

CORÍNDON NO BRASIL: QUÍMICA, INCLUSÕES, ESPECTROSCOPIA E ASPECTOS GENÉTICOS

ANTONIO LICCARDO¹, HANNA JORDT-EVANGELISTA² & ESTER FIGUEIREDO OLIVEIRA³

Resumo A investigação das características mineralógicas e químicas de coríndon de onze depósitos no Brasil objetivou contribuir para o entendimento da gênese e para obter um acervo de dados que constituam “assinaturas” na elucidação da procedência em amostras desconhecidas. Na maioria dos depósitos coríndon é recuperado de sedimentos recentes, exceto em dois casos onde é encontrado na rocha hospedeira. Elementos-traços foram analisados por INAA e ICP-OES, inclusões sólidas por MEV-EDS e espectros de absorção foram obtidos na faixa do UV-Visível. Os elementos-traços mais importantes considerados na discussão da causa da cor e/ou da gênese são ETR, Th, Ga, Fe, Ti, Cr, W, Sb, La e Ta. Formação por metamorfismo de alto grau em rochas metassedimentares aluminosas é sugerida para coríndon da maioria dos depósitos (Catingal e Lajedinho - BA, Palmeiras, Sapucaia, Indaiá e Caputira - MG) conforme indicado pelo contexto geológico, inclusões minerais e/ou química. Em Peixe (TO), coríndon em pegmatitos é magmático. Nos depósitos secundários de Malacacheta e Campo Belo (MG), Coxim (MS) e Barra Velha (SC) a gênese do coríndon é incerta ou devida, possivelmente, à interação de processos metamórficos e metassomáticos.

Palavras-chave: coríndon, Brasil, elementos-traços, INAA, inclusões, UV-Visível, gênese

Abstract *CORUNDUM FROM BRAZIL CHEMISTRY, INCLUSIONS, SPECTROSCOPY AND CONSTRAINTS ON THE GENESIS INVESTIGATION* Investigation of mineralogical and chemical characteristics of corundum from eleven deposits in Brazil aimed to contribute to the understanding of genesis and to obtain a set of data to be used as a fingerprint to elucidate provenience of unknown samples. In most deposits corundum is recovered from recent sediments except in two cases where it is found in the host rock. Trace-elements were analyzed by INAA and ICP-OES, solid inclusions by SEM-EDS and absorption spectra were obtained in the range of UV – visible. The most important trace-elements considered in the discussion of cause of color and/or genesis are REE, Th, Ga, Fe, Ti, Cr, W, Sb, La, and Ta. Formation by high-grade metamorphism in aluminous metasedimentary rocks is suggested for corundum from most deposits (Catingal and Lajedinho - BA, Palmeiras, Sapucaia, Indaiá and Caputira - MG) as indicated by geological context, mineral inclusions and/or chemistry. In Peixe (TO), corundum hosted in pegmatite is magmatic. In the secondary deposits of Malacacheta and Campo Belo (MG), Coxim (MS), and Barra Velha (SC) the genesis of corundum is unclear or possibly due to the interaction of metamorphic and metassomatic processes.

Keywords: corundum, Brazil, trace-elements, INAA, inclusions, UV-Visible, genesis

INTRODUÇÃO E ASPECTOS GEOLÓGICOS A gênese do coríndon é usualmente associada a rochas metamórficas de alto grau, a processos metassomáticos ou a cristalização em complexos alcalinos e álcali-basálticos. Em 80% dos depósitos no mundo, o mineral é encontrado em depósitos secundários, como aluviões, plácemes e colúvios (Hughes, 1990), o que dificulta a investigação de sua origem. O estudo dos minerais pesados associados, das inclusões sólidas e da composição química, especialmente os elementos traços (Schwarz & Stern 2000, Sutherland & Schwarz 2001), têm sido as principais ferramentas utilizadas para essa investigação.

Coríndon é composto essencialmente por óxido de alumínio, sendo que outros elementos, contidos na forma de “impurezas”, são os responsáveis pela variação de cor e refletem o processo geológico/geoquímico que deu origem ao mineral. O coríndon no Brasil, grande produtor de outros minerais-gemas, é ainda pouco conhecido, com ocorrências esparsas e inexploradas. Este trabalho apresenta os resultados de estudos geológicos, mineralógicos, químicos e espectroscópicos do coríndon proveniente de onze ocorrências brasileiras.

Localizados nas cinco grandes regiões brasileiras (Figura 1), os depósitos estudados são:

- Palmeiras, Caputira, Campo Belo, Sapucaia, Indaiá, e Malacacheta, na região sudeste, Estado de Minas Gerais, sendo que nas três últimas há incipiente exploração de safiras.
- Barra Velha, na região sul, Estado de Santa Catarina, com pro-

dução de rubi e safira rosa de qualidade comercial.

- Catingal e Lajedinho, na região nordeste, Estado da Bahia;
- Coxim, na região centro-oeste, Estado do Mato Grosso do Sul, com produção de safiras azul e amarela.
- Peixe, na região norte, Estado do Tocantins.

Exceto Peixe e Catingal, os depósitos são secundários e não apresentam resquícios da rocha original hospedeira do coríndon. As ocorrências de Palmeiras, Indaiá, Sapucaia e Caputira, localizadas na porção leste de Minas Gerais, são próximas entre si e pertencem a contextos geológicos semelhantes, em terrenos metamórficos de alto grau, compostos de gnaisses, granulitos e enderbitos (Liccardo 1999; Campos 1999, Liccardo & Jordt-Evangelista 2000, Liccardo et al. 2005). A ocorrência de Campo Belo, no centro-sul de Minas Gerais, também encontra-se em aluviões sobre rochas granulíticas, com presença de corpos ultramáficos (Liccardo & Jordt-Evangelista 2001). Em Malacacheta, centro-norte do estado, safiras são encontradas em aluviões associados a terrenos altamente intemperizados, sem afloramentos de rochas encaixantes. No contexto regional as rochas são metamórficas de médio a alto grau com presença de corpos graníticos e metaltramáficos (Basílio 1999).

Barra Velha, ao norte de Santa Catarina, o coríndon encontra-se em fácies proximais de sedimentos recentes que ocupam vastas planícies aluvionares. Esses depósitos têm sua origem associada a complexos de rochas granulíticas predominantes na região e/ou a eventos metassomáticos. (Chodur 1997; Chodur &

1 - Mineropar – Minerais do Paraná S/A. liccardo@ambienteimagem.com.br

2 - Universidade Federal de Ouro Preto - Departamento de Geologia - Campus Morro do Cruzeiro - 35.400-000 Ouro Preto, MG. hanna@degeo.ufop.br

3 - CDTN/CNEN Belo Horizonte



Figura 1 – Mapa do Brasil com a localização das ocorrências de coríndon estudadas.

Liccardo 2000; Liccardo & Chodur 2006).

Em Lajedinho, sul do Estado da Bahia, o coríndon encontra-se em depósitos sedimentares recentes associados gneisses de fácies granulito. Na porção central do Estado, na localidade de Catingal, o mineral ocorre como porfiroblastos em paragneisses de fácies granulito e de protólito pelítico (Jordt-Evangelista & Liccardo 2002). A paragénese mineral é coríndon, álcali-feldspato, plagioclásio, biotita e sillimanita. Essa é uma das poucas ocorrências em que o coríndon é encontrado em rocha inalterada, sendo a outra a do Rio do Peixe (sul de Tocantins), onde encontram-se cristais centimétricos de coríndon em pegmatitos associados a complexos alcalinos (biotita-nefelina sienito e diorito). O pegmatito é pouco diferenciado e apresenta 75% em volume de oligoclásio, 10% de Fe-biotita e 10% de coríndon. Piroxênio, moscovita, allanita e zircão perfazem 5% (Kitajima 2002).

