CARACTERIZAÇÃO QUÍMICO-MINERALÓGICA E ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DE ÁGUA-MARINHA DA REGIÃO DE PEDRA AZUL, NORDESTE DE MINAS GERAIS

RÚBIA RIBEIRO VIANA*, HANNA JORDT-EVANGELISTA* E GERALDO MAGELA DA COSTA**

RESUMO Águas-marinhas de três pegmatitos localizados nas imediações da cidade de Pedra Azul, Minas Gerais, foram caracterizadas em termos de propriedades físicas e composição química, incluindo espectroscopia Mössbauer. Os corpos pegmatíticos têm forma lenticular, raramente ultrapassam 5m de largura e apresentam um pronunciado zonamento mineralógico e textural. O último evento termal registrado nestes pegmatitos, conforme determinado pelo método K-Ar em moscovita, ocorreu no Neoproterozóico. Este evento coincide com a manifestação tardia do ciclo tectono-metamórfico Brasileiro.

Análises químicas mostram que o sódio é o álcali de maior concentração na água-marinha, possibilitando classificá-la como berilo sódico. A densidade aumenta com a incorporação de álcalis, variando de 2,72 a 2,80 g/cm³ e é superior à maioria dos valores determinados para águas-marinhas de outros pegmatitos de Minas Gerais. Os índices de refração são $n_e=1,569 - 1,579$ e $n_w=1,573 - 1,581$ e a birrefringência varia de 0,002 a 0,008. Verifica-se que os índices de refração aumentam com o teor de BeO.

A cor da água-marinha varia de azul muito pálido a azul médio ou azul esverdeado. Os espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente e 80 K mostram predominância de íons cromóforos Fe²⁺ e sugerem a existência de ferro tanto no sítio octaédrico quanto nos canais estruturais. Estes estudos indicam que a incorporação de Fe³⁺ pode causar mudança da cor azul mais escura para azul-clara.

Com base na composição da água-marinha os pegmatitos classificam-se como do tipo estéreis, isto é, pobres em álcalis raros (Li, Rb e Cs), sendo, portanto, pouco diferenciados. A mineralogia relativamente simples desses pegmatitos, nos quais minerais como lepidolita, espodomênio ou seja minerais de Li estão ausentes, confirmam essa classificação. Portanto, a composição do berilo pode ser usada como traçador na prospecção de pegmatitos com diferentes graus de diferenciação e, conseqüentemente, com diferentes tipos de mineralizações.

Palavras-chave: Água-marinha, pegmatito, geoquímica, propriedades físicas, espectros Mössbauer, Pedra Azul, Província Pegmatítica Oriental, Minas Gerais

ABSTRACT CHEMICAL-MINERALOGICAL CHARACTERIZATION AND MÖSSBAUER SPECTROSCOPY OF AQUAMARINE FROM PEDRA AZUL, NORTHEAST OF MINAS GERAIS Aquamarines from three pegmatites located the vicinities of the Pedra Azul city, Minas Gerais state, were investigated in terms of chemical composition, physical properties and Mössbauer spectroscopy. The small lenticular pegmatite bodies are usually less than 5m wide and exhibit a conspicuous mineralogical and textural zoning. The last thermal event in these pegmatites, determined by K-Ar method in muscovite, is of Neoproterozoic age, coincident with the late stages of the Brasiliano tectono-metamorphic cycle.

Chemical analyses showed that sodium is the alkali with higher contents in the aquamarines, thus enabling their classification as sodic beryls. In zoned samples there is an increase of Fe as well as Mn from center to border, while no systematic variation could be detected for other elements. The specific gravity of 2.72 to 2.80 g/cm³ is higher than the values determined for samples from other pegmatites of Minas Gerais. The refraction indices are $n_e=1.569 - 1.579$ and $n_w=1.573 - 1.581$ and the birefringence varies from 0.002 to 0.008. The refraction indices increase with the BeO content.

The color of aquamarines varies from medium to light blue, sometimes greenish blue. Mössbauer spectra obtained at room temperature and at 80 K show that Fe²⁺ is the main chromophore-ion and suggest that the iron is present in octahedral sites as well as in the structural channels. Mössbauer spectra also indicate that the incorporation of Fe³⁺ may cause a shift from deep blue to light blue colors.

Based on their aquamarine composition the pegmatites were classified as barren, poor in rare alkalis (Li, Rb, Cs) and therefore little differentiated. The relatively simple mineralogy and the lack of lithium minerals such as lepidolite and spodumene confirm this classification. Thus, the composition of beryl can be used as a tracer for the prospection of pegmatites with different degrees of differentiation and consequently with different types of mineralization.

