



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

JOSÉ FERREIRA DE ARAÚJO NETO

**CARACTERIZAÇÃO DA ESMERALDA DO MUNICÍPIO DE PARANÁ, ESTADO
DO RIO GRANDE DO NORTE, BRASIL**

Recife
2018

JOSÉ FERREIRA DE ARAÚJO NETO

**CARACTERIZAÇÃO DA ESMERALDA DO MUNICÍPIO DE PARANÁ, ESTADO
DO RIO GRANDE DO NORTE, BRASIL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geociências do Centro de Tecnologia e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Geociências.

Área de concentração: Hidrogeologia e Geologia Aplicada.

Orientadora: Prof.^a Dra. Sandra de Brito Barreto.

Coorientadora: Prof.^a Dra. Thais Andressa Carrino.

Recife

2018

Catálogo na fonte
Bibliotecária: Rosineide Mesquita Gonçalves Luz / CRB4-1361 (BCTG)

A663c Araújo Neto, José Ferreira de.

Caracterização da esmeralda do município de Paraná, estado do Rio Grande do Norte, Brasil / José Ferreira de Araújo Neto. – Recife, 2018.
123folhas, il., figs., e tabs.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Sandra de Brito Barreto.

Coorientadora: Prof^a Dr^a. Thais Andressa Carrino.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Geociências, 2018.

Inclui Referências e Anexos.

1. Geociências. 2. Mineralogia. 3. Padrão de inclusões.
4. Espectroscopia. 5. Esmeralda. 6. Depósito de Paraná. I. Barreto, Sandra de Brito (Orientadora). II. Carrino, Thais Andressa (Coorientadora). III. Título.

551CDD (22.ed)

UFPE/BCTG-2018/ 372

JOSÉ FERREIRA DE ARAÚJO NETO

CARACTERIZAÇÃO DA ESMERALDA DO MUNICÍPIO DE PARANÁ, ESTADO DO
RIO GRANDE DO NORTE, BRASIL

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Geociências do Centro
de Tecnologia e Geociências da
Universidade Federal de Pernambuco,
como requisito parcial para obtenção do
Grau de Mestre em Geociências.

Aprovado em: 08/08/2018

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dra. Sandra de Brito Barreto (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)

Prof. Dr. João Adauto de Souza Neto (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)

Prof. Dr. Nilson Francisquini Botelho (Examinador Externo)
Universidade de Brasília (UnB)

A Diego de Araújo Lindoso (*in memoriam*)

Mais do que um irmão, foi meu amigo, meu pai e meu herói. Essa é mais uma conquista dedicada à sua confiança em minha carreira e em meu sucesso. Obrigado por tudo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Maria da Conceição e Fábio Gleí, pelo amor e carinho, pelo suporte, pela confiança e por serem exemplos de determinação e coragem. É um orgulho poder retribuir, através de mais um passo rumo à carreira acadêmica, todo o esforço investido por vocês em minha educação.

Agradeço ao meu irmão, Diego Lindoso, por sempre ter acreditado em mim, por me ensinar a nunca desistir de um sonho e a viver intensamente o agora.

Agradeço à minha namorada, parceira e melhor amiga, Daiane Araújo. Ao longo de sete anos, compartilhamos projetos e responsabilidades, dividimos momentos árduos e decisões difíceis, mas, acima de tudo, multiplicamos sonhos, amor e alegrias. Obrigado por toda a ajuda prestada durante a finalização dessa dissertação. Essa é mais uma conquista dedicada a você e ao nosso futuro.

Agradeço a todos os meus familiares que participaram da minha construção de caráter e formação como pessoa. Estendo esse agradecimento ao meu primo Ramon Dias, pelos momentos de descontração e pelo auxílio com a língua inglesa, sempre que necessário. E, tratando-se de família, não poderia esquecer de citar nossa cadela, Lilo, que apesar de puxar minha mão do teclado diversas vezes solicitando atenção, é a mais fiel companhia durante os trabalhos ao longo da madrugada.

Agradeço à profa. Dra. Sandra de Brito Barreto, pela orientação, por me acolher não só no universo das gemas, mas também na vida. Obrigado pela força, pela amizade e por mais essa oportunidade, que abre caminhos para o futuro acadêmico.

Agradeço à profa. Dra. Thais Andressa Carrino, pela coorientação, pelas reuniões descontraídas e por todo o auxílio prestado nas medições e interpretações dos espectros de refletância.

Agradeço aos professores Dr. João Aduino de Souza Neto e Dr. Nilson Francisquini Botelho que aceitaram o convite de fazer parte da banca examinadora desta dissertação, junto a minha orientadora.

