

TRATAMENTO POR RADIAÇÃO GAMA EM CRISTAIS DE AMETISTA DA REGIÃO DE PROGRESSO/RS

GAMMA RADIATION-INDUCED TREATMENT IN AMETHYST CRYSTALS FROM PROGRESSO REGION/RS

Larissa Lanes Tononi¹, Lauren da Cunha Duarte², Pedro Luiz Juchem², Mauricio Thadeu Fenilli de Menezes¹, Jurgen Schnellrath³

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Av. Bento Gonçalves, 9500, Bairro Agronomia, 91501-970 – Porto Alegre – RS – Brasil. E-mail: larissatononi@hotmail.com, mauriciootfm@gmail.com.

²Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, Av. Bento Gonçalves, 9500, Bairro Agronomia, 91501-970 – Porto Alegre – RS – Brasil. E-mail: lauren.duarte@ufrgs.br, labogem@ufrgs.br.

³Centro de Tecnologia Mineral, Laboratório de Pesquisas Gemológicas, Av. Pedro Calmon, 900, Cidade Universitária, 21941-908 – Rio de Janeiro – RJ – Brasil. E-mail: jurgen@cetem.gov.br.

RESUMO

A ametista geralmente é tratada termicamente para obtenção da coloração amarelo-alaranjado a amarelo amarronzado, conhecida como citrino. Outra variedade que se pode obter com o tratamento térmico é a coloração verde, obtida em cristais de ametista da região de Montezuma (MG) e Nevada (Estados Unidos). Busca-se com este trabalho considerar outro tipo de tratamento da ametista através da exposição à radiação ionizante tomando por análise a espectroscopia na região infravermelha. As amostras de ametista foram divididas em lotes de ametista não irradiadas e irradiadas, que estas últimas foram submetidas à radiação gama com fonte de Co-60 estocado a seco e dose de 900 kGy. A irradiação modificou a cor dos cristais de ametista para violeta escuro a preto. Em algumas amostras irradiadas, a cor violeta da parte apical apresentou uma saturação mais intensa em relação à parte inferior, indicando zonação química. Em análise na região infravermelha, nas amostras irradiadas houve aumento de intensidade de absorção das bandas em 3300, 3200, 2676 e 2597 cm^{-1} . Além disso, houve o aparecimento da banda em 2509 cm^{-1} , não visível nas amostras de ametista natural. As bandas em 3463 cm^{-1} e 3459 cm^{-1} , que aparecem nas amostras de ametista não irradiada e irradiada, respectivamente, podem estar relacionadas ao Al-OH/Na⁺ ou ao Al-OH/Li⁺. O escurecimento das amostras após a irradiação pode estar relacionada à presença de alumínio. Com o resultado, o tratamento por radiação gama em ametista pode modificar para melhor a classificação por intensidade de cor utilizada para o comércio desta gema.

Palavras-chave: ametista, radiação gama, espectroscopia infravermelha.

ABSTRACT

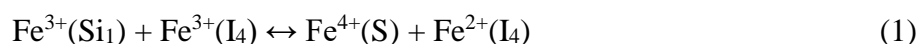
Amethyst is usually heat-treated to obtain a yellow-orange to yellow-brown coloring, known as citrine. Another variety that can be obtained with heat treatment is the green coloration, obtained in amethyst crystals of the region of Montezuma (MG) and Nevada (United States). The aim of this work is to consider another type of amethyst treatment through exposure to ionizing radiation by spectroscopy in the infrared region. The amethyst samples were divided into non-irradiated and irradiated groups, which were subjected to gamma radiation with Co-60 source stored dry and 900 kGy dose. Irradiation modified the color of the amethyst crystals to dark violet and black tones. In some irradiated samples, the violet color of the apical portion presented more intense saturation with respect to the inferior portion, indicating chemical zonation. In the infrared region of the irradiated samples there was an increase in the absorption intensity of the bands at 3300, 3200, 2676 and 2597 cm^{-1} . In addition, appearance of the band at 2509 cm^{-1} , not visible in natural amethyst samples, was observed. The bands at 3463 cm^{-1} and 3459 cm^{-1} , which appear respectively in non-irradiated and irradiated amethyst samples, may be related to Al-OH/Na⁺ or Al-OH/Li⁺. Darkening of the samples after irradiation may be related to the presence of aluminum. With these results, treatment by gamma radiation in amethyst may improve its classification by color intensity used for commerce of this gem.