Em Coxim, leste do Mato Grosso do Sul, o coríndon é encontrado nos depósitos aluvionares como mineral-satélite em minerações de diamante. Não existem evidências que possam indicar possíveis rochas encaixantes, ocorrendo regionalmente somente rochas sedimentares, que poderiam conter tanto o coríndon quanto o diamante (Liccardo & Addad 2001).

O objetivo deste trabalho é o estudo do coríndon de onze ocorrências brasileiras por meio da sua caracterização mineralógica e composicional para interpretação da gênese e obtenção de um conjunto de dados constituindo uma “assinatura” que possibilite identificar a procedência de amostras desconhecidas.

METODOLOGIA As amostras de coríndon foram obtidas por coleta sistemática, através de peneiramento e concentração, nos depósitos aluvionares e coluvionares, à exceção de Catingal e Peixe, onde o coríndon é encontrado também em rocha matriz. Selecionaram-se amostras com a coloração típica do coríndon de cada ocorrência, ou seja: safiras de coloração violeta de Sapucaia e Indaia; safiras rosa a rosa-castanho de Palmeiras, Caputira, Barra Velha e Lajedinho; safiras azuis de Campo Belo, Malacacheta, Coxim e Peixe; safiras castanho-esverdeadas de Catingal. Devido à presença de inclusões, cristais com transparência são raros, o que limitou a quantidade de material apropriado para as análises. Cinco amostras de cada ocorrência, à exceção de Coxim (3 amostras) e Peixe (2 amostras), foram utilizadas para análises químicas por INAA. Apenas uma de cada

foi destinada à análise química por ICP. Para estudo de inclusões por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia no UV-Visível foram preparadas dez lâminas do material de cada ocorrência, exceto Coxim (3 lâminas) e Peixe (2 lâminas).

INAA: Para a determinação dos teores de elementos traços, foi aplicada a Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA), utilizando-se o método paramétrico (κ_0). A preparação do material visou a máxima purificação das amostras, procurando-se eliminar as grandes inclusões. Inicialmente as amostras foram pulverizadas em uma granulometria de aproximadamente 100 *mesh*, utilizando-se graal de diamonite. Em seguida foram lavadas com ácido fluorídrico concentrado e depois imersas em uma solução de ácido nítrico, ácido perclórico e ácido sulfúrico, na qual foi gotejado peróxido de hidrogênio. Posteriormente o material resultante foi separado por diferença de densidade, utilizando-se bromofórmio. Enfim foi lavado com uma solução diluída de NH_4OH e ainda, com uma mistura de álcool, acetona e água destilada. As amostras de coríndon, padrões e materiais de referência certificados foram irradiados no reator TRIGA MARK-I IPR-R1 (CDTN/CNEN, Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear, de Belo Horizonte, MG), em uma mesa giratória, em torno do núcleo do reator sob um fluxo de nêutrons térmicos uniforme de $6,6 \times 10^{11} \text{ ncm}^{-2}\text{s}^{-1}$. As análises foram acompanhadas de soluções padrões multielementares de Terras Raras, tório e materiais de referência certificados. Foram utilizados como referência padrões geológicos USGS (United States Geological Survey): GXR-5 e IAEA (International Atomic Energy Agency): Soil-1, Soil-3, Soil-7. Todas as amostras de coríndon, padrões e materiais de referência certificados foram pesados com uma massa de 0,3000 g e acondicionados em tubos de irradiação adequados. Essa técnica é apropriada para a quantificação de elementos traços, com resultados excepcionais para elementos Terras Raras.

Os limites de detecção para os elementos analisados são: Cr 300ppb, Fe 4000ppb, Ga 72ppb, Na 9ppb, Tb 15ppb, Th 12ppb, Ce 300ppb, La 20ppb, W 34ppb, As 45ppb, Ta 11ppb, Sb 2ppb, Sc 1ppb, Co 1ppb. Na investigação dos elementos de meia-vida curta o tempo de irradiação foi de 5min, de espera 15 min e de contagem 600s. Para os elementos de meia-vida média o tempo de irradiação foi de 4 horas, de espera 12 horas e de contagem 1 hora. Para os de meia-vida longa o tempo de irradiação foi de 16 horas, de espera 30 dias e de contagem 3 horas. Os espectros gama foram medidos em um detector HPGe ORTEC modelo 10175-P, FWHM de 1,85 keV para a energia de 1332 keV do ^{60}Co , acoplado a microcomputador por eletrônica apropriada/Maestro II. Os principais elementos investigados foram: Dy, Ba, Ti, As, Mg, V, Al, Mn, Cu, Cl (radionuclídeos meia-vida curta); W, Na, La, Au, Ga, As, K, Th, U (radionuclídeos de meia-vida média); Ce, Tb, Cr, Zn, Sc, Sr, Sb, Cs, Rb, Fe, Co, Ta, Ag, Eu, Tb (radionuclídeos de meia-vida longa). No entanto, somente para 14 dos citados elementos (Tabela 1) os teores estão acima do limite de detecção nas amostras investigadas.

ICP/OES: Análises químicas por ICP/OES (Plasma Indutivamente Acoplado com Espectrometria e Emissão Óptica) foram realizadas num equipamento Perkin-Elmer Optima 3000, em leitura direta, utilizando os procedimentos do laboratório Lakefield-Geosol, de Belo Horizonte (MG). Foram analisados os elementos Ti, Mn e V para complementar as análises por INAA. A moagem do material foi realizada em moinho de esfera de cerâmica, evitando-se a contaminação por metais. Do pó obtido (cerca de 300 *mesh*) foram pesados 500mg, que foram fundidos juntamente com 5g de tetraborato de lítio à temperatura de 1000°C, em cadinho de platina. O material resultante foi dissolvido em 200ml de água com 5ml de H_2SO_4 e depois separado

Tabela 1 – Teor de elementos menores e traços (em ppm, análises por INAA) em coríndon das ocorrências brasileiras estudadas

