

# **Aplicação de técnicas analíticas não destrutivas na caracterização de pedras preciosas: estudo de caso do euclásio rosa-alaranjado da Bahia**

## **Non-destructive analytical techniques applicated to gemstones characterization: case study pink-orange euclase from Bahia**

**Luiza Almeida Villar de Queiroz**  
Bolsista PCI, Geóloga, M.Sc.

**Jurgen Schnellrath**  
Supervisor, Geólogo, D. Sc.

### **Resumo**

Por volta do ano de 2016, nas serras de Paramirim e Catolés - BA foi encontrada uma nova gema denominada euclásio rosa-alaranjado da Bahia. Amostras brutas de euclásio foram recebidas no Laboratório de Pesquisas Gemológicas – LAPEGE para identificação e caracterização. Além dos parâmetros gemológicos básicos medidos, técnicas de espectroscopia não destrutivas foram aplicadas neste estudo. Todas as amostras analisadas apresentaram propriedades gemológicas e químicas equivalentes, entretanto, as características de morfologia, zoneamento de cor e de inclusões demonstram particularidades significativas. Espectroscopia UV-Vis-NIR revela a presença de traços do íon  $Mn^{3+}$  como principal responsável pela cor rosa alaranjada. A nítida relação da concentração do elemento manganês com a intensidade da cor rosada pode ser demonstrada por LA-ICP-MS. Espectroscopia Micro-Raman foi aplicada para identificar as inclusões sólidas presentes nos cristais. As ocorrências distantes entre si em aproximadamente 30 km, indicam uma mesma origem geológica.

**Palavras-chave:** euclásio, espectroscopia, causa de cor, hidrotermalismo.

### **Abstract**

In around the year of 2016, at the Paramirim and Catolés mountains range in Bahia-BRA, fascinating pink-orange euclase crystals with gemological quality was discovered. Rough euclase samples were submitted to the Gemological Research Laboratory – LAPEGE to identification and characterization. In addition to the basic gemological parameters measured, non-destructive spectroscopy techniques were applied to this study. All analyzed samples revealed equivalent gemological and chemical properties, however, the morphology, color zoning and inclusion characteristics showed significant particularities. UV-Vis-NIR spectroscopy indicates the presence of traces of the  $Mn^{3+}$  ion as the main responsible for the orange-pink color. The clear relationship between manganese element concentration and pink color intensity was demonstrated by LA-ICP-MS. Micro-Raman spectroscopy was applied to identify the solid inclusions present in the crystals. The occurrences distant from each other in approximately 30 km, indicate the same geological origin.

**Key words:** euclase, spectroscopy, cause of color, hydrothermalism.

## 1. Introdução

O Brasil é mundialmente conhecido por conter uma diversidade mineral invejável e também pela vasta produção de pedras preciosas. Considerado um mineral raro, o euclásio foi primeiramente encontrado na região de Ouro Preto – MG e descrito por Haüy em 1792. Posteriormente descoberto em outros locais do planeta, este nesossilicato hidratado de alumínio e berílio ( $\text{BeAlSi}_4\text{O}_4(\text{OH})$ ), se apresentava, na maioria das vezes, como cristais incolores, amarelados ou em tons azuis ou verdes. Apesar de Chaves & Karfunkel (1994) citarem a ocorrência de um grão rolado de tonalidade rosada, somente em 2016, após análise no Laboratório de Pesquisas Gemológicas – LAPEGE/CETEM ficou efetivamente conhecido o euclásio na cor rosa alaranjada.

No momento em que foi submetido ao LAPEGE o material foi prontamente identificado como euclásio e chamou a atenção, tanto pela coloração incomum como pela bela cristalização e qualidade gemológica. A cor, além de ser o principal atrativo de uma gema, está muitas vezes associada à química de elementos traços e, portanto, revelam dados acerca do ambiente de formação. O presente trabalho visa à caracterização das amostras de euclásio rosa-alaranjado proveniente das serras de Paramirim e de Catolés, Bahia, com o uso de técnicas básicas e avançadas de espectroscopia aplicadas na gemologia.