Keywords: Aquamarine, pegmatite, geochemistry, physical properties, Mössbauer spectra, Pedra Azul, Oriental Pegmatitic Province, Minas Gerais

INTRODUÇÃO Berilo é um silicato de alumínio e berílio, de fórmula química ideal Be₃Al₂Si₆O₁₈, encontrado em rochas pegmatíticas e, mais raro, também em granitos e riolitos. As variedades em tonalidades intensas de azul (água-marinha), rosa (morganita) e verde (esmaldada) constituem gemas de grande valor. A presença de íons alcalinos e alcalinos terrosos, água e outros elementos como Cr, Fe, Mg e Mn como substituições isomórficas dentro da estrutura do cristal ocasiona variações nas propriedades como cor, densidade e constantes reticulares (Staatz *et al.* 1965, Sampaio Filho & Sighinolfi 1973, Cerný & Hawthorne 1976). As substituições isomórficas são controladas pelo grau de evolução ou diferenciação dos corpos pegmatíticos em que o berilo se cristaliza. Em função da entrada destes elementos na estrutura do cristal, Schaller *et al.* (1962) sugerem a fórmula R¹⁺Be₃R³⁺R²⁺Si₆O₁₈ para o berilo, onde R¹⁺ = Na, K, Cs; R²⁺ = Fe, Mn, Mg e R³⁺ = Al, Fe, Cr, Sc. Os íons alcalinos e alcalinos terrosos chegam a atingir até 8% em peso (Folinsbee 1941) e são utilizados para classificar os berilos (Beus 1966, Cerný 1975, Sarbajna *et al.* 1999). Os íons divalentes comumente entram no sítio octaédrico em substituição ao Al.

A cor na água-marinha, que é a variedade azul ou azul-esverdeada do berilo, é causada por íons Fe²⁺ associados ou não a Fe³⁺: i) como substituição no sítio octaédrico do alumínio; ii) como substituição no sítio tetraédrico do berílio; iii) encaixados nos canais da estrutura; iv) como resultado da transferência de carga entre íons Fe²⁺-Fe³⁺ adjacentes, em qualquer um dos sítios citados (Price *et al.* 1976, Parkin *et al.*

1977, Goldman *et al.* 1978, Blak *et al.* 1982, Fontan & Fronsolet 1982). Na literatura há divergências em relação à posição estrutural dos íons ferro que causam a cor azul. Wood e Nassau (1968) afirmam que a cor da água-marinha é resultante da presença de 0,1 a 0,3% (em peso) de Fe²⁺ no sítio B (000) dos canais axiais e que o Fe²⁺ no sítio A (004) dos canais ou substituindo o Al não produz cor no berilo. Estes autores concluíram também que Fe³⁺ substituindo Al causa cor verde ou amarela. Blak *et al.* (1982) mostraram através de estudos de ressonância paramagnética de elétrons que em berilo azul o Fe³⁺ substitui o Al e, em berilo verde, o Fe³⁺ está localizado nos canais estruturais entre os anéis de silício. Schmetzer *et al.* (1974) propuseram que além dos íons Fe produzirem cor na água-marinha, o íon Mn²⁺ no sítio octaédrico pode também ser cromóforo desta espécie mineral.

O objetivo deste trabalho é a caracterização física e química de água-marinha de três pegmatitos ao sul da cidade Pedra Azul, extremo nordeste de Minas Gerais, que são importantes produtores desta gema. Os estudos visam contribuir para o entendimento da cor da água-marinha, mais especificamente da distribuição dos íons cromóforos Fe na estrutura cristalina deste mineral e para o entendimento da variação das propriedades físicas em função de substituições isomórficas dentro da estrutura do cristal. Além disso, pretende-se demonstrar que a composição química de água-marinha, em termos de elementos traços, pode ser utilizada para classificar os pegmatitos e, portanto, vir a ser uma importante ferramenta nos trabalhos de prospecção destes corpos.

* Universidade Federal de Ouro Preto, Departamento de Geologia, Ouro Preto, MG, 35400-000, e-mails: rubia@degeo.ufop.br, hanna@degeo.ufop.br

** Universidade Federal de Ouro Preto, Departamento de Química, Ouro Preto, MG, 35400-000, e-mail: magela@iceb.ufop.br

ASPECTOS GEOLÓGICOS E GEOCRONOLOGIA Segundo Silva Filho *et al.* (1974), a região nordeste de Minas Gerais é composta de granitos, granitóides porfiroblásticos e um complexo gnáissico-kinzingítico com granulitos e metamorfitos de médio grau (Figura 1). O complexo kinzingítico é constituído de gnaisses bandados e/ou migmatizados, com intercalações de níveis de quartzito, rochas calciossilicáticas e leucogranitos. Os granitóides, de composição granodiorítica e tonalítica, descritos por Almeida & Litwinski (1984), são augen-granitóides, granitóides porfiroblásticos e granitóides granatíferos. Os corpos graníticos são geneticamente ligados à fase tardia a pós-tectônica do ciclo Brasileiro e intrudem as rochas descritas acima (Litwinski 1985).