Elemento	Incerteza (%)	Cr (2)	Fe (5)	Ga (2)	Na (3)	Tb (5)	Th (3)	Ce (10)	La (4)	W (10)	As (10)	Ta (2)	Sb (9)	Sc (3)	Co (4)
Amostra															
Palmeiras (rosa)	1	596	2022	71	63	1	8	98	16	1	-	-	1	-	-
	2	1293	3733	114	73	8	51	368	150	4	8	-	4	-	1
	3	707	2302	81	71	8	48	307	126	1	4	-	4	-	-
	4	697	2161	63	67	3	23	123	25	3	-	-	2	-	-
	5	904	2769	54	68	2	9	142	42	2	-	-	1	-	-
Sapucaia (violeta)	1	54	4603	94	58	-	-	21	3	-	-	-	-	-	-
	2	75	9312	293	169	1	1	28	7	2	3	-	5	-	-
	3	280	4633	104	82	5	5	300	148	-	-	-	-	-	2
	4	149	5700	142	95	1	1	150	206	-	6	-	1	-	-
	5	1092	8302	183	130	4	4	300	15	-	-	-	-	-	-
Indaiá (violeta)	1	390	2626	93	78	3	29	145	81	-	-	-	4	-	-
	2	215	2631	77	75	1	13	159	69	-	-	-	-	-	-
	3	285	2500	65	64	2	18	81	46	-	-	-	-	-	-
	4	191	3615	60	57	-	9	138	74	-	-	-	-	-	-
	5	233	2714	57	71	-	-	66	19	-	-	-	-	-	-
Caputira (verm. cast.)	1	3310	9703	307	177	29	32	-	-	60	21	37	-	-	-
	2	1037	3677	112	92	-	-	-	-	10	-	12	-	-	-
	3	1182	2571	99	59	-	-	-	3	18	10	3	4	3	-
	4	1320	3045	145	131	10	7	-	-	11	-	5	-	-	-
	5	1243	4173	211	88	-	-	-	-	20	-	8	-	-	-
Campo Belo (azul)	1	11	2644	159	71	-	10	-	1	-	-	-	2	-	-
	2	8	2713	97	67	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	15	2810	80	64	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	10	2675	130	57	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-
	5	12	2857	88	59	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Malacacheta (azul)	1	20	4415	180	69	-	1	-	3	5	-	20	-	-	-
	2	58	3582	192	90	-	-	-	-	4	-	-	-	7	-
	3	25	3847	187	64	-	-	-	-	7	-	-	-	-	-
	4	32	4132	183	71	-	-	-	-	12	-	-	-	-	-
	5	40	4214	190	67	-	-	-	-	9	-	-	-	-	-
Coxim (azul)	1	8	6340	156	64	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-
	2	1	4572	148	68	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	9	4887	152	71	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Catingal (verde cast.)	1	75	9439	95	64	1	10	31	14	6	-	-	3	-	-
	2	81	12766	113	75	-	2	109	46	-	-	1	-	-	-
	3	146	11963	138	107	5	41	70	129	-	-	-	-	-	-
	4	94	10131	98	87	-	13	47	23	-	-	-	-	-	-
	5	103	11317	110	95	-	25	98	85	-	-	-	-	-	-
Lajedinho (rosa)	1	547	637	25	135	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2	886	863	29	80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	614	717	27	119	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	735	685	29	98	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	669	787	27	107	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Barra Velha (rosa)	1	941	4239	89	85	-	-	-	4	-	-	-	-	-	-
	2	515	2036	103	80	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-
	3	3456	3581	70	124	-	3	-	3	-	-	-	-	-	-
	4	835	4060	95	96	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-
	5	307	3875	87	88	-	1	-	3	-	-	-	-	-	-
Peixe (cinza azul)	1	2	1061	148	70	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-
	2	3	1458	165	82	1	5	33	-	-	-	-	-	-	-

* Valores com hífen abaixo do limite de detecção

Tabela 2 - Teor de Ti, Mn e V (em ppm, análises por ICP-OES) em corindon das ocorrências brasileiras estudadas

	Ti	Mn	V
Palmeiras (rosa)	172	9	57
Sapucaia (violeta)	361	18	62
Indaiá (violeta)	185	13	44
Caputira (verm.cast.)	21.480	13	106
Campo Belo (azul)	75	18	13
Malacacheta (azul)	392	13	18
Coxim (azul)	405	13	13
Catingal (verde-cast.)	158	22	22
Lajedinho (rosa)	75	35	9
Barra Velha (rosa)	216	35	35
Peixe (cinza-azulado)	97	18	13

em volumes de 200ml.

MEV/EDS: Para a análise e identificação das inclusões sólidas do corindon, foi utilizada a Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectrometria de Energia Dispersiva (MEV/EDS). Foi utilizado equipamento Philips, modelo XL-30 com dispositivo EDAX - DXY para a detecção de elementos leves, do LAC- Laboratório Central de Pesquisa e Desenvolvimento, na Universidade Federal do Paraná, em Curitiba, PR. A tensão do feixe de elétrons variou de 15 a 20 kV e o vácuo foi de 4×10^{-6} mbar. O vácuo para metalização das amostras foi de 10^{-3} mbar. Os cristais de corindon foram cortados em pequenas chapas padronizadas com 2mm de diâmetro, cortadas perpendicularmente ao eixo c.

Espectroscopia: Para a espectroscopia UV-Visível foi utilizado um equipamento Hewlett-Packard, Diode Array, modelo 8452A, no Laboratório de Química da Universidade Federal do Paraná, em Curitiba (PR), calibrado com ar (branco), tempo de integração de 1 segundo e aquisição entre 190 e 820nm. Os espectros visam obter uma assinatura característica para cada material, além de revelar possíveis mecanismos ou elementos causadores de cor.

RESULTADOS

3.1 Química A técnica de INAA, apesar de fornecer resultados muito acurados para múltiplos elementos, não é capaz de determinar teores de certos elementos como Ti, que tem importante papel na causa de cor, em função da sobreposição de espectros. Portanto, análises em ICP-OES foram realizadas para Ti, Mn e V, com a finalidade de complementar a caracterização química efetuada com o método INAA. Os resultados das análises de elementos menores e traços por INAA são apresentados na Tabela 1 e os resultados por ICP, na Tabela 2.

O Fe é o elemento com maior concentração. Os teores mais altos foram encontrados em Catingal e Sapucaia (respectivamente 11.123 e 6.510ppm, em média) e os mais baixos em Lajedinho e Peixe (738 e 1.260ppm, em média). Os demais depósitos apresentam valores intermediários variando entre 2.740ppm em média para Campo Belo e 5.266ppm para Coxim. Verifica-se que Cr é mais baixo nas amostras de cor azulada

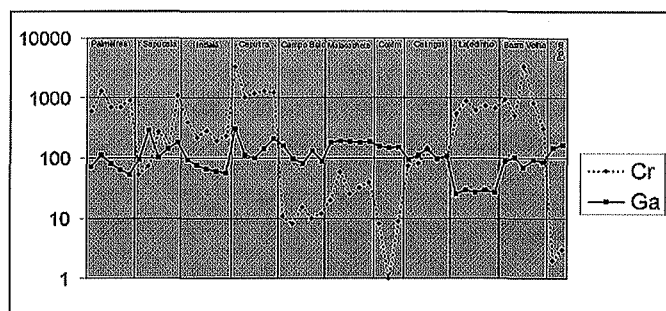


Figura 2 - Variação de Cr e Ga para as amostras de corindon das ocorrências estudadas (em ppm)

(Campo Belo, Malacacheta, Coxim, Peixe: 1 a 58ppm) e mais alto nas variedades de cor rosa ou avermelhada (Lajedinho: 690ppm em média, Palmeiras: 839ppm, Barra Velha: 1.210ppm e Caputira: 1.618ppm). Valores intermediários foram encontrados em amostras de cor violeta (Sapucaia e Indaiá: médias de 330 e 263ppm, respectivamente) e de cor esverdeada (Catingal: 100ppm). A Figura 2 mostra a variação de Cr e de Ga, considerados como importantes indicadores de ambiente genético (Sutherland & Schwarz 2001), para as ocorrências estudadas. Os teores de Cr apresentam maior variação, inclusive entre as amostras de uma mesma localidade, como, por exemplo, em Coxim e Sapucaia.