Agradeço ao Sr. Luis Amorim e a todos os funcionários da Mineração Limeira, Comércio, Exportação e Importação Ltda pela permissão da realização desta pesquisa em áreas da empresa e por todo suporte logístico e apoio nos trabalhos científicos. Estendo esse agradecimento aos funcionários Júnior, Adilson, Zé Paulo, Samuca, Joaquitán (Novo) e Maria por toda a ajuda prestada durante as etapas de campo.

Agradeço à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), fundação do Ministério da Educação (MEC), pelo apoio financeiro através da concessão da bolsa de mestrado.

Agradeço aos meus amigos do Grupo de Mineralogia Aplicada e Gemologia, Igor Manoel e Glenda Lira, pela amizade e cumplicidade. O dia-a-dia ao lado de vocês é sempre mais leve e animado. Agradeço demais por toda a ajuda prestada desde as etapas iniciais do meu projeto de mestrado até a finalização dessa dissertação.

Agradeço ao meu grande amigo, Charles Henrique, por estar sempre presente a cada conquista e pela ajuda prestada durante a pulverização das amostras.

Agradeço a Maurílio, pelos ensinamentos sobre confecção de seções delgadas e pela preparação de amostras para petrografia e microsonda.

Agradeço ao prof. Dr. Lauro Montefalco, pelos ensinamentos e pelo apoio prestado durante as diversas etapas deste caminho para a carreira acadêmica.

Agradeço a Jefferson de Lima pela amizade e pela ajuda com o tratamento de dados químicos. Estendo esse agradecimento à Caio Garnier, pelas referências sugeridas.

Sem agências de financiamento, esse projeto apenas foi possível através da colaboração de inúmeros professores e pesquisadores. Minha eterna gratidão a todos que contribuíram para a realização desta pesquisa.

Agradeço à Soninha, ao prof. Dr. Virgínio Neumann e ao LAGESE, pelo auxílio com transporte durante as etapas de campo.

Agradeço ao prof. Dr. Alcides Sial, à prof. Dr. Valderez Ferreira e a todos que compõem o NEG-LABISE pela utilização do Laboratório de Preparação de Amostras.

Agradeço ao prof. Dr. Pedro Guzzo, ao Laboratório de Tecnologia Mineral (UFPE) e ao Laboratório de Metrologia das Radiações Ionizantes (UFPE) pela realização das análises espectroscópicas e térmicas. Estendo esse agradecimento à doutoranda Fania Mateus, que me auxiliou durante os procedimentos.

Agradeço ao prof. Dr. Carlos Roberto de Souza Filho pelo uso do Laboratório de Espectroscopia de Reflexão do Instituto de Geociências da UNICAMP, à Rebecca Del Papa Moreira Scafutto e à Dra. Rosa Elvira Correa Pabón pelo auxílio nas realizações de medições.

Agradeço ao prof. Dr. Nilson Botelho pela utilização do Laboratório de Microsonda Eletrônica da UnB. Estendo esse agradecimento à Isabela de Sousa, Iris

Dias e Jacqueline Menez, pelo auxílio técnico prestado e pela boa vontade em esclarecer quaisquer dúvidas.

Agradeço ao prof. Dr. Axel Müller, pelas sugestões prestadas durante a criação e execução deste projeto e pelas análises de *LA-ICP-MS* realizadas no Serviço Geológico da Noruega.

Agradeço ao prof. Dr. Lee Groat, da Universidade de British Columbia, pela colaboração durante o tratamento de dados químicos e estequiométricos das análises de esmeralda.