Keywords: amethyst, irradiation, infrared spectrometry.

1. INTRODUÇÃO

O estado do Rio Grande do Sul se destaca por possuir depósitos de ametista de viabilidade econômica mundial. Os cristais de ametista ocorrem preenchendo geodos de rochas vulcânicas básicas do Grupo Serra Geral, principalmente de regiões do Distrito Mineiro do Alto Uruguai (Juchem, 1999). Entretanto, há importantes depósitos de ametista alojados em riodacitos pertencentes a essa mesma unidade litológica (Juchem, 2014).

A ametista é a variedade violeta do quartzo (SiO_2) e sua cor é devido a presença de Fe^{3+} que substitui o íon de silício no tetraedro $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (Rossman, 1994); por meio de radiação ionizante, ocorre a ejeção de um elétron, e desta forma, o ferro se torna Fe^{4+} e o elétron ejetado é capturado por um ferro intersticial Fe^{3+} , causando sua redução para Fe^{2+} , conforme mostra a fórmula 1 proposta por Lehmann e Bambauer (1973):



Assim, o ferro nesta situação é o agente responsável pela cor da ametista, porém é necessária a exposição à radiação ionizante para que haja o desenvolvimento da cor violeta (Cox, 1977; Berthelot, 1906 *apud* Rossman, 1994).

Entretanto, em análises químicas por Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma de Argônio (ICP-OES), realizadas por Enokihara (2013) para amostras de ametista alojadas em basalto da região de Ametista do Sul (RS), mostraram que a quantidade de ferro é inferior ao conteúdo de alumínio.

A distribuição da cor violeta nem sempre apresenta uniformidade, tendendo a se concentrar nas regiões apicais dos cristais segundo os setores de crescimento, onde há maior concentração da cor no romboedro positivo em relação ao romboedro negativo (Henn; Guttler, 2012a, 2012b).

Cristais de ametista de baixa qualidade, ou seja, com cor violeta fraca, são normalmente submetidos ao tratamento térmico para o desenvolvimento da cor amarelo-alaranjado a amarelo acastanhado, transformando-se em citrino. A mudança de cor ocorre em torno de 500-600°C (Fischer, 1999), e segundo Dotto e Isotani (1991) e Henn e Guttler (2012b), o Fe^{4+} transforma-se em Fe^{3+} (S_1) e Fe^{3+} (I_4), ocorrendo a precipitação de partículas de hematita (Fe_2O_3) e lacunas de oxigênio na estrutura cristalina. Outro possível resultado do tratamento térmico em ametista é o desenvolvimento da cor verde em cristais de ametista oriundos de Montezuma (Minas Gerais) e de Nevada (Estados Unidos), transformando-a na variedade prasiolita. O desenvolvimento dessa cor está relacionado à presença de Fe^{3+} intersticial de coordenação octaédrica (I_6) (Lehmann; Bambauer, 1973).

A cor violeta também pode ser obtida por meio da exposição à radiação gama em cristais de quartzo incolor contendo impurezas de ferro (Lameiras, 2012). Entretanto, estudos apontam que a radiação gama em cristais de quartzo incolor de geodos de basalto e riodacito desenvolve a coloração verde devido à presença da impureza de ferro e de OH e H_2O na estrutura cristalina (Enokihara, 2013; Tononi, 2019). No entanto, Tononi (2019) obteve a cor violeta como resultado da irradiação gama em quartzo incolor alojado em geodos de riodacitos da região de Nova Bréscia (RS). A alta concentração de OH e H_2O em cristais de quartzo incolor, inibe a formação de centro de cor responsável pelo desenvolvimento da cor violeta, gerando assim a coloração verde em quartzo desse ambiente geológico (Henn e Guttler, 2012b).