## 2. Objetivos

Caracterizar amostras de euclásio rosa-alaranjado da Bahia, através de técnicas não destrutivas.

- Determinação das propriedades físicas e óticas do material analisado;
- Descrição macro e microscópica das amostras;
- Determinação da química dos cristais, incluindo os elementos traços;
- Identificação mineralógica e química das inclusões sólidas presentes;
- Correlações entre a química apresentada, a paragênese mineral das inclusões com o ambiente de formação geológica das gemas.

## 3. Material e Métodos

Setenta e cinco amostras de euclásio foram analisadas, dentre elas cristais inteiros, clivagens e fragmentos. Análise de espectroscopia Raman, utilizando-se o GL Gem Raman de laser verde (532 nm), foi realizada para confirmação do espécime mineral. As amostras foram pesadas e numeradas individualmente. Foi obtido também o valor de densidade relativa através de balança hidrostática de precisão da Mettler Toledo, modelo JP1603C.

Todas as amostras foram cuidadosamente analisadas em microscópio gemológico de imersão, empregando o líquido 1-bromonaftaleno ( $n = 1,66$ ). Os índices de refração dos cristais de euclásio foram medidos utilizando-se o refratômetro gemológico. As inclusões observadas pelo método de microscopia foram registradas fotograficamente e algumas delas selecionadas para posterior identificação.

O estudo de causa de cor foi realizado no Instituto de Mineralogia e Física de Materiais e Cosmoquímica da Universidade de Sorbonne, Paris (GILLES-GUÉRY et al. 2022a). Utilizou-se um espectrômetro UV-Vis-NIR da

Perkin Elmer, modelo Lambda 150 no modo de transmissão em escala de 330–2.000 nm ( $30.000\text{--}5.000\text{ cm}^{-1}$ ) com resolução de 1 nm e um feixe de dimensões de  $4 \times 4$  mm. Adicionalmente, em amostra de zoneamento de cor bem definido em formato de ampulheta, foi aplicada a técnica de ablação a laser associada com um espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado (LA-ICP-MS) para comprovar a relação de cor com o suposto elemento cromóforo. Embora considerada uma técnica minimamente destrutiva, apenas um feixe com diâmetro de 110µm foi utilizado para volatilizar um volume ínfimo do material para a análise. Utilizou-se o La-ICP-MS da Neptune-Plus acoplado ao laser photon-machines do laboratório multiusuários – MultiLab da UERJ ajustado para análise da massa 55 do íon manganês.

As inclusões selecionadas através da microscopia ótica foram analisadas pelo método de microscopia eletrônica de varredura em associação com a análise química semi-quantitativa através de EDS. Utilizou-se um microscópio MEV Hitachi modelo TM3030, acoplado ao sensor Bruker Quantax 70 EDS do Laboratório Multiusuário de Caracterização Tecnológica – LMCT/CETEM. Adicionalmente, para determinação dos minerais presentes como inclusões nas amostras selecionadas, foi utilizado micro espectrômetro Raman da marca WITec modelo alfa300 R disponibilizado pelo Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno – CTNANO/UFMG. O aumento utilizado foi de 50x com uma lente objetiva e o laser empregado foi de 532 nm com potência máxima de 20 mW. Os espectros foram coletados com acumulações de seis leituras consecutivas e um tempo de integração de cinco segundos, resultando em resoluções de aproximadamente  $5\text{ cm}^{-1}$ .

As etapas de reconhecimento em campo foram realizadas em dezembro de 2020 e em outubro de 2021 na busca de correlações litológicas com o ambiente de formação. Utilizou-se como base o mapeamento regional 1:200.000 do projeto Ibitiara – Rio de Contas efetuada por CPRM/CPBM (GUIMARÃES et al., 2005), onde foram plotadas as ocorrências do Lote 1 (visitada) e do Lote 2 (inferida).