O teor de Ga (Tabela 1 e Figura 2) é menos variável do que o de Cr. Em Malacacheta, Coxim e Lajedinho o Ga é bastante uniforme para todas as amostras e, particularmente em Lajedinho, o teor é menor do que nas outras localidades (em torno de 27ppm), podendo ser considerado como bom um indicador de procedência.

Os resultados para o Ti (Tabela 2) mostram uma anomalia em Caputira, com 21.480ppm em comparação com a variação de 75 a 405ppm para as demais ocorrências. É possível que não se tenha conseguido eliminar por completo parte das inúmeras inclusões de rutilo na preparação da amostra de Caputira para análise por ICP.

O Na aparece em todas as amostras, exibindo certa constância (57-177ppm). Mn (Tabela 2) também não mostra grande variação. O V é o mais alto em Caputira (106ppm) e o mais baixo em Lajedinho (9ppm).

Em relação aos elementos Terras Raras e ao Th, Palmeiras, Sapucaia, Indaiá e Catingal apresentam teores relativamente elevados, especialmente de Ce (até 368ppm em Palmeiras) e La (até 206ppm em Sapucaia). Em Barra Velha apenas o La foi encontrado em todas as amostras, porém em teor consideravelmente menor do que nos depósitos citados. Nos demais, esses elementos estão ausentes ou ocorrem em teores baixos em somente poucas amostras. Em Caputira duas amostras apresentaram Th e Tb. Caputira apresenta semelhanças com Malacacheta em termos de um teor mais elevado de W, mas se distingue por conter também Ta, que só aparece em uma única amostra de Malacacheta. Sb aparece em teores baixos, de 1 a 5ppm, em todas as amostras de Palmeiras e em duas de Sapucaia. Nas outras ocorrências aparece em raras amostras. Os demais elementos da Tabela 1 (Co, Sc, As) ocorrem em poucas amostras e não chegam a constituir uma característica química particular.

3.2 Espectroscopia UV-Visível

Os espectros de absorção na faixa do UV-Visível de amostras com a típica cor de cada ocorrência são apresentados na Figura 3. Além de ser uma ferramenta auxiliar como indicador de procedência, a análise dos espectros pode fornecer indicações quanto à causa da cor na amostra. Os elementos cromóforos

no coríndon são Cr (causador da cor vermelha no rubi), Fe (responsável pela indesejada cor acastanhada) e Ti, o qual, em conjunto com Fe, produz a cor azul de safiras em virtude da

transferência de carga $Fe^{2+}-Ti^{4+}$ (Hughes 1990). No entanto, diferentes estados de valência podem causar variação na cor e, portanto, somente a análise do teor de um elemento não é

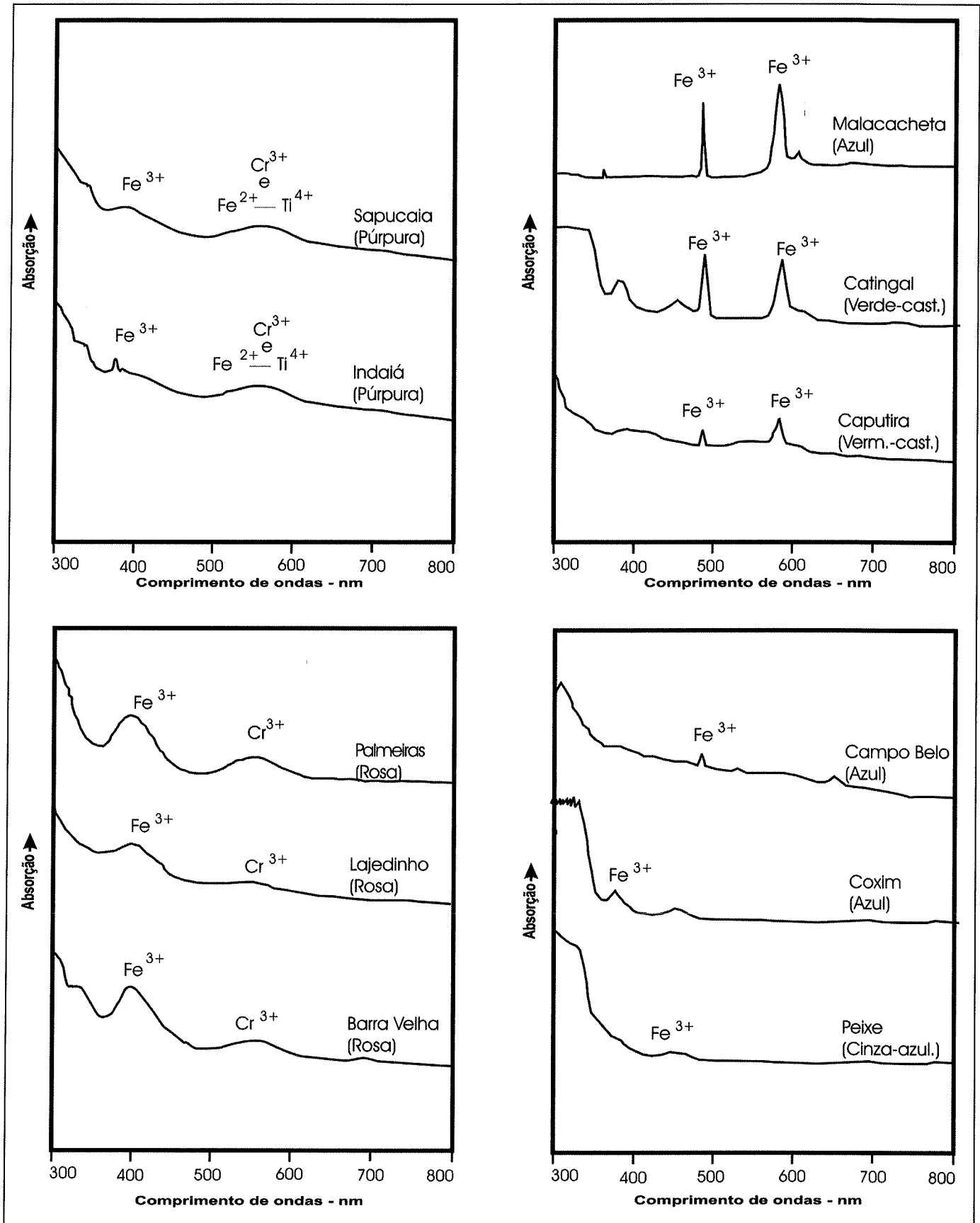


Figura 3 – Espectros de absorção em UV-Visível de amostras selecionadas de rubi e safiras das ocorrências estudadas

suficiente para afirmar ser ou não o mesmo o responsável por uma determinada tonalidade.

Verifica-se que os espectros de Sapucaia e Indaiá, de coríndon de cor violeta, são semelhantes, mostrando uma banda de absorção entre 370 e 420nm, que em safiras azuis do Sri Lanka, Mianmar, Vietnam e outras, é associada à presença de Fe^{3+} (Smith *et al.*, 1995). Uma outra banda mais larga, entre 500 e 600nm, pode ser causada pelo mecanismo de transferência de carga $Fe^{2+}-Ti^{4+}$ (considerado responsável pela cor azul) ou por Cr^{3+} (responsável pela cor vermelha). Como a cor violeta é a superposição de vermelho e azul, estes dois mecanismos podem estar atuando neste caso.