Com este estudo, busca-se considerar outras formas de melhoramento para cristais de ametista de baixa qualidade, submetendo-os à radiação gama a fim de observar o comportamento da mudança de cor desse mineral, tendo por base análises por espectroscopia de infravermelho.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram coletadas amostras de cristais de ametista na região do município de Progresso (Rio Grande do Sul), denominadas de PR, realizada em garimpo ativo localizado a cerca de 200 quilômetro de Porto Alegre. No Quadro 1 consta o ponto de localização da região.

Quadro 1 - Localização da área de coleta das amostras.

| Localização | Cota |
|--------------------------------|-----------|
| 29°14'43.2" S 52°16'23.2" W | 560-570 m |

Os cristais foram extraídos de geodos parcialmente preenchidos associados à riodacitos (Juchem, 2014). Os geodos da região geralmente apresentam uma fina camada externa de calcedônia, eventualmente bandada (ágata), seguida de uma camada de quartzo incolor a leitoso que pode gradar para ametista ou não (Hoppe, 2012). A Figura 1 apresenta aspectos da frente de lavra a céu aberto.



Figura 1 - Garimpo da região de Progresso. A) Frente de lavra e B) detalhe de geodos com preenchimento parcial e total com minerais silicosos.

As amostras selecionadas são fragmentos de cristais de ametista que apresentam concentração da cor violeta na parte apical do cristal conforme mostra a Figura 2A. Dois cristais do lote apresentam cor violeta-azulada, enquanto que no restante dos cristais predomina a cor violeta. Algumas amostras apresentam coloração violeta com baixa saturação, ou seja, baixa intensidade da cor.

As amostras selecionadas foram tratadas no Irradiador Panorâmico Multipropósito de Categoria II da MDS Nordion, Modelo/número de série IR-214 e tipo GB-127 do Laboratório de Irradiação Gama (LIG) no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), em Belo Horizonte/MG. As amostras foram expostas à radiação gama com fonte de cobalto-60 estocado a seco com dose de 900 kGy (kilo Gray, unidade de dose de radiação absorvida). Após a irradiação, foram selecionadas três amostras de cristais do lote de ametista não irradiada e três amostras de ametista irradiada para análise no espectrômetro FTIR (do inglês, *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*) da Perkin Elmer®, modelo Spectrum 400, do Laboratório de Pesquisas Gemológicas (LAPEGE) do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) no Rio de Janeiro/RJ.

A análise foi feita na região do infravermelho médio (2500 a 4000 cm^{-1}), em temperatura ambiente, com resolução de 4 cm^{-1} e 16 varreduras. Devido à espessura dos fragmentos serem variáveis, os valores de absorbância são relativos. A normalização dos espectros foi realizada em relação à banda 2681 cm^{-1} conforme apresentado por Tononi (2019), pois esta banda geralmente não é influenciada pela irradiação (Nunes *et al.*, 2009). Assim, a altura em absorbância em 2681 cm^{-1} foi dada como igual a 1, para desta maneira se obter a média de absorção das outras bandas. A confecção dos gráficos foi feita no software Origin®.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a exposição à radiação gama ocorreu modificação da intensidade da cor, quando comparam-se os cristais antes e após o tratamento (Figura 2). As amostras irradiadas desenvolveram uma maior tonalidade na cor, tornando-se de cor violeta escura a preta. Em alguns cristais das amostras irradiadas, a cor violeta da parte apical apresentou uma saturação mais intensa em relação à parte inferior dos cristais.



Figura 2 - Lote de amostras de ametista analisadas. A) cristais de ametista não irradiada e B) cristais de ametista irradiada com dose de 900kGy, onde observa-se a mudança de cor para violeta escura a preta.