Na região de Pedra Azul afloram inúmeros corpos pegmatíticos encaixados de modo concordante ou discordante em granito-gnaisses e em granitos porfíricos. Quando concordantes, seguem a foliação das encaixantes e, quando discordantes, tendem a acompanhar o fraturamento regional.

Os pegmatitos estudados estão encaixados em granitos compostos majoritariamente por quartzo, feldspato, granada e biotita. Em função da granulação e estrutura, os granitos classificam-se em dois tipos. O primeiro apresenta coloração cinza e granulação média/grossa a muito grossa. É composto de quartzo, plagioclásio e álcali-feldspato e, como minerais acessórios, possui biotita, mica branca, titanita, epidoto (zoisita e alanita), turmalina, zircão, granada e opacos. Esse granito caracteriza-se pelos fenocristais de álcali-feldspato com até 10 cm de comprimento que apresentam uma orientação de fluxo. É comum a presença de xenólitos de gnaisses de granulação fina e cor escura, ricos em biotita, e de veios pegmatóides e aplíticos. O segundo tipo de granito, apesar de apresentar mineralogia idêntica ao primeiro, caracteriza-se por mostrar estrutura mais isotrópica e granulação mais fina, com cristais que raramente ultrapassam 2 cm de eixo maior. Não foi evidenciada, neste tipo, a orientação preferencial gerada por fluxo, característica do primeiro tipo.

Estudos geocronológicos realizados por Siga Jr (1986) na região do vale do Baixo Jequitinhonha indicaram que os corpos graníticos são sin a tardi-tectônicos (650-550 Ma) ou pós-tectônicos (500 a 450 Ma.) em relação ao ciclo Brasileiro.

Os pegmatitos estudados estão localizados na região da cidade de Pedra Azul, Minas Gerais e são denominados Palmaço, Poço Redondo e Barreiro (Figura. 1). São corpos lenticulares de até 5 metros de largura e com zonamento mineralógico e estrutural bem definidos (Viana 1997). Apresentam direção N-S com mergulhos variando de 20 a 60° para W. Na Tabela 1 tem-se a compilação da mineralogia das diferentes zonas, que é praticamente idêntica nos três pegmatitos. A mineralogia é simples, composta basicamente por quartzo, feldspato potássico e albitico tendo, como minerais acessórios, mica (principalmente moscovita), berilo/água-marinha, turmalina, fluorita, topázio incolor, pirita e hematita. A maior variação está no pegmatito Barreiro, em função da presença da hematita nas duas primeiras zonas e ainda da presença de fluorita e topázio incolor na zona intermediária.

Análises geocronológicas K-Ar em moscovita da zona marginal de pegmatitos da região de Pedra Azul, realizadas no âmbito deste trabalho resultaram em idade de aproximadamente 499 ± 4 Ma para o último evento termal a que estes pegmatitos foram submetidos. Essa idade está em conformidade com resultados obtidos para outros pegmatitos da Província Pegmatítica Oriental de Minas Gerais (Sá 1977, Marciano *et al.* 1994, Bilal *et al.* 1995).

MÉTODOS ANALÍTICOS As medidas dos índices de refração e da densidade (método hidrostático) da água-marinha foram realizadas, respectivamente, em refratômetro Topcon e balança de Jolly.

Os difratogramas de raios X foram obtidos num difratômetro de marca Rigaku, modelo Geigerflex Dmax/B, operando a 45 KV, 15 mA e radiação Cu K α .

Obtiveram-se os espectros Mössbauer à temperatura ambiente e 80 K em um espectrômetro do Departamento de Química da Universidade Federal de Ouro Preto, operando com aceleração constante e um sinal de referência triangular. O espectro a 4,2 K foi obtido no Laboratório de espectroscopia Mössbauer da Universidade de Gent, Bélgica. A calibração da velocidade foi obtida a partir do espectro Mössbauer do ^{57}Fe à temperatura ambiente. Os valores dos desvios isoméricos são relativos ao ferro metálico.