Para as amostras de cor rosa (Palmeiras, Lajedinho e Barra Velha) os espectros mostram a banda entre 370-420nm, atribuída ao Fe^{3+} , bastante pronunciada. A banda entre 500 e 600nm é atribuída, neste caso, a Cr^{3+} (responsável pela tonalidade vermelha), o que se justifica pela ausência do componente azul na cor destas amostras. O teor relativamente elevado de Cr nestas amostras (variando, em média, de 690 a 1.210ppm), quando comparado com Indaiá e Sapucaia (em torno de 300ppm, em média, Tabela 1), corrobora esta interpretação.

Nas amostras de cor azul (Campo Belo, Coxim e Peixe) o baixo teor de Cr (1 a 15ppm) indica que o mecanismo causador das incipientes bandas de absorção pode ser atribuído ao Fe que é o elemento-traço mais abundante (em média, 1.260 a 5.266ppm). A participação de Ti na causa de cor é improvável, pois é relativamente baixo em duas das amostras (Campo Belo: 75ppm em média, Peixe : 97ppm), sugerindo uma causa do tipo transferência de carga entre Fe^{2+} e Fe^{3+} .

Os espectros de absorção de Malacacheta, Catingal e Caputira distinguem-se por dois pronunciados picos de absorção a 485 e 585nm, que na literatura (Smith *et al.* 1985) costumam ser atribuídos a Fe^{3+} . Em Malacacheta, a cor azul pode ser decorrente do mecanismo $Fe^{2+}-Ti^{4+}$, já que as análises químicas apontaram teor relativamente alto de Ti (392ppm). Em Catingal (coríndon verde-acastanhado), o Fe muito alto (em média 11.123ppm) pode ser o responsável pela tonalidade acastanhada. Em Caputira, a cor vermelho-acastanhada pode ser resultante da associação do Cr relativamente mais alto (média de 1.618ppm) com o teor alto de Fe (média de 4.634ppm).

3.3 MEV/EDS Inclusões sólidas referem-se a diminutos cris-

tais de natureza variada englobados pelo mineral durante sua cristalização. Sua identificação é de grande interesse, pois a paragênese encontrada pode ser utilizada para identificar a rocha fonte, os processos envolvendo a formação do hospedeiro e, em alguns casos, outros fenômenos a que o mineral foi submetido após sua cristalização. As principais fases sólidas identificadas nas amostras analisadas estão relacionadas na Tabela 3.

Mineral comum como inclusão em coríndon, o rutilo costuma ser o principal responsável pelos diferentes graus de transparência desse mineral, além de proporcionar efeitos ópticos especiais em rubi e safiras (asterismo, efeito seda e *chatoyance*). A maior parte das amostras analisadas contém rutilo. Nas safiras de Palmeiras, Sapucaia, Indaiá e Caputira essas inclusões tendem a se apresentar na forma de grãos arredondados, principalmente nessa última. Nas outras amostras estão na forma de agulhas muito finas e alongadas. Não foi encontrado rutilo em amostras de Campo Belo, Malacacheta, Catingal e Peixe. Ilmenita, outro mineral de Ti, ocorre em Palmeiras, Sapucaia, Indaiá, Malacacheta e Coxim.

Também comum em coríndon, o diásporo é uma das fases hidratadas de Al_2O_3 e, à semelhança do rutilo, costuma ocasionar perda de transparência em rubi e safiras por se apresentar preenchendo planos paralelos da geminação polissintética. Chodur (1997) mostrou ser o diásporo o causador dos efeitos ópticos especiais (efeito seda e asterismo) encontrados em rubis e safiras de Barra Velha, preenchendo canalículos paralelos entre si. Liccardo *et al.* (2000) encontraram diásporo e outras fases hidratadas de Al_2O_3 em grande parte do coríndon das ocorrências de Minas Gerais. Essas fases não são facilmente detectáveis em MEV/EDS devido ao pouco contraste com a matriz de coríndon.

Nas amostras de Indaiá, Sapucaia e Malacacheta foram encontradas inclusões de Al_2SiO_5 . A técnica do MEV/EDS fornece a composição química, mas não as características estruturais do mineral, o que não permite distinguir qual dos polimorfos (cianita, sillimanita ou andaluzita) está presente. Entretanto, a presença de qualquer desses polimorfos aponta para importantes considerações genéticas, já que eles são minerais típicos de rochas metamórficas aluminosas. Inclusões de hercinita (espínélio de Al e Fe), típica de fácies granulito, foram detectadas nas safiras de Indaiá, o que associado à presença de polimorfo de Al_2SiO_5 , fornece importantes informações sobre o grau metamórfico e protólito da rocha portadora do coríndon e, por conseguinte, sobre as

Tabela 3 – Inclusões sólidas identificadas por MEV/EDS em coríndon das ocorrências estudadas

Ocorrência	Inclusões sólidas
Palmeiras	Rutilo em agulha e arredondado, apatita, ilmenita, hematita, monazita, mica
Sapucaia	Rutilo, diásporo (secundária), ilmenita e polimorfo de Al_2SiO_5
Indaiá	Rutilo, ilmenita, polimorfo de Al_2SiO_5 , monazita, espínélio
Caputira	Rutilo muito abundante e arredondado, zircão e diásporo (secundário)
Campo Belo	Não investigadas
Malacacheta	Ilmenita, polimorfo de Al_2SiO_5
Coxim	Rutilo, ilmenita (raras)
Catingal	Zircão euédrico, monazita, hematita, mica
Lajedinho	Apatita, rutilo
Barra Velha	Biotita, monazita, rutilo, diásporo (secundário, em canais), clorita e piritita
Peixe	Zircão