As amostras de ametista não irradiada obtiveram o espectro conforme ilustra a Figura 3, apresentando as bandas em 3586 cm^{-1} , 3435 cm^{-1} , 2784 cm^{-1} , 2677 cm^{-1} e 2598 cm^{-1} para as amostras B e C, que representam a típica absorção de ametista. Além das bandas citadas, a amostra A apresentou um pico em 3463 cm^{-1} , esta banda não está relacionada às bandas típicas da ametista. O ruído da faixa de 3700 à 4000 provavelmente é relacionado ao aspecto irregular das amostras.

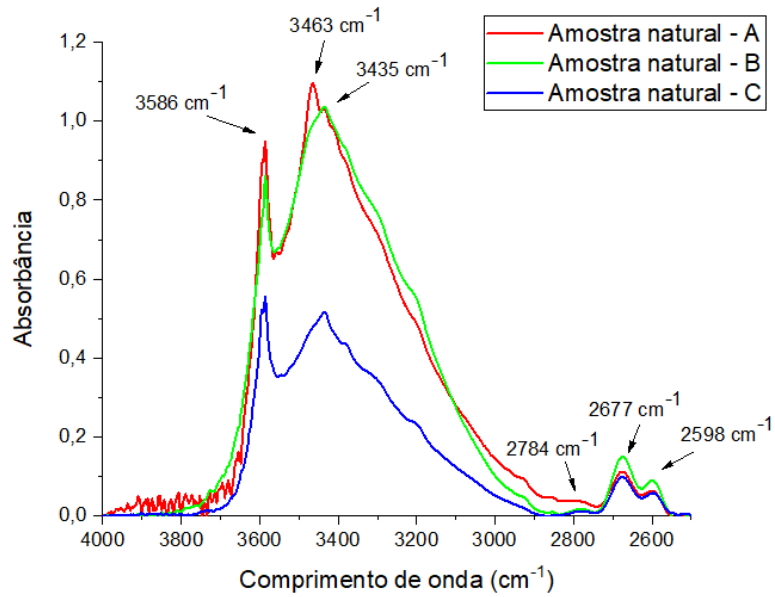


Figura 3 - Espectros FTIR representativos de cristais de ametista não irradiada indicando a típica absorção de ametista. No gráfico é possível observar um ombro das bandas em 3300 e 3200 cm⁻¹.

As amostras de ametista irradiada obtiveram o espectro conforme mostra a Figura 4. As amostras apresentaram bandas em 3586 cm⁻¹, 3436 cm⁻¹, 2676 cm⁻¹, 2597 cm⁻¹, assim como o espectro apresentado pelas amostras não irradiadas. Além dessas bandas, houve a intensificação das bandas em 3300 cm⁻¹, 3200 cm⁻¹, 2784 cm⁻¹, e uma pequena banda em 2509 cm⁻¹ que aparece somente nas amostras irradiadas e representam a ligação Si-O. Além disso, a amostra B apresentou um pico em 3459 cm⁻¹ que pode estar associada ao Al-OH/Na⁺ ou Al-OH/Li⁺ (Kats, 1962; Nunes, 2008; Nunes *et al.*, 2009).