#### **4. Resultados e Discussão**

Os índices de refração obtidos para o material analisado foram de 1,652 – 1,673 com birrefringência de 0,021. A densidade relativa medida foi de  $3,10\text{ g/cm}^3$ . Embora todas as amostras analisadas tivessem características físicas, óticas e químicas equivalentes, por meio da aparência física e feição cristalográfica foi possível distinguir dois grupos de cristais. Os primeiros, denominados Lote 1, com um total de 104,8 g de material analisado e o Lote 2, com 35,5 g. O Lote 1 possui cristais mais alongados paralelamente ao eixo cristalográfico c e exibem, além de faces prismáticas, também faces pinacoidais {001}. Entretanto, a maior parte dos exemplares se apresenta clivada na direção {010}. Macroscopicamente a coloração é homogeneamente distribuída (Figura 3A). Os cristais do Lote 2 demonstram superfícies estriadas e um zoneamento setorial de cor destacado, com áreas rosa alaranjadas mais intensas no interior do cristal e quase incolores nas bordas (Figura 1B). Amostras de ambos os lotes apresentaram pleocroísmo visível a olho nu, variando de rosa mais intenso a um rosa-alaranjado mais pálido, em função da direção de observação.

Com o espectrômetro Raman foi possível obter informações vibracionais do material. Os resultados obtidos foram correlacionados a base de dados mineralógicos The RRUFF™ Project. Através deste método foi possível

confirmar a substância como euclásio, resultado compatível também com os valores de índices de refração e densidade medidos. Foram observadas diferenças nos espectros em função da direção do feixe de laser em relação aos eixos cristalográficos. Por este motivo, para fins de comparação, foram utilizados espectros adquiridos com o feixe incidindo sobre o plano de clivagem, direção esta que coincide com o eixo b das amostras e seguindo a mesma orientação cristalográfica para os demais eixos. Na figura 2 são apresentados os respectivos espectros das duas ocorrências. Como era de se esperar, as diferenças são mínimas.