As análises químicas foram obtidas por espectrofotometria de absorção atômica, espectroscopia de fluorescência de raios X e espectroscopia de absorção por plasma (ICP). As análises pelo primeiro método foram feitas no Departamento de Geologia da Universidade Federal de Ouro Preto e as demais, respectivamente no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear/Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN)

Tabela 1: Mineralogia das diversas zonas dos pegmatitos estudados da região de Pedra Azul.

Pegmatito	Mineralogia dos pegmatitos nas diversas zonas				Corpo de substituição
	Zona 1 (marginal)	Zona 2 (mural)	Zona 3 (intermediária)	Zona 4 (núcleo)	
Palmaço	Biotita+ quartzo leitoso+ K-feldspato+ turmalina preta	Intercrescimento de quartzo+ K-feldspato pertitizado	K-feldspato+ moscovita+quartzo +berilo	Quartzo anédrico leitoso	Quartzo bem formado+ hematita+pirita+ albita sacaroidal +berilo
Poço Redondo	Quartzo fumê+ quartzo hialino+ turmalina preta+ K-feldspato+ moscovita	Intercrescimento de quartzo+ K-feldspato	K-feldspato+ quartzo+moscovita +berilo	Quartzo leitoso com porções hialinas	Quartzo+moscovita+ massa albitica+berilo
Barreiro	Hematita+biotita +K-feldspato + quartzo	Hematita+ intercrescimento de quartzo+ K-feldspato	Topázio incolor +quartzo + K-feldspato+ moscovita+berilo +fluorita	Grandes cristais anédricos de quartzo leitoso com porções hialinas	Albita sacaroidal+ quartzo fumê e hialino+ K-feldspato com parcial substituição por moscovita+berilo+ agregado de moscovita

Figura 1: Mapa geológico simplificado da área a sul de Pedra Azul, com localização dos corpos pegmatíticos estudados (modificado de Pinto et al. 1995)

Tabela 2: Composição química de águas-marinhas dos pegmatitos da região de Pedra Azul, MG. Dados obtidos por: * - Fluorescência de raios X; ** - Absorção Atômica; *** - ICP. Os óxidos são expressos em % peso e os elementos, em ppm.

Garimpo	Poço Redondo				Palmaço			Barreiro	
Amostra	R-25	R-25-1	R-C1	R-C2	R-10	R10-1	R-36	RB-1	RB-2
Composição									
SiO ₂ *	64,80	63,90	65,60	65,10	64,30	64,80	65,40	63,24	64,35
Al ₂ O ₃ *	18,98	19,80	19,93	18,64	19,22	19,90	19,12	18,56	18,78
BeO**	12,89	12,46	11,62	13,83	13,16	11,75	11,53	13,90	14,23
#FeO _{total} *	1,90	1,03	1,44	1,40	1,08	2,64	1,39	2,50	1,18
Na ₂ O **	2,83	1,80	2,30	1,01	2,30	1,56	2,33	1,19	0,53
Total	101,4	99,0	100,9	100,0	100,1	100,7	99,8	99,4	99,1
Elementos									
K **	718	138	418	42	532	169	475	84	98
Li**	29	18	28	45	17	18	38	15	21
Cs**	<20	<20	450	474	<20	<20	1289	32	28
Rb*	45	55	55	45	45	65	35	35	42
Mn*	90	90	65	80	30	120	130	39	58
Cr *	1070	1580	740	630	500	1780	770	380	420
Mg**	440	90	610	210	50	570	370	80	60

Todo Fe foi calculado como FeO

em Belo Horizonte e no Laboratório de Mineralogia e Geoquímica do Instituto de Mineralogia e Minerais Industriais da Universidade Técnica de Clausthal, Alemanha. As análises para datação radiométrica K-Ar em moscovita foram feitas na Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, em Hannover, Alemanha.

Características macroscópicas da água-MARINHA Os cristais de água-marinha são encontrados na zona intermediária dos

pegmatitos (Tabela 1), no contato desta tanto com o núcleo como com a zona mural e também em corpos de substituição. Os cristais são prismáticos e relativamente pequenos, com até 5 cm de comprimento e 3 cm de diâmetro, alcançando, às vezes, até 20 cm de comprimento por 12 cm de diâmetro. Os cristais menores são água-marinha mais límpida, muitas vezes aproveitada como gema, cuja cor varia de azul muito clara, azul média a azul-esverdeada. Já os maiores apresentam a mesma variação de cor, porém são leitosos devido ao grande número de inclusões e geralmente muito fraturados. Alguns cristais mostram um zonamento concêntrico perpendicular ao eixo c. Em corpos de substituição apresentam, algumas vezes, superfícies corroídas, adquirindo um aspecto estriado.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA ÁGUA-MARINHA A Tabela 2 traz os resultados das análises químicas de amostras selecionadas de águas-marinhas. Os teores de BeO foram determinados pelo método de ICP, enquanto que os elementos Na, K, Li, Cs e Mg foram analisados por absorção atômica. Os demais, isto é, Si, Al, Rb, Fe, Mn e Cr foram analisados por fluorescência de raios X.