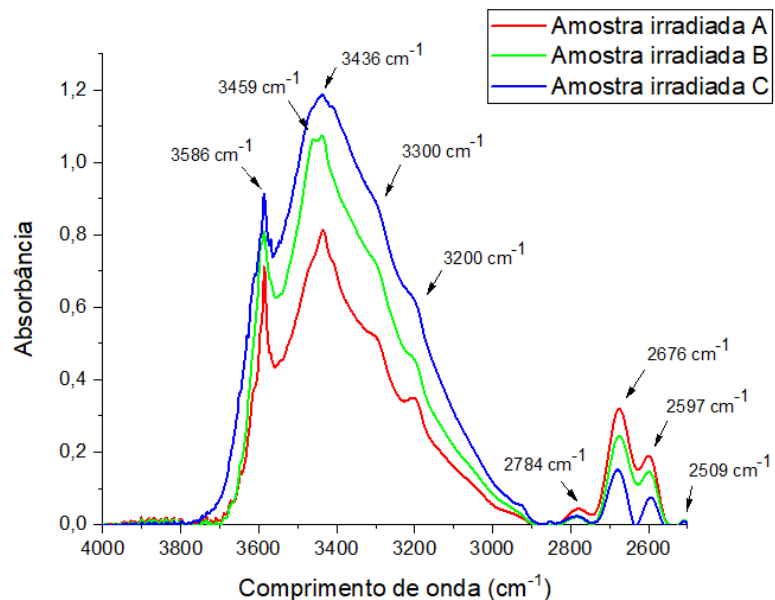


Figura 4 - Espectros FTIR representativos de cristais de ametista irradiada mostrando aumento da intensidade de absorção das bandas em 3300, 3200, 2784, 2676 e 2596 cm⁻¹, e o surgimento da banda em 2509 cm⁻¹.

Nota-se que as amostras analisadas não apresentam o pico em 3595 cm^{-1} considerada típica de ametista natural por alguns autores (Zecchini e Smaali, 1999). A ausência desta banda foi observada também por Balitsky *et al.* (2004).

No Quadro 2 está a relação de bandas de absorção nas amostras não irradiadas e irradiadas e suas respectivas causas. A banda em 3586 cm^{-1} provavelmente é relacionada ao Fe com OH ou Na^+ (Nunes *et al.*, 2009). A banda em 3436 cm^{-1} , segundo Lameiras (2012), é relacionada ao Al com OH ou Na^+ . Segundo Liz *et al.* (2007), a banda compreendida entre 3450 cm^{-1} e 3430 cm^{-1} está relacionada ao Al-OH/ Na^+ e também à H_2O (Hebert e Rossman, 2008). As bandas em 3463 cm^{-1} da amostra de ametista não irradiada e 3459 cm^{-1} da amostra de ametista irradiada, também podem estar relacionada ao Al-OH/ Na^+ ou ainda podem estar relacionada ao Al-OH/ Li^+ (Kats, 1962; Nunes, 2008; Nunes *et al.*, 2009), uma vez que a banda em 3463 cm^{-1} também está próxima da região de 3470 cm^{-1} e 3483 cm^{-1} que compreende ao íon lítio intersticial. As bandas 3433 cm^{-1} e 3483 cm^{-1} (± 10 a 20 cm^{-1}) são referentes ao desenvolvimento da tonalidade acinzentada a preta.

Quadro 2 – Relação de bandas de absorção observadas em temperatura ambiente no espectro infravermelho nas amostras de ametista não irradiada e irradiada, e suas respectivas observações.

| Bandas (cm^{-1}) | Observação |
|---|--|
| 3586 | Provavelmente indica a presença de Fe-OH/ Na^+ |
| 3463-3459 | Al-OH/ Na^+ / Li^+ |
| 3436-3435 | Al-OH/ Na^+ |
| 3300 | Pequena banda, sempre presente Si-OH e associada a Al-OH |
| 3200 | Pequena banda, sempre presente Si-OH |
| 2784 | Forte, sempre presente |
| 2677-2676 | Forte, sempre presente |
| 2598-2597 | Forte, sempre presente |
| 2509 | Forte, sempre presente |

Fonte: Extraído e modificado de Bahadur (1993), Liz *et al.* (2007), Nunes *et al.* (2009) e Lameiras (2012).