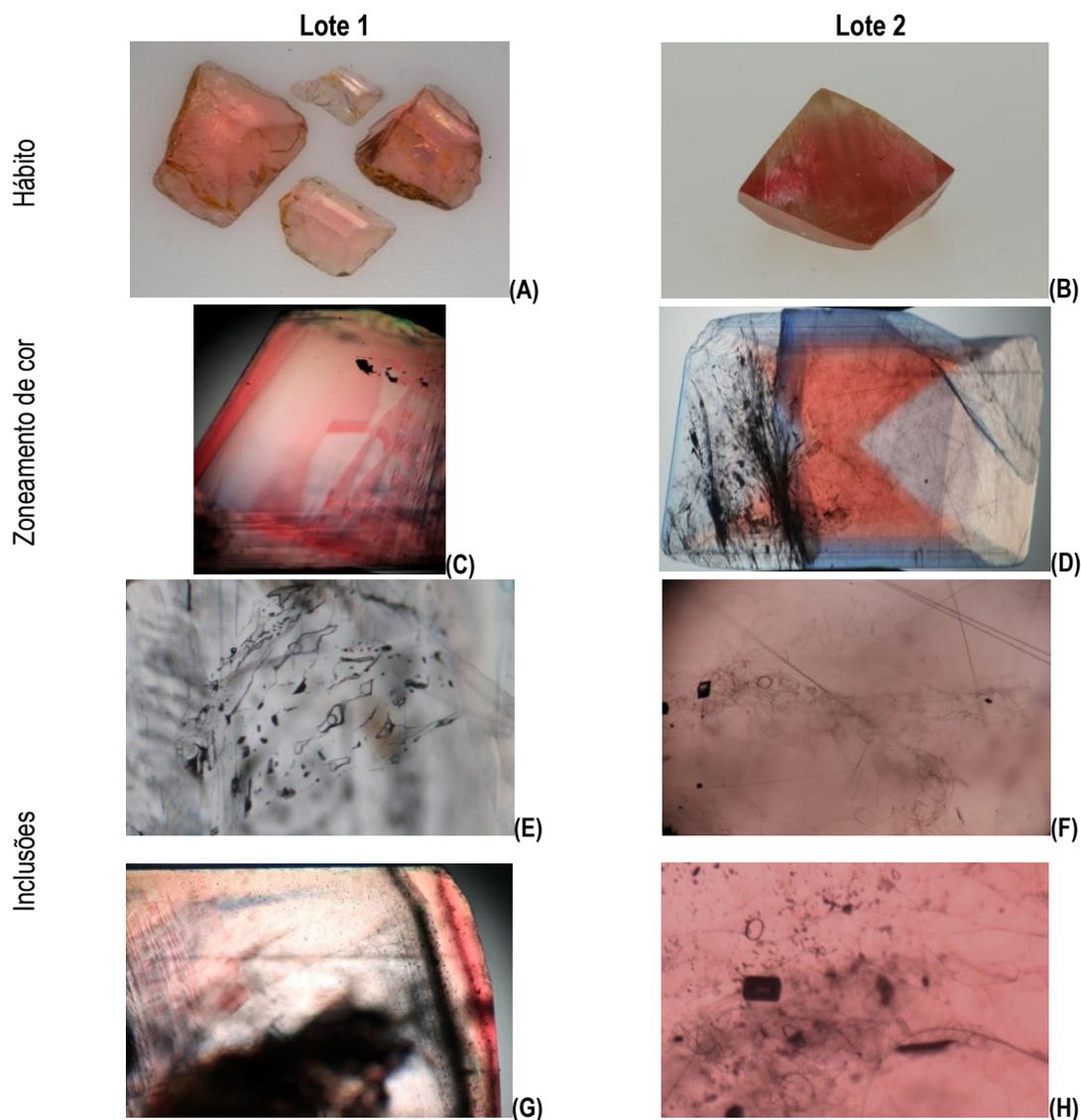


Figura 1. Quadro comparativo entre amostras dos Lotes 1 e 2. (A) Hábito, cristais clivados e com coloração macroscopicamente homogênea. O euclásio maior pesa 2,68 gramas; (B) Cristal inteiro (5,75 g) com superfície estriada e interior com coloração mais intensa que nas bordas; (C) Padrão complexo de zoneamento de cor visível em microscopia. A altura do cristal mede 3,2 mm; (D) Zoneamento de cor em padrão ampulheta. Largura do cristal mede 14,8 mm; (E) Inclusões fluidas revelando dois líquidos imiscíveis e uma fase gasosa. Largura da foto tem 3,9 mm; (F) Inclusões “fibrosas” em diferentes padrões, retilíneos, curvados, encaracolados e circulares. Feições romboédricas também estão presentes. Largura da imagem mede 3,8 mm; (G) Inclusões formando “phantoms” escuros e zoneamento de cor com destaque a concentração de cor mais intensa no topo do cristal. Largura do cristal 9,3 mm; (H) Inclusões cilíndricas e em forma de anéis entremeadas às “fibras”. Largura da imagem mede 1,3 mm. Imagens de C a H realizadas em luz transmitida difusa e polarizada.