Verifica-se na Tabela 2 que o sódio é o álcali mais abundante, embora com uma ampla variação de cerca de 0,53 a 2,83% (Na₂O). Os teores de Li e Rb são baixos, atingindo no máximo 45 e 65 ppm, respectivamente. O Cs varia de teores situados abaixo do limite de detecção até 1289 ppm.

Uma nítida correlação negativa entre os teores dos óxidos BeO e Al₂O₃ foi observada (Figura 2), mostrando uma possível substituição isomórfica entre estes elementos. Berilos com variações semelhantes já foram descritos por outros autores (Beus 1966 e Evans & Mrose

Figura 2: Variação de BeO e FeO em função do teor de Al₂O₃ em amostras de água-marinha selecionadas de diferentes pegmatitos, conforme dados da Tabela 2. A linha sólida representa o melhor ajuste linear de acordo com a equação: $BeO = 43,8 - 1,60 \times Al_2O_3$ ($r = 0,94$; $n = 8$).

Tabela 3: Propriedades físicas de amostras selecionadas de água-marinha da região estudada.

Garimpo	Amostra	Cor	Densidade (g/cm ³)	Índice Refração	Birrefringência η
Poço	R-25	azul clara	2,80	ng 1,576 no1,580	0,004
Redondo	R-25-1	azul clara	2,78	ng 1,570 no1,572	0,002
	R-C1	azul muito clara	2,76	ng 1,569 no1,573	0,004
	R-C2	azul clara	2,72	ng1,574 no 1,577	0,003
Barreiro	RB-1	azul média	2,75	ng 1,578 no1,580	0,002
	RB-2	azul média	2,78	ng1,576 no 1,579	0,003
Palmaço	R-10	azul muito clara	2,74	ng1,572 no 1,575	0,003
	R-10-1	azul muito clara	2,75	ng1,571 no 1,579	0,008
	R-36	azul esverdeada	2,76	ng1,579 no 1,581	0,002

1968). Analisando a variação do FeO em relação à do Al_2O_3 (Figura 2), o qual comumente entra como substituição octaédrica no lugar do Al_2O_3 , observa-se que não é possível estabelecer uma correlação entre estes óxidos. Esta ausência de uma correlação substitucional pode ser interpretada como indício da presença de pelo menos uma parte dos íons ferro nos canais e não na posição octaédrica.

PROPRIEDADES FÍSICAS DA ÁGUA-MARINHA Amostras selecionadas de água-marinha foram caracterizadas quanto a cor, peso específico e birrefringência (Tabela 3).

O pegmatito Barreiro é portador de água-marinha de melhor qualidade gemológica, na maioria das vezes com tonalidade azul média. Água-marinha do pegmatito Poço Redondo tem cor azul clara a muito clara e a do pegmatito Palmaço é azul muito clara a azul-esverdeada.

A densidade varia de 2,72 a 2,80 g/cm³, que é superior à obtida para águas-marinhas de outros pegmatitos do estado de Minas Gerais, com valores médios de 2,672 e 2,69 g/cm³ (Correia Neves *et al* 1984, Graziani & Di Giulio 1979, respectivamente). Para as amostras do pegmatito Poço Redondo verifica-se que existe uma fraca correlação entre a densidade e o teor de álcalis na estrutura, mas nenhuma relação foi observada para o $FeO_{(i)}$ (Fig. 3). Este tipo de correlação entre álcalis e densidade já foi observada por Schaller *et al.* (1962) e mais recentemente por Narendra e Sabastian (1998). Além disso, Cerný e Hawthorne (1976) e Cerný e Turnock (1975) mencionam que há aumento da densidade com o índice de refração e que este cresce com a incorporação de álcalis e água na estrutura do berilo.

Os índices de refração em direção ao raio extraordinário variam de 1,569-1,579 e, em direção ao raio ordinário, de 1,572-1,581. A birrefringência varia de 0,002 a 0,008 (Tabela 3). Conforme observado por Beus (1966), o conteúdo de BeO influi no índice de refração e na densidade. Nas amostras estudadas não foi possível estabelecer uma correlação do BeO com a densidade, mas apenas com o índice de refração como mostra a Figura 4.

ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER O primeiro estudo criterioso por espectroscopia Mossbauer em uma amostra natural de berilo foi realizado por Price *et al.* (1976), mas nenhum ajuste

Figura 3: Variação dos teores de álcalis e de ferro em função da densidade de água-marinha. A linha sólida representa o melhor ajuste linear ($r = 0,87$; $n = 4$) dos dados do Pegmatito Poço Redondo.

computacional satisfatório, bem como uma explicação aceitável para o formato dos espectros, foram oferecidos. Alguns outros trabalhos posteriores mostram espectros similares, mas informações importantes tais como a localização e a distribuição dos íons ferro na estrutura ainda não foram obtidas.

Espectros Mössbauer de várias amostras de berilo destes pegmatitos e de pegmatitos de outras regiões foram coletados em diferentes temperaturas. Os espectros da amostra RB-1 (cor azul média), R10-1 (cor azul muito clara), e da amostra RBLF (cor azul escura) estão mostrados na Figura 5. Esta última amostra provém da região de Araçuaí, e seu espectro à temperatura ambiente mostra de maneira nítida que existe uma forte assimetria nas intensidades do duplete que existe uma forte assimetria nas intensidades do duplete quando desdobramento quadrupolar próximo de 2,5 mm/s. Esta característica parece ser comum a todos os berilos. A assimetria diminui com a temperatura, mas somente a 4,2 K observa-se um duplete simétrico (Figura

Tabela 4: Resultados dos espectros Mössbauer de amostras selecionadas de água-marinha. O desdobramento quadrupolar (ΔE_Q) e o desvio isomérico (?) são dados em mm/s, e as áreas relativas (S) estão expressas em %.

Amostra	T (K)	ΔE_Q	δ	S	ΔE_Q	δ	S	ΔE_Q	δ	S
RB-1	295	2,54	1,20	73	1,48	0,90	27	-	-	-
	80	2,55	1,36	70	1,58	0,96	30	-	-	-
R1-01	295	2,68	1,12	49	1,33	0,98	18	0,61	0,36	33
	80	2,81	1,16	43	1,60	0,94	24	0,46	0,46	33

Figura 4: Variação do índice de refração em função do teor de BeO das águas-marinhas estudadas. A linha sólida representa o melhor ajuste linear de acordo com a equação: $\eta = 1,54 + 0,0027x \text{ BeO}$ ($r = 0,8$; $n = 8$).

ra 5). A presença majoritária de Fe^{2+} nesta amostra é óbvia em ambas temperaturas, mas a existência de Fe^{3+} é melhor observada no espectro obtido a 4,2 K.

Os espectros da amostra RB-1 à temperatura ambiente e 80 K são similares e mostram a existência de pelo menos dois dubletos, sendo que os parâmetros preliminares obtidos dos ajustes estão listados na Tabela 4. Os valores dos desvios isoméricos são característicos de Fe^{2+} , não existindo nenhuma indicação da presença de Fe^{3+} na amostra RB-1.

O espectro da amostra R10-1 à temperatura ambiente é diferente do espectro da RB-1, conforme mostrado na Figura 5. Os dois dubletos referentes a Fe^{2+} da amostra RB-1 são menos intensos na R10-1, enquanto que a absorção central se mostra bastante alargada. Os espectros das amostras do pegmatito Poço Redondo são similares ao espectro da amostra R10-1. Esta intensa absorção central não pode ser devida somente aos íons ferrosos e de fato o ajuste com um dubleto adicional para Fe^{3+} mostra que cerca de 33% da área espectral é devida a este componente (Tabela 4).

Em resumo, na amostra R10-1, de cor azul muito clara, cerca de 33% do total de íons ferro está presente como Fe^{3+} , enquanto que a amostra RB-1, de cor azul média, apresenta somente os íons Fe^{2+} . Estes estudos mostram claramente a predominância de íons cromóforos Fe^{2+} nas amostras investigadas, mas a complexidade dos espectros não permitiu uma definição sobre a sua localização na estrutura dos cristais. A existência de dois dubletos de Fe^{2+} , além do aspecto pouco comum dos espectros à temperatura ambiente, sugere a existência de ferro tanto no sítio octaédrico quanto nos canais. Uma conclusão definitiva sobre o efeito dos íons férrico e ferroso na cor das águas-marinhas somente poderá ser obtida com a realização de espectros Mössbauer em outras amostras de cores similares.

CLASSIFICAÇÃO DOS PEGMATITOS E ÁGUAS-MARINHAS
Segundo a classificação para berilos de Beus (1966), modificada por Cerný (1975), as águas-marinhas estudadas podem ser classificadas como do tipo 3, isto é, como berilos sódicos, muito embora o teor máximo de 1% em peso do elemento sódio, estipulado naquela classificação, seja ultrapassado em algumas amostras, podendo atingir até 2,1% (Tabela 2).