As bandas 3300 cm^{-1} e 3200 cm^{-1} , que segundo Lameiras (2012) estão sempre presentes em quartzo, apresentam-se muito pequenas nas amostras de ametista não irradiada, sendo possível observar o aumento da intensidade dessas bandas nas amostras de ametista irradiada. As bandas em 2677 cm^{-1} (2676 cm^{-1}) e 2598 cm^{-1} (2597 cm^{-1}) também estão sempre presentes no quartzo. Não foram encontradas referências sobre a banda em 2784 cm^{-1} , que pode ter a mesma relação que envolve a banda em 2677 cm^{-1} . De acordo com Lameiras (2012), a banda 2509 cm^{-1} que aparece somente nas amostras de ametista irradiada, também está sempre presente no quartzo. Esta banda pode ter a mesma relação que a banda 2499 citada por Nunes *et al.* (2008), uma vez que a posição das bandas pode variar entre 10 cm^{-1} a 20 cm^{-1} ; desta maneira, esta banda ficou fora do alcance do limite estabelecido para a leitura de espectroscopia no infravermelho.

Amostras de quartzo verde oriundas da irradiação de quartzo incolor provenientes da mesma unidade litológica apresentam o mesmo espectro de absorção (Tononi, 2019). Segundo Lameiras (2012), as amostras de quartzo incolor que desenvolvem a coloração verde após a radiação apresentam maior intensidade de absorção na região de 2700 cm^{-1} à 3650 cm^{-1} em relação ao quartzo que desenvolve a cor violeta (ametista), além de apresentar ampla absorção na região de 3430 cm^{-1} . As amostras deste estudo em comparação com o espectro de absorção das amostras de

quartzo incolor que desenvolvem a coloração verde após a radiação, também da região de Progresso, estudadas por Tononi (2019), mostram a banda na região de 3430 cm^{-1} “mais estreita”, corroborando com Lameiras (2012).

4. CONCLUSÕES

As amostras de cristais de ametista submetidas à irradiação gama obtiveram escurecimento da cor, tornando-se tonalidades de violeta escura a preta. Em alguns cristais das amostras irradiadas, a cor violeta da parte apical apresentou uma saturação mais intensa e tonalidade mais escura em relação à parte inferior. Na obtenção dos espectros na região de absorção no infravermelho, as amostras irradiadas mostraram uma intensificação de picos das bandas em 3300 cm^{-1} , 3200 cm^{-1} , 2676 cm^{-1} e 2597 cm^{-1} . Além disso, houve o aparecimento da banda em 2509 cm^{-1} , que pode estar relacionada à banda 2499 cm^{-1} sempre presente em quartzo (Nunes *et al.*, 2009) e devido ao limite estabelecido de detecção ($4000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$) ficou fora do alcance de leitura no FTIR.

Não obstante, se faz necessário uma investigação detalhada das bandas de absorção em 3463 cm^{-1} exibida nas amostras de ametista não irradiada e 3459 cm^{-1} nas amostras de ametista irradiada, e 2784 cm^{-1} presente em ambas, tal como análise química e espectroscopia no infravermelho em baixa temperatura, a fim de buscar esclarecimentos a respeito do tipo de impureza (tanto o íon substitucional quanto o íon intersticial) responsável por esta banda nas amostras. Além disso, a análise química permitirá identificar se a quantidade de alumínio presente nessas amostras, que pode ter relação com o escurecimento da cor das amostras após a irradiação gama.

Dados os resultados obtidos, o tratamento por irradiação gama a doses de 900 kGy é indicado para a intensificação da cor da cor de cristais de ametista de baixa qualidade, sendo uma alternativa para valores comerciais mais expressivos e deste modo ter-se um melhor aproveitamento do material explorado.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) pelo apoio financeiro através do Projeto de fomento à Pesquisa 454183/2014-3 – Caracterização dos materiais gemológicos do Rio Grande do Sul por FT-IR para estudos de mudança de cor por irradiação gama: irradiação seletiva para design de superfície.

5. REFERÊNCIAS

BAHADUR, H. Hydroxyls defects and electrodiffusion (sweeping) in natural quartz crystals. **Journal of Applied Physics**, 73, p. 7790-7797, 1993.