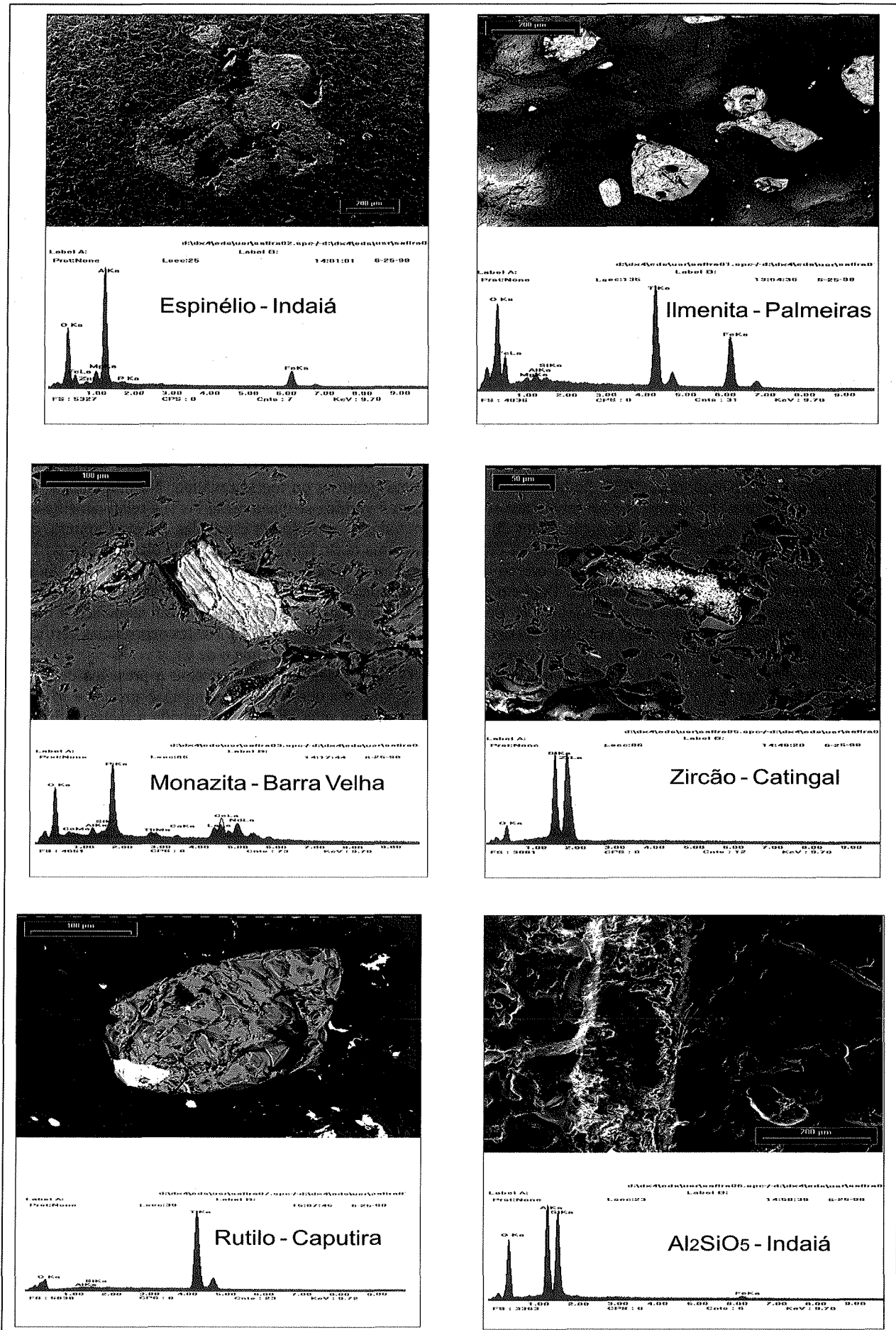


Figura 4 – Imagens de MEV/EDS de inclusões selecionadas do corindon das ocorrências investigadas.

condições de origem deste mineral. Zircão, em geral euédrico, é encontrado com frequência nas amostras de Catingal, Caputira, Indaiá, Peixe e Palmeiras. Monazita foi identificada somente nas amostras de Palmeiras, Indaiá, Catingal e Barra Velha. Possivelmente a presença deste mineral pode ter influenciado nos teores de elementos Terras Raras nas análises químicas (Tabela 1). Somente em Barra Velha foram identificadas inclusões de pirita e clorita que, em consonância com os estudos de Chodur (1997), podem ser utilizadas como fator diagnóstico de procedência em relação às outras amostras estudadas. Ambos minerais são relativamente abundantes nos rubis e safiras desse depósito. Foram constatadas, ainda, inclusões de micas e hematita (ou magnetita) no corindon de Catingal e Palmeiras. No caso de Catingal o mineral de ferro é muito abundante, o que exerce forte influência sobre os teores de Fe obtidos nas análises químicas. Mica também ocorre inclusa nos cristais de Indaiá e Sapucaia. Somente em Palmeiras e Lajedinho foi encontrada apatita inclusa em corindon. Imagens de MEV de inclusões selecionadas são apresentadas na Figura 4.

4 – DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES

As causas dos picos nos espectros em UV-Visível (Fig. 3) puderam ser interpretados, em parte, com base em dados de literatura (e.g. Hughes 1990, Smith *et al.* 1995, Sutherland *et al.* 1998). Assim, nos espectros das amostras com tonalidade rosa de Palmeiras, Barra Velha e Lajedinho, nas quais o teor de Cr é relativamente alto (>637ppm), a banda de absorção na faixa de 500 a 600nm deve-se, provavelmente, ao íon cromóforo Cr³⁺, que é o responsável pelo vermelho no rubi. Também em amostras de coloração violeta (Sapucaia e Indaiá) o Cr³⁺ pode ter participação na geração do componente vermelho dessa cor. Por outro lado, no caso de Caputira não se observa a banda de absorção na faixa de 500 a 600nm, embora as amostras tenham coloração vermelho-acastanhada e elevado teor de Cr. Em relação às safiras azuis, os espectros, segundo a literatura, apresentam um banda de absorção entre 500 e 600nm decorrente

de transferência de carga Fe²⁺-Ti⁴⁺. No entanto, nos espectros de Malacacheta, Campo Belo, Coxim e Peixe, de amostras de coloração azulada e que mostram teor baixo de Cr (<58ppm), não há essa banda, além disso os espectros são diferentes uns dos outros, o que pode ser decorrente da interação de diversos mecanismos causadores de cor.

As possibilidades para a geração do corindon envolvem processos metamórficos e/ou metassomáticos como em escarnitos, magmáticos alcalinos e ainda, associado a álcali-basaltos na forma de xenólitos de origem mantélica. O processo genético pode determinar diferenças fundamentais no corindon, bem como nas suas inclusões e/ou na composição química. Estudos de elementos traços em corindon de outros lugares do mundo (e.g. Schwarz *et al.* 1996, Sutherland *et al.* 1998, Schwarz & Stern 2000, Sutherland & Schwarz 2001) correlacionam os teores de Cr, Ga, Fe e Ti e definem campos relacionados aos diferentes modelos genéticos. Esses autores distinguem campos diferentes para corindon de origem basáltica e de origem metamórfica (Figura 5, diagrama esquerdo). Sutherland & Schwarz (2001) reconhecem, no entanto, que as conclusões sobre as variações desses elementos traços são mais consistentes em corindon de campos basálticos. Raramente os dados obtidos em corindon metamórfico indicam se o metamorfismo é regional em sedimentos pelíticos ou metassomático. No diagrama à direita na Figura 5 verifica-se que a razão Fe/Ti é relativamente constante para todas as ocorrências estudadas, exceto Caputira, que apresenta uma razão baixa em virtude do elevado teor de Ti. As razões Cr/Ga variam consideravelmente, sendo que as amostras com razões baixas (Peixe, Coxim, Malacacheta, Campo Belo) caem próximas do campo de corindon associado a basaltos de Schwarz *et al.* (2000, Fig. 5). Nestas ocorrências verifica-se que o teor de Ga é maior do que o de Cr.