Os pegmatitos estudados classificam-se como do tipo estéreis (Fig. 6), pois as águas-marinhas caem dentro do campo A do diagrama de Trueman & Cerný (1982). Segundo estes autores, pegmatitos deste campo são pobres em álcalis raros (Li, Rb e Cs), sendo, portanto, pouco diferenciados. Os três pegmatitos possuem uma mineralogia relativamente simples e minerais de Li como espodumênio e lepidolita são inexistentes (Tabela 1), confirmando a classificação acima.

CONCLUSÕES Os pegmatitos Poço Redondo, Barreiro e Palmaço, região de Pedra Azul, são importantes produtores de água-

Figura 5: Espectros Mössbauer de algumas amostras selecionadas de berilo.

marinha, que embora de tamanho relativamente pequeno, é de boa qualidade gemológica. A idade do último evento termal a que os pegmatitos foram submetidos, determinada pelo método K-Ar em moscovita, é neoproterozóica. Esse evento coincide com o final do ciclo Brasileiro, o que está de acordo com as idades obtidas para outros pegmatitos da Província Pegmatítica Oriental.

Figura 6: Classificação dos pegmatitos estudados com base na composição química da água-marinha, no diagrama modificado de Trueman & Cerný (1982). As águas-marinhas analisadas caem no campo A, dos pegmatitos estéreis.

A: Pegmatitos com minerais de Be, Nb, Ta, mas pobres em álcalis raros (pegmatitos "estéreis")

B: Pegmatitos portadores de minerais Be, Nb, Ta e ricos em álcalis raros

C: Pegmatitos mineralizados em espodumênio

D: Pegmatitos ricos em minerais de Li, Rb, Cs, Be e T

Os pegmatitos classificam-se, com base na composição química da água-marinha, como pouco evoluídos e, portanto, pobres em álcalis raros (Li, Rb e Cs). Essa classificação é corroborada pela mineralogia relativamente simples dos pegmatitos, mostrando que a composição de berilos pode ser um bom indicador da natureza do pegmatito e, conseqüentemente, ser utilizada como um traçador na prospecção destes corpos.

As amostras de água-marinha caracterizam-se pelos elevados teores de sódio, classificando-as como berilos do tipo sódico. Análises por espectroscopia Mössbauer mostram que Fe^{2+} é o principal íon cromóforo e que a simultânea presença de Fe^{3+} tende a acarretar uma cor azul mais pálida. A complexidade dos espectros à temperatura ambiente sugere que o ferro está localizado tanto nos canais estruturais quanto no sítio octaédrico da água-marinha.

Agradecimentos Este trabalho foi parcialmente financiado pelo CNPq, Capes e Fapemig e teve ainda o apoio do Centro Nacional de Energia Nuclear, Universidade de Clausthal (Alemanha), Universidade de Gent (Bélgica) e Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (Hannover, Alemanha).