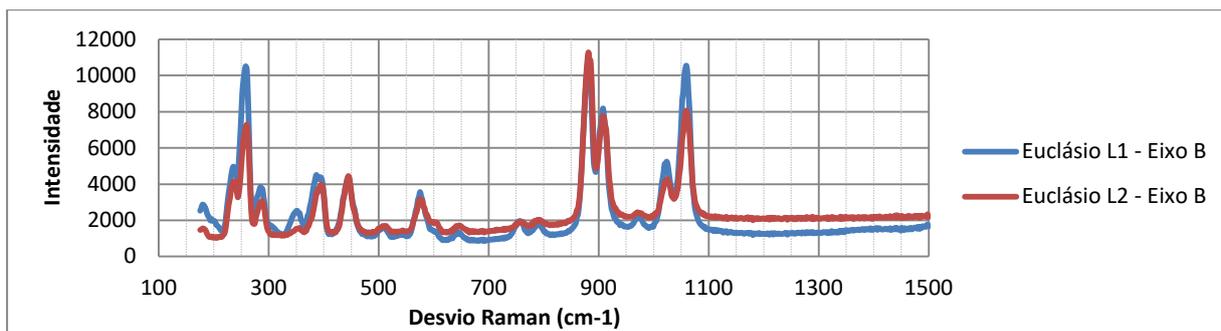


Figura 2. Espectro Raman comparativo entre amostras dos lotes 1 e 2 adquiridos na direção do eixo b dos cristais.

A espectroscopia de absorção na faixa da luz visível foi aplicada para o estudo de causa de cor nos cristais. O estudo de Gilles-Guéry et al. (2022a) demonstrou que o manganês é o principal responsável pela cor rosa alaranjada, embora presente em concentrações muito baixas (GILLES-GUÉRY et al. 2022b). As duas bandas principais na Figura 3, em 481 nm ( $20.790\text{ cm}^{-1}$ ) e 532 nm ( $18.796\text{ cm}^{-1}$ ), são transições de spin permitidas (s-a) do íon  $\text{Mn}^{3+}$  em substituição ao íon  $\text{Al}^{3+}$  no sítio octaédrico. Foram assinaladas também transições de spin proibidas (s-f) do mesmo íon de manganês, mas também de  $\text{Fe}^{3+}$  nos sítios de alumínio. Outros dois picos marcantes são observados em 980 nm ( $10.200\text{ cm}^{-1}$ ) e 756 nm ( $13.227\text{ cm}^{-1}$ ), sendo que o primeiro foi atribuído à presença de OH e o segundo ainda sem explicação (GILLES-GUÉRY et al. 2022a). Ligeiras variações de energia e intensidade destas bandas e picos podem ser atribuídas a diferenças de orientação dos cristais e à sua natureza pleocróica.

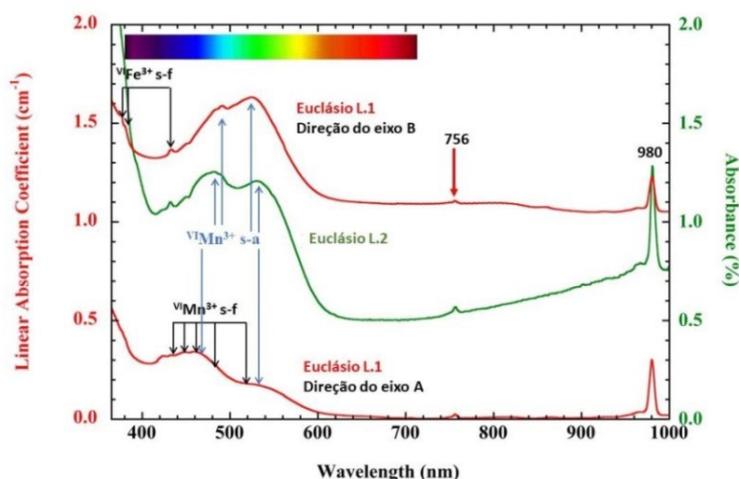


Figura 3. Espectro UV-Vis-NIR gerado para amostras dos lotes 1 (em duas direções) e amostra do lote 2 (sem orientação). Modificado de Gilles-Guéry et al. (2022b).

De fato, ao analisar uma clivagem de amostra do segundo lote no LA-ICP-MS, ficou evidente a relação de concentração do elemento manganês com a coloração rosada no cristal. Os resultados indicam que nas áreas visualmente incolores a concentração média de Mn foi de 10 ppm, enquanto as áreas de coloração rosa mais intensa, apresentaram média de concentração de Mn de 44 ppm.