O estudo das inclusões revelou a presença de polimorfos de Al₂SiO₅ nas ocorrências de Indaiá, Sapucaia e Malacacheta, o que aponta uma gênese relacionada a metamorfismo nessas localidades. Ainda em Indaiá, foram identificadas inclusões do

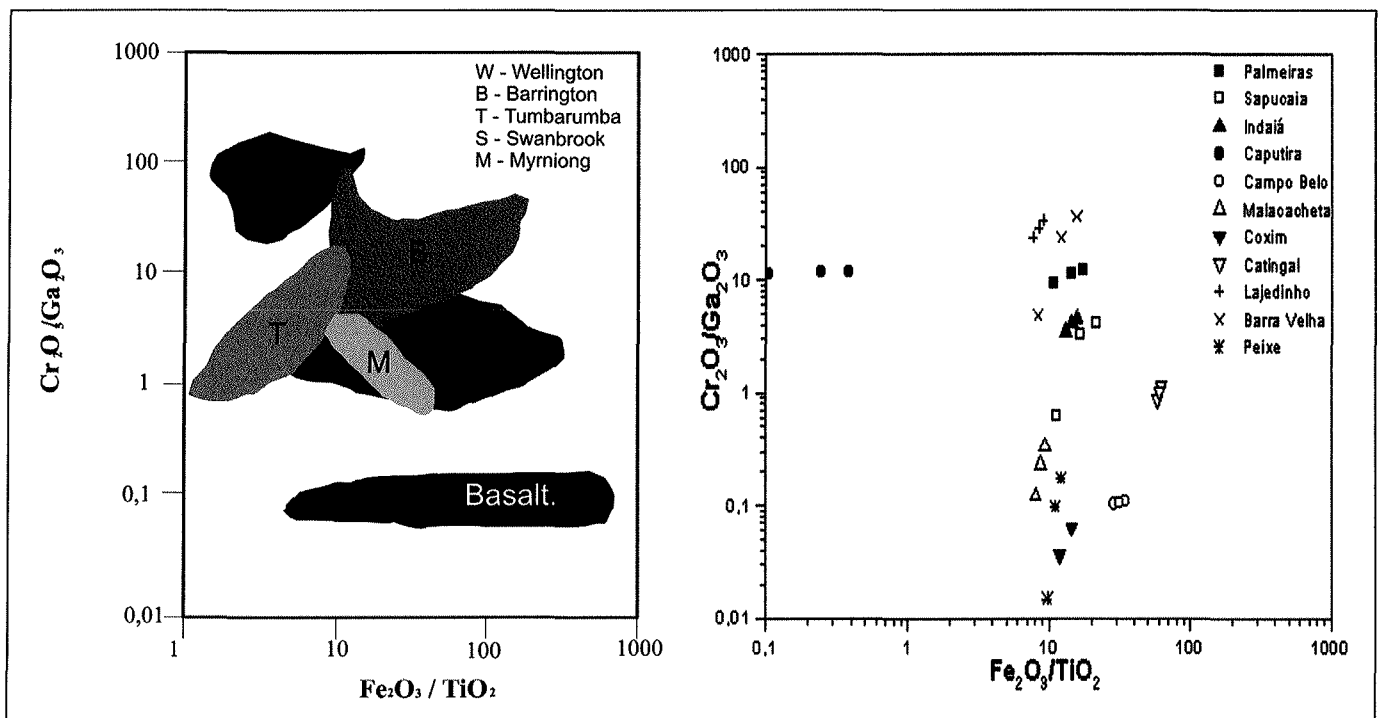


Figura 5— Correlação Cr/Ga versus Fe/Ti em corindon de ocorrências de origem metamórfica (campos W, T, B, M e S) e basáltica da Austrália (Schwarz *et al.* 2000, diagrama à esquerda) e das amostras estudadas do Brasil (à direita).

espinélio hercinita, que é típico de condições de fácies granulito, o que condiz com o grau metamórfico de rochas da região (Liccardo 1999; Campos 1999, Liccardo & Jordt-Evangelista 2000, Liccardo et al. 2005). Liccardo et al. (2000) sugerem para Palmeiras, Sapucaia, Caputira e Indaiá gênese metamórfica em fácies granulito, baseados em semelhanças petrogenéticas com o depósito de Catingal, onde o coríndon ocorre em paragnaisse em paragênese com álcali-feldspato, plagioclásio, biotita e sillimanita (Jordt-Evangelista & Liccardo 2002). No depósito de Barra Velha, Chodur (1997) e Chodur & Liccardo (2000) sugerem uma origem a partir de sedimentos pelíticos submetidos a metamorfismo de fácies granulito, em virtude de estudos geológicos e de inclusões fluidas e sólidas. Não é descartada a possibilidade de processos tectônicos terem causado a dessilicificação localizada nos granulitos, gerando coríndon por enriquecimento residual de alumínio (Liccardo & Chodur 2006).

A presença de certos elementos traços é muito significativa nas amostras investigadas. Os teores de elementos terras raras e Th de Palmeiras, Sapucaia, Indaiá e Catingal são muito semelhantes, o que pode indicar ambiente genético e protólito semelhantes, isto é, de metamorfismo de fácies granulito de rochas quartzo-feldspáticas aluminosas, conforme comprovado em Catingal, onde o coríndon é encontrado in situ. Embora o depósito de Caputira ocorra em terrenos também granulíticos, a assinatura química em termos de Terras Raras é diferente, pois estes elementos estão praticamente ausentes. Caputira apresenta semelhanças com Malacacheta em termos de um teor mais elevado de W, o que pode significar possível influência de rochas graníticas no processo de formação do mineral. Em Malacacheta, Basílio (1999) sugere processos de metassomatismo entre corpos graníticos e ultramáficas na gênese da alexandrita encontrada junto com coríndon em aluviões e colúvios. Como

em Malacacheta foram encontradas inclusões de polimorfo de Al_2SiO_5 , é provável que a interação metassomática possa ter envolvido também rochas pelíticas.

A maior parte das ocorrências estudadas apresenta-se em depósitos secundários e a origem da mineralização não pode ser determinada devido à ausência de afloramentos das rochas portadoras do coríndon. O estudo de inclusões e elementos traços tem sido utilizado em ocorrências de outras partes do mundo na tentativa de se definir o tipo de processo que dá origem ao coríndon. A existência de duas ocorrências de coríndon em depósitos primários (Catingal e Peixe) se presta a comparativos entre esses depósitos e os outros, secundários. Rapasinghe & Dissanayake (1985) propõem, para toda a região de charnoquitos dos Highlands no Sri Lanka, que os efeitos do metamorfismo de fácies granulito em sedimentos aluminosos representam um importante papel na formação dos depósitos de coríndon desta região. Segundo estes autores, cinturões de granulitos metassedimentares produzidos por colisão de placas são ambientes geológicos propícios para a formação de coríndon-gema. Dahanayake et al. (1980) concluíram que as fontes dos depósitos sedimentares de coríndon no Sri Lanka são gnaisses granatíferos e escarnitos. A partir disso, Munasinghe & Dissanayake (1981) traçaram um comparativo entre estas litologias e os cinturões granulíticos metassedimentares do Brasil, descritos por Wernick & Almeida (1979), evidenciando similaridades na história geológica e no potencial para geração de coríndon. Os resultados obtidos nas amostras de coríndon do Brasil, compilados na Tabela 4, comprovam que a grande maioria dos depósitos pode estar associada a uma gênese em terrenos granulíticos, de maneira muito semelhante ao modelo do Sri Lanka.