RESUMO

O depósito de esmeralda de Paraná (RN) está inserido no Distrito Gemológico do Extremo Sudoeste do Rio Grande do Norte, localizado na Subprovíncia Rio Grande do Norte da Província Borborema. Os cristais de esmeralda ocorrem em veios quartzo-feldspáticos hospedados em flogopita xistos e actinolita-flogopita xistos ao longo da Zona de Cisalhamento Portalegre. Análises litogeoquímicas revelam que estes xistos possuem composição básica e cerca de 13-14% peso de MgO e 0,14% peso de Cr₂O₃. As diversas litologias associadas ao depósito foram caracterizadas por espectroscopia de refletância, balizadas por estudos petrográficos. Os xistos hospedeiros apresentam feições de absorção derivadas de vibração molecular de Mg-OH e Fe-OH na região do *SWIR* devido à presença de flogopita e/ou actinolita. A análise integrada de dados de campo, petrográficos e litogeoquímicos sugere uma origem metassomática para os veios esmeraldíferos, com envolvimento de intrusões pegmatíticas como fonte fornecedora de Be e controle estrutural da mineralização fortemente relacionado à Zona de Cisalhamento Portalegre. A caracterização mineralógica da esmeralda foi realizada através de ensaios gemológicos, geoquímica elementar, espectroscopia de absorção e refletância, e análises térmicas. A esmeralda de Paraná é caracterizada por valores elevados de índices de refração e birrefringência, elevada quantidade de inclusões fluidas bifásicas do tipo líquido-gás, além de inclusões sólidas minerais de mica, quartzo, feldspato potássico e plagioclásio. Análises químicas por microsonda eletrônica e *LA-ICP-MS* detectaram a presença de Fe (0,43 a 1,94% peso de FeO) e Cr³⁺ (0,04 a 0,14% peso de Cr₂O₃) como principais elementos cromóforos substituindo o Al³⁺ octaédrico na estrutura dos cristais. Adicionalmente, foram registrados teores substanciais de MgO (0,40 a 2,72% peso), Na₂O (0,50 a 1,81% peso) e Cs₂O (0,07 a 0,44% peso). As principais causas da coloração verde nestes cristais foram atribuídas às feições de absorção derivadas de transições eletrônicas no Cr³⁺, evidenciadas por espectroscopia de absorção na região do *VNIR* corroboradas por espectroscopia de refletância. A presença de H₂O Tipo I e Tipo II, especialmente H₂O Tipo IIs, pôde ser registrada através de espectroscopia de absorção *FTIR* e demonstrada por processos de desidratação observados em análises térmicas.

Palavras-chave: Mineralogia. Padrão de inclusões. Espectroscopia. Esmeralda. Depósito de Paraná.

ABSTRACT

The Paraná emerald deposit (RN) is inserted in the Extreme Southwest Gemological District of Rio Grande do Norte State, located in the Rio Grande do Norte Subprovince of the Borborema Province. The emerald crystals occur in quartz-feldspathic veins hosted by phlogopite schists and actinolite-phlogopite schists along the Portalegre Shear Zone. Lithogeochemical analyses show that these schists have basic composition, with 13-14 wt. % MgO and 0.14 wt. % Cr₂O₃. Different lithologies associated with the emerald deposit were characterized by reflectance spectroscopy, guided by petrographic studies. The schist host rock shows absorption features derived from molecular vibration of Mg-OH and Fe-OH in the SWIR region due to the presence of phlogopite and/or actinolite. The integrated analysis of field, petrographic and lithogeochemical data suggests a metasomatic origin for the emerald-bearing veins, involving pegmatite intrusions as source of Be and a structural control of mineralization strongly related to the Portalegre Shear Zone. Mineralogical characterization of the emerald was carried out through gemological study, elemental geochemistry, absorption and reflectance spectroscopy, and thermal analyses. The Paraná emerald is characterized by high values of refractive index and birefringence, high amounts of biphasic “liquid-gas type” fluid inclusions and solid mineral inclusions of mica, quartz, potassium feldspar and plagioclase. Chemical analyses by electron microprobe and LA-ICP-MS detected the presence of Fe (0.43-1.94 wt. % FeO) and Cr³⁺ (0.04-0.14 wt. % Cr₂O₃) as main chromophores replacing octahedral Al³⁺ in the crystal structure. In addition, substantial amounts of MgO (0.40-2.72 wt. %), Na₂O (0.50-1.81 wt. %) and Cs₂O (0.07-0.44 wt. %) were also registered. The main causes of the green coloration in these crystals were attributed to absorption features derived from electronic transitions in Cr³⁺, evidenced by absorption spectroscopy in the VNIR region and corroborated by reflectance spectroscopy. The presence of Type I H₂O and Type II H₂O, especially Type IIs H₂O, was recorded by FTIR absorption spectroscopy and demonstrated by dehydration processes observed in thermal analyzes.