Referências

- Almeida F. F. M., Litwinski N. 1984. Província Mantiqueira – Setor Setentrional. In: *O Pré Cambriano do Brasil*, São Paulo, p. 282-307.
- Beus A.A. 1966. *Geochemistry of Beryllium and Genetic Types of Beryllium Deposits*. San Francisco, W.H. Freeman and Company, 401p. (English translation)
- Bilal E., Marciano V.R.P.R.O., Fuzikawa K., Correia Neves J.M., Giret, A. 1995. Datação de monazitas do Distrito Pegmatítico de Santa Maria de Itabira, MG. In: SBG, Simp. Geol. Minas Gerais, 8, Diamantina, *Boletim*, 13:46-47
- Blak A.R., Isotani S., Watanabe S. 1982. Optical absorption and electron spin resonance in blue and green natural beryl. *Phys. Chem. Minerals*, 8:161-166
- Cerný P. 1975. Alkali variations in pegmatitic beryls and their petrogenetic implications. *Neues Jahrb. Mineral Abh.*, 123: 198-212
- Cerný P., Hawthorne F.C. 1976. Refractive indices versus alkali contents in beryl: General limitations and applications to some pegmatitic types. *Can. Mineral.*, 14: 491-497
- Cerný P., Turnock A.C. 1975. Beryl from the granitic pegmatites at Greer Lake, southeastern Manitoba. *Can. Mineral.*, 13:55-61
- Correia Neves J.M., Monteiro R.L.B.B., Dutra C.V. 1984. Composição química de berilos pegmatíticos do Brasil e seu significado petrológico e metalogenético. *Rev. Bras. Geociências*, 14:137-146
- Evans H.T. Jr., Mrose M.E. 1968. Crystal chemical studies of cesium beryl. *Geol. Soc. Am. Spec. Paper*, p.63
- Folinsbee R.E. 1941. Optic properties of cordierite in relation to alkalis in the cordierite-beryl structure. *Am. Mineral.*, 26:485-500
- Fontan F., Fronsolet A.M. 1982. Le beryl bleu riche en Mg, Fe et Na de la mine de Lassur, Ariège, France. *Bull. Mineral.*, 105:615-20
- Goldman D.S., Rossman G.R., Parkin K.M. 1978. Channel constituents in beryl. *Phys. Chem. Minerals*, 3:225-235
- Graziani G., Di Giulio V. 1979. Growth of an aquamarine crystal from Brazil. *Neues Jahrb. Min. Monat*, 101-108
- Litwinski N. 1985. *A evolução tectono-termal da região nordeste de Minas Gerais e sul da Bahia*. Inst. de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Doutorado 207p.
- Marciano V.R.P.R.O., Xavier Rios F., Achtschin A.B., Correia Neves J.M., Svisero D.P. 1994. Berilos de pegmatitos de Santa Maria de Itabira, Minas Gerais – Brasil. *Geonomos*, 2:41-50
- Narendra B.K., Sebastian A. 1998. On the genesis of Indian berlys. *J. Geol. Soc. of India*, 51:323-330
- Parkin K.M., Loeffler B.M., Burns R.G. 1977. Mössbauer spectra of kyanite, aquamarine, and cordierite showing intervalence charge transfer. *Phys. Chem. Minerals*, 1:301-311
- Pinto C.P., Perillo I.A., Sapucaia Junior M. 1995. *Carta de ocorrência mineral: Folha Almenara – SE-24-V-A*. Escala 1:250000. CPRM, Belo Horizonte (Levantamentos geológicos básicos do Brasil)
- Price D.C., Vance E.R., Smith G., Edgar A., Dickson B.L. 1976. Mössbauer effect studies of beryl. *J. Phys. Colloq.*, C6, Suppl 12, 37:811-817
- Sá J.H.S. 1977. *Pegmatitos litíferos da Região de Itinga – Araçuaí, Minas Gerais*. Inst. de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo. Tese de Doutorado, 104p.
- Sampaio Filho H., Sighinolfi G.P. 1973. Contribution to the crystal chemistry of beryl. *Contr. Mineral. Petrol.*, 38:279-290
- Sarbajna C., Simha R.P., Krishnamurthy P., Krishna K.V.G., Viswathan R., Banerjee D.C. 1999. Mineralogy and geochemistry of alkali beryl from the rare metal bearing pegmatites of Marlagalla-Allapatna, Mandya District, Karnataka. *J. Geol. Soc. of India*, 54:599-608
- Schaller W.T., Stevens R.E., Jahns R.H. 1962. An unusual beryl from Arizona. *Am. Mineral.*, 47:672-699
- Schmetzer K., Berdesinski W., Bank H. 1974. Über die mineralart und absorptionspectr. *Zeitschrift der Deutschen Gemmologischen Gesellschaft*, 23:5-39
- Siga Jr.O. 1986. *A Evolução Geotectônica da Porção Nordeste de Minas Gerais, com Base em Interpretações Geocronológicas*. Inst. de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo. Dissertação de Mestrado, 140p.
- Silva Filho M.A., Moraes Filho O., Gil C.A., Santos R.A. 1974. *Projeto Sul da Bahia*. Salvador, DMPM/CPRM. (Relatório Final)
- Staat M.H., Griffiths W.R., Barnett P.R. 1965. Differences in the minor element composition of beryl in various environments. *Am. Mineral.*, 50: 1783-1795
- Trueman D.L., Cerný P. 1982. Petrogenesis of granitic pegmatites. In P. Cerný (ed.) *Granitic Pegmatites in Science and Industry*. MAC Short Course Handbook. Winnipeg, 463-491
- Viana R.R. 1997. *Pegmatitos do Vale Baixo Jequitinhonha, Nordeste de Minas Gerais: Classificação Geoquímica, Caracterização e Gênese*. Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Dissertação de Mestrado, 102p.
- Wood D.L., Nassau K. 1968. The characterization of beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy. *Am. Mineral.*, 53:777-800

Manuscrito A-1167

Recebido em 07 de junho de 2000

Revisão dos autores em 10 de janeiro de 2001

Revisão aceita em 15 de janeiro de 2001