Análise das inclusões em amostras dos dois lotes demonstrou significativa diferença. Os exemplares do primeiro grupo apresentaram poucas inclusões, a maior parte delas fraturas cicatrizadas contendo inclusões fluidas bifásicas. Em algumas amostras foi possível distinguir a presença de dois líquidos imiscíveis mais a presença de uma fase gasosa (Figura 1E). Frequentemente concentrados nas últimas fases de cristalização, formando “phantoms” escuros, foram observados diminutos cristais bem formados, de tamanhos menores que um micrômetro (Figura 1G). Além disso, apesar de macroscopicamente aparentarem possuir uma cor uniformemente distribuída, é possível verificar ao microscópio gemológico de imersão um complexo zoneamento de cor em algumas amostras deste lote (Figura 1C e G).

Amostras do segundo lote apresentaram em sua totalidade zoneamento de cor bem definido, em formato de ampulheta, marcado por dois setores de cor rosa-alaranjado e dois incolores (Figura 1D). Inclusões de aparência fibrosa em formatos diversos e curiosos estavam presentes em todos os exemplares analisados. As “fibras” (Figura 1F) possuíam contornos retilíneos, curvados e até encaracolados, tanto em padrões errantes e lanosos, como perfeitamente circulares ou em formato de mola perfeita. Outra inclusão bastante perturbadora e incomum foram cilindros perfeitamente formados e aparentemente vazios em seu interior (Figura 1H). Além destes, outros minerais em formatos prismáticos, romboédricos e placosos puderam ser observados no interior dos cristais de euclásio. Os minerais placosos se apresentaram em formatos tabulares semi-hexagonais, comumente formando agregados esféricos e raramente em plaquetas isoladas.

Devido às características incomuns das inclusões presentes nas amostras do Lote 2, foram efetuadas análises adicionais com MEV e micro Raman. As “fibras” analisadas se demonstraram vazias, tanto nas imagens do MEV, como através da ausência de sinal Raman específico. Os romboedros de maior relevo e dimensões, observados através de microscopia, estavam igualmente vazios, enquanto os menores e menos visíveis foram identificados como dolomita pelo espectro Raman. Cristais prismáticos de quartzo foram também analisados e estão comumente presentes nas amostras. Adicionalmente, foi encontrado mineral de hábito diferenciado, mas a sua inequívoca identificação ainda requer estudos mais aprofundados. Quimicamente se trata de um fosfato/arsenato de alumínio e lantânio. Embora uma busca no banco de dados RRUFF não tenha logrado encontrar um espectro similar ao colhido, foi possível verificar a presença de H<sub>2</sub>O, ou seja, trata-se de um fosfato/arsenato hidratado e a presença de bandas que sugerem uma semelhança com a florencita-(La) (FROST et al., 2013).

As inclusões circulares e cilíndricas também estavam vazias. Em MEV foi possível observar as paredes lisas das inclusões cilíndricas e nenhum dado diferente do hospedeiro euclásio foi obtido. Análises efetuadas em espectrômetro micro Raman corroboraram com os resultados de MEV, indicando serem estruturas vazias. Também não foi possível obter um espectro Raman das plaquetas de possível filossilicato, mesmo focando nas inclusões menos alteradas e com clara birrefringência. Este resultado reforça a hipótese de se tratar de material micáceo, sabidamente um mineral de difícil determinação por esta técnica.

Ambas as ocorrências de euclásio rosa-alaranjado são associadas a veios de quartzo que ocorrem com frequência na região cortando as rochas encaixantes. Vale lembrar que, na verdade, os garimpeiros estavam à procura de quartzo com inclusões fibrosas quando, por mero acaso, encontram o euclásio.