BALITSKY, V.S.; BALITSKY, D.V.; BONDARENKO, G.V.; BALITSKAYA, O.V. The 3543 cm^{-1} infrared absorption band in natural and synthetic amethyst and its value in identification. **Gems and Gemology**, v. 40, n. 2, p. 146-161, 2004.

COX, R.T. Optical absorption of the d4 ion Fe^{4+} in pleochroic amethyst quartz. **J. Phys**, v. 10, p. 4631-4643, 1977.

DOTTO, C.T.; ISOTANI, S. Irradiation and heating effects in amethyst crystals from Brazil. **Radiation Effects and Defects in Solids**, n. 117, p. 355-361, 1991.

ENOKIHARA, C. T. **Estudo do quartzo verde de origem hidrotermal tratado com radiação gama**. 2013. 165 p. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, São Paulo.

FISCHER, A.C. **Composição química e possíveis causas da cor da ametista da região do Alto Uruguai, RS**. 1999. 168p. Dissertação (Mestrado) Curso de Pós-Graduação em Gemologia - Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.

HEBERT, L. B.; ROSSMAN, G. R. Greenish quartz from the Thunder Bay Amethyst Mine Panorama, Thunder Bay, Ontario, Canada. **The Canadian Mineralogist**, 46, p. 111-124, 2008.

HENN, U.; GUTTNER, R.A.S. Review of some current coloured quartz varieties. **The Journal of Gemmology**, v. 13, nº 1-4, p. 29-43, 2012a.

HENN, U.; GUTTNER, R.A.S. Alteração de cor no quartzo. **Diamond News**, Ano 13, nº 38, 2012b.

HOPPE, B.S. **Geologia e mineralogia dos depósitos de ametista da região de Progresso e Nova Bréscia, RS**. 2012. 65p. Trabalho de Conclusão de Curso – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

JUCHEM, P.L. **Mineralogia, geologia e gênese dos depósitos de ametista da região do Alto Uruguai, Rio Grande do Sul**. 1999. 224 p. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

JUCHEM, P.L. Mineralizações de ametista em riodacitos do Grupo Serra Geral, província vulcânica Paraná. In: HARTMANN, L. A.; BAGGIO, S. B. (Org.). **Metalogenia e exploração mineral no Grupo Serra Geral**. Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2014. p. 41-54.

LAMEIRAS, F.S. The relation of FTIR signature of natural colorless quartz to color development after irradiation and heating. In: Morozhenko, V. (Ed.) **Infrared Irradiation**, InTech, 2012.

LEHMANN, G.; BAMBAUER, H.U. Quartz crystals and their colors. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 12: 283-291, 1973.

LIZ, O.S.R.; MELO, V.A.R. de; BRAGA, I.D.; LAMEIRAS, F.S. Fundamentos do método para identificação do potencial de desenvolvimento de cor em quartzo natural. Nota interna do CDTN (NI-EC1-001/07), 2007.

Nunes, E.H.M. **Caracterização de ametistas naturais**. 2008. 208 p. Tese (Doutorado) - Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

NUNES, E.H.M.; MELO, V.A.R.; LAMEIRAS, F.S.; LIZ, O.S.R.; PINHEIRO, A.M.; MACHADO, G.C.; VASCONCELOS, W.L. Determination of the potential for extrinsic color development in natural colorless quartz. **American Mineralogist**, v. 94, p. 935-941, 2009.

ROSSMAN, G.R. Colored varieties of the silica minerals. **Review in Mineralogy and Geochemistry**, 29, 1994. p. 433-463.

TONONI, L.L. **Desenvolvimento da cor por radiação gama em quartzo incolor: geodos associados à riodacitos da região de Progresso e Nova Brésia (Rio Grande do Sul – Brasil).** 2019. 86f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

ZECCHINI, P.; SMAALI, M. Identification de l'origine naturelle ou artificielle des quartz. **Revue de gemmologie A.F.C**, vol. 138/139, p. 74-80, 1999.