Agradecimentos Ao CNPq pela bolsa de doutorado do primei-

Tabela 4 - Resumo das principais características do coríndon e considerações genéticas das ocorrências brasileiras estudadas

	Inclusões	Características químicas notáveis	Possível gênese	Argumentos para interpretação da gênese
Palmeiras (rosa)	Rutilo, apatita, ilmenita, hematita, monazita, mica	ETR* e Th altos, presença de W e Sb	Metamorfismo de alto grau, possível contribuição metassomática de granito	Depósito secundário encaixado em terrenos metamórficos com gnaisses e granulitos; W e Sb sugerem participação de granito
Sapucaia (violeta)	Rutilo, diásporo, ilmenita, Al_2SiO_5	ETR alto, Th médio	Metamorfismo de alto grau de protólito pelítico	Depósito secundário encaixado em terrenos metamórficos com gnaisses e granulitos; inclusões de polimorfo de Al_2SiO_5 e espinélio
Indaiá (violeta)	Rutilo, ilmenita, Al_2SiO_5 , monazita, espinélio	ETR e Th altos	Metamorfismo de fácies granulito de protólito pelítico	Depósito secundário encaixado em terrenos metamórficos com gnaisses e granulitos; inclusões de polimorfo de Al_2SiO_5
Caputira (vermelho castanho)	Rutilo, zircão, diásporo	Ti, Cr, Ta e W altos	Metamorfismo de alto grau, possível contribuição metassomática de granito	Depósito secundário encaixado em terrenos metamórficos com gnaisses e granulitos; W e Ta sugerem participação de granito
Campo Belo (azul)	Não investigadas	Cr e Ti baixos	Incerta: metamórfica de alto grau ou magmática	Depósito secundário encaixado em terrenos granulíticos favorece modelo metamórfico, mas teores muito baixos de Cr e Ti, semelhantes a Peixe, sugerem possível gênese magmática.
Malacacheta (azul)	Ilmenita, Al_2SiO_5	Cr baixo, W alto	Metamorfismo metassomático com interação de metapelitos e granitos	Inclusões de polimorfo de Al_2SiO_5 indicam protólito pelítico; W alto sugere participação de granito, alexandrita associada nos depósitos secundários interpretada como metassomática
Coxim (azul)	Rutilo, ilmenita	Cr baixo	Incerta: talvez associação com basaltos alcalinos	Depósito secundário encaixado em terrenos com rochas sedimentares, composição química no diagrama Cr/Ga x Fe/Ti cai no campo de coríndon basáltico
Catingal (verde castanho)	Zircão, monazita, hematita, mica	ETR e Th altos	Metamorfismo de fácies granulito de protólito pelítico	Rocha hospedeira é granulito com sillimanita (depósito primário)
Lajedinho (rosa)	Rutilo, apatita	Ti e Ga baixos, ETR e Th ausentes	Metamorfismo de fácies granulito	Depósito secundário encaixado em terreno granulítico semelhante ao de Catingal
Barra Velha (rosa)	Rutilo, biotita, monazita, diásporo, clorita, pirita	Cr alto, presença de La	Incerta: metamorfismo metassomático de alto grau envolvendo gnaisses e metabasitos em zonas de falhas	Depósito secundário associado a em terrenos granulíticos, com proximidade de rochas metabásicas.
Peixe (cinza azulado)	Zircão	Cr e Ti baixos	Cristalização na fase pegmatítica de magma com afinidade alcalina	Rocha hospedeira é pegmatito associado a complexos alcalinos (depósito primário)

*ETR – Elementos Terras Raras

ro autor, à FAPEMIG pelo financiamento parcial dos custos de campo e de análises (Projeto CEX-405/97), aos laboratórios da

UFOP, UFPR e CDTN/CNEN pelas análises.

Referências

- Basílio M.S. 1999. *A Alexandrita de Malacacheta, Nordeste de Minas Gerais*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, 111p.
- Campos J.C.S. 1999. *Os depósitos de caulim, ametista e coríndon a NW de Manhuaçu (MG): geologia, mineralogia e gênese*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, 179p.
- Chodur N.L. 1997. *Mineralogia e geologia dos depósitos de rubi e safira da região de Barra Velha, Santa Catarina*. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 210p.
- Chodur N.L. & Liccardo A. 2000. Coríndon em terrenos granulíticos de Santa Catarina (Barra Velha) e Minas Gerais (Indaiá), Brasil. *Boletim Paranaense de Geociências*, **48**(1):35-41.
- Dahanayake K., Liyanage A. N., Ranasinghe A.P. 1980. Genesis of sedimentary gem deposits in Sri Lanka. *Sediment. Geol.*, **25**:105-115.
- Hughes R.W. 1990. *Corundum*. Butterworth-Heinemann Ltd, London, 314p.
- Jordt-Evangelista H. & Liccardo A. 2002. Gênese de coríndon em terrenos metamórficos de alto grau, região de Catingal, BA. In: SBG, Congr. Bras. Geol., 41, João Pessoa, *Anais*, p. 599.
- Kitajima L.F.W. 2002. *Mineralogia e Petrologia do Complexo Alcalino de Peixe, Tocantins*. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, 360p.
- Liccardo A. 1999. *Safiras de Indaiá, MG – Mineralogia, Geologia e Gemologia*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, 126p.
- Liccardo A. & Addad J.E. 2001. As safiras nos depósitos de diamante aluvionar da região do Rio Coxim, Mato Grosso do Sul, Brasil. *Rev. Bras. Geoc.* **31**:635-638.
- Liccardo A. & Chodur N.L. 2006. Considerações Genéticas sobre Rubi e Safiras da Região NE de Santa Catarina. In: Congr. Bras. Geol., 43, Aracaju, *Anais*, no prelo.
- Liccardo A. & Jordt-Evangelista H. 2000. Ocorrências de coríndon na porção leste de Minas Gerais. *Geonomos*, **8**:39-45.
- Liccardo A. & Jordt-Evangelista H. 2001. Coríndon. In: C. Castañeda, J. E. Addad, A. Liccardo (eds). *Gemas de Minas Gerais*. SBG, Belo Horizonte, p. 234-259.
- Liccardo A., Oliveira E.F., Jordt-Evangelista H. 2005. Rubi e safiras de Minas Gerais, Brasil. *REM: R. Esc. Minas*, Ouro Preto, **58**:237-245.
- Liccardo A., Chodur N.L., Jordt-Evangelista H., Costa G.M. 2000. Identificação de fases hidratadas em coríndon no Brasil. In: UFOP, Simp. Bras. Trat. Caract. de Gemas, 1, Ouro Preto, MG, *Bol. Res.*, p. 36.
- Munasinghe T. & Dissanayake C.B. 1981. The origin of gemstones of Sri Lanka. *Economic Geology*, **76**:1216-25.
- Rapasinghe M.S. & Dissanayake C.B. 1985. Charnockites and the genesis of gem minerals. *Chemical Geology*, **53**:1-16.
- Schwarz D. & Stern W.B. 2000. Chemical fingerprinting as a tool for the characterisation of gem corundums from different genetic environments. In: Int. Geol. Cong., 31, Rio de Janeiro, *Atas*, CD-ROM.
- Schwarz D., Petsch E.J., Kanis J. 1996. Sapphires from Andranondambo Region, Madagascar. *Gems & Gemmology*, **32**:80-99.
- Smith C.P., Kammerling R.C., Keller A., Peretti A., Scarratt K.V., Khoa N.G., Repetto S. 1995. Sapphires from southern Vietnam. *Gems & Gemology*, **31**:168-186.
- Sutherland F.L. & Schwarz D. 2001. Origin of gem corundums from basaltic fields. *The Australian Gemmologist*, **21**:30-33.
- Sutherland F.L., Schwarz D., Jobbins E.A., Coenraads R.R., Webb G. 1998. Distinctive gem corundum suites from discrete basalt fields: a comparative study of Barrington, Australia and West Pailin, Cambodia gemfields. *Journal of Gemmology*, **26**:65-85.
- Wernick E. & Almeida F.F.M. 1979. The geotectonic environments of early Precambrian granulites in Brazil. *Precambrian Research*, **8**:1-17.

Manuscrito A-1368

Revisão aceita em 11 de setembro de 2006