## 5. Conclusões

Com base nas inclusões e características cristalográficas, foi possível chegar à conclusão da existência de duas fontes distintas para os cristais de euclásio rosa-alaranjado. Embora a cristalização do euclásio de ambas as localidades tenha ocorrido no mesmo ambiente geológico, a incidência de diferentes inclusões indica pequenas variações. Acredita-se que, a depender das rochas encaixantes por onde percolaram os fluidos hidrotermais, que deram origem aos cristais de euclásio, estas liberaram mais ou menos material ou elementos químicos de modo a permitir essas diferenças. A presença de  $Mn^{3+}$  como elemento cromóforo sugere um ambiente oxidante de formação. Isto é corroborado pela presença de viridina (mangano-andaluzita) encontrada pelos autores na Serra do Paramirim. Interessante observar que, enquanto no euclásio o  $Mn^{3+}$  imprime uma coloração rosa-alaranjado, na viridina o mesmo íon resulta em uma cor verde intensa (SCHNELLRATH, 1989). Estudos adicionais estão em desenvolvimento para melhor entender a gênese desta gema tão rara.

## 6. Agradecimentos

Agradeço imensamente ao CETEM por toda infraestrutura disponibilizada para esta pesquisa, em especial a do Laboratório de Pesquisas Gemológicas – LAPEGE. Agradeço também pela parceria e apoio à Dra. Hallen Daniel Calado e ao Thiago Campolina do Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno – CTNANO / UFMG, e ao Dr. Mauro Geraldês e toda equipe do Laboratório MultiLab da UERJ. É importante ressaltar que a integração com outros laboratórios e centros de pesquisas foi fundamental para o desenvolvimento desta pesquisa. Por último agradeço ao CNPq/MCTI pelo suporte financeiro através da bolsa PCI.

## 7. Referências Bibliográficas

- CHAVES, M.L.S.C. & KARFUNKEL, J. 1994. Novas ocorrências de euclásio em Minas Gerais. **Boletim IG-USP**. Série Científica, 25, 53-60.
- FROST, R.L., XI, Y., SCHOLZ, R., TAZAVA, E. 2013. Spectroscopic characterization of the phosphate mineral florencite-La –  $LaAl_3(PO_4)_2(OH, H_2O)_6$ , a potential tool in the REE mineral prospection, **Journal of Molecular Structure**, volume 1037, Pages 148-153.
- GILLES-GUÉRY, L., GALOISY, L., SCHNELLRATH, J., BAPTISTE, B. & CALAS, G. 2022a.  $Mn^{3+}$  and the pink color of gem-quality euclase from northeast Brazil. **American Mineralogist**, 107(3), 489-494.
- GILLES-GUÉRY, L., QUEIROZ, L.A.V.Q., SCHNELLRATH, J., WILLIAMS, B., WILLIAMS, C., BARBOSA, T.C., LAURS, B.M., GALOISE, L. & CALAS, G. 2022b. Pink Orange Euclase from Bahia, Brazil. **The Journal of Gemmology** 38(1), 44-62.

GUIMARÃES, J.T., MARTINS, A.A.M., FILHO, E.L.A., LOUREIRO, H.S.C., ARCANJO, J.B.A., DAS NEVES, J.P., ABRAM, M.B., DA SILVA, M.D.G. 2005. Projeto Ibitiara - Rio de Contas: Estado da Bahia. Programa Recursos Minerais do Brasil, Escala 1:200.000. **CPRM – Serviço Geológico do Brasil and CPBM – Companhia Baiana de Pesquisa Mineral, Salvador, Brazil, 157 pp.**

HAÜY, R.J., 1792. **De l'Euclase – Observations sur la Physique, sur l'Histoire Naturelle et sur les Arts** 41: 155-156. Disponível em: [https://rruff.info/rruff\\_1.0/uploads/OSLP41\\_155.pdf](https://rruff.info/rruff_1.0/uploads/OSLP41_155.pdf).

SCHNELLRATH, J. 1989. **Brasilianische Andalusite und Zink-Staurolithe von Edelsteinqualitaet: Chemismus, Bildungsbedingungen, Optische und Kristallographische Eigenschaften.** Tese de doutorado, Universidade Johannes Gutenberg, Mainz, Alemanha, 126 pp.