT, G. *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*. Chichester: John Wiley & Sons, 2005.

TARASHCHAN, A. N.; TARAN, M. N.; RAGER, H.; IWANUCH, W. Luminescence spectroscopic study of Cr<sup>3+</sup> in Brazilian topazes from Ouro Preto. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 32, p. 679-690, 2006.