Keywords: Mineralogy. Inclusions pattern. Spectroscopy. Emerald. Paraná deposit.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Vias de acesso para a cidade de Paraná (RN) a partir de Recife (PE)	20
Figura 2 –	Estrutura do berilo projetada em (0001)	21
Figura 3 –	Configuração de voláteis no sítio de canal nos berilos	22
Figura 4 –	Modelo esquemático clássico para formação de esmeralda	24
Quadro 1 –	Esquema de classificação de depósitos de esmeralda	26
Figura 5 –	Localização dos principais depósitos de esmeralda da Província Borborema	28
Figura 6 –	Compartimentação tectônica da Província Borborema	37
Figura 7 –	Mapa geológico local da região Paraná–Major Sales–Tenente Ananias–Vieirópolis	39
Figura 8 –	Aspectos geológicos do Depósito de Paraná	42
Figura 9 –	Relação de contato entre flogopita xisto e demais litologias em Pitombeiras	43
Figura 10 –	Aspectos gerais dos veios, vênulas e diques na região de Pitombeiras	44
Figura 11 –	Orientação estrutural do flogopita xisto	45
Figura 12 –	Esboço de frente de lavra e das laterais da galeria Aroeira	46
Figura 13 –	Aspectos petrográficos dos biotita gnaisses milonitizados	48
Figura 14 –	Aspectos petrográficos dos xistos	51
Figura 15 –	Aspectos petrográficos dos veios, diques e vênulas de composição ácida	52
Figura 16 –	Diagrama de Fe+Mn+Ti-AlVI octaédrico <i>versus</i> Mg-Li octaédrico para micas trioctaédricas	56
Figura 17 –	Diagrama de Fe+Mn+Ti-AlVI octaédrico <i>versus</i> Mg-Li octaédrico para micas dioctaédricas	58
Figura 18 –	Diagrama “Mg/(Mg+Fe ²⁺) <i>versus</i> Si” para classificação de anfibólios cálcicos	60

Figura 19 –	Curvas espectrais médias para xistos da região de Pitombeiras	61
Figura 20 –	Curvas espectrais médias para gnaisses e rochas ácidas (diques e veios)	52
Figura 21 –	Curvas espectrais médias para perfil litológico em frente de lavra da região de Aroeira	64
Figura 22 –	Detalhe dos veios de quartzo e xistos esmeraldíferos da região de Paraná	65
Figura 23 –	Aspectos visuais da esmeralda de Paraná	66
Figura 24 –	Finos tubos de crescimento orientados paralelos às cavidades contendo inclusões fluidas	68
Figura 25 –	Inclusões fluidas bifásicas paralelas as linhas de crescimento do cristal	68
Figura 26 –	Padrão das fraturas de cicatrização e fraturas vazias	70
Figura 27 –	Inclusões orientadas de mica em esmeralda de Paraná ...	71
Figura 28 –	Padrão de inclusões em esmeralda e quartzo do depósito de Paraná	71
Figura 29 –	Aspectos do zoneamento rítmico concêntrico de cor	73
Figura 30 –	Detalhe das inclusões fluidas ao longo dos anéis de crescimento	73
Figura 31 –	Inclusões minerais em cristal de esmeralda	74
Figura 32 –	Análise qualitativa por <i>EDS</i> das inclusões minerais em esmeralda	74
Figura 33 –	<i>Al</i> versus a soma dos outros cátions no sítio estrutural Y .	79
Figura 34 –	Cátions bivalentes do sítio-Y versus cátions monovalentes dos canais estruturais	79
Figura 35 –	Análise de <i>EPMA</i> ao longo de perfil transversal em cristal zonado de esmeralda	81
Figura 36 –	Espectro de absorção <i>VNIR</i> para esmeraldas de Paraná .	82
Figura 37 –	Espectro de absorção da esmeralda de Paraná por <i>FTIR</i>	83
Figura 38 –	Espectros de refletância médios para amostras lapidadas de esmeralda	84

Figura 39 –	Espectros de refletância médios para amostras brutas de esmeralda em matriz hospedeira	85
Figura 40 –	Curvas ATG/TG para amostras de esmeralda pulverizadas	86
Figura 41 –	Relação entre comprimento de onda da refletância mínima e conteúdo (% peso) de MgO e FeO para amostras representativas de xistos do Depósito de Paraná	89
Figura 42 –	Cátions bivalentes do sítio-Y <i>versus</i> cátions monovalentes dos canais estruturais para esmeraldas de Paraná e do mundo	91
Figura 43 –	Diagramas ternários composicionais para esmeraldas de Paraná e do mundo	92
Figura 44 –	Diagramas ternários composicionais para esmeraldas brasileiras	93
Figura 45 –	Diagrama ternário K, Li+Cs e Rb para esmeraldas potiguanas	93
Figura 46 –	Diagrama binário Li <i>versus</i> Ga para esmeraldas potiguanas	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Resultado das análises geoquímicas de rocha total por <i>ICP-MS</i> e <i>ICP-ES</i> para flogopita xistos do Depósito de Paraná	53
Tabela 2 –	Composição química média para micas trioctaédricas no Depósito de Paraná por <i>EPMA</i>	55
Tabela 3 –	Composição química média para micas dioctaédricas do Depósito de Paraná por <i>EPMA</i>	57
Tabela 4 –	Composição química média para anfibólios no depósito de Paraná por <i>EPMA</i>	59
Tabela 5 –	Índices de refração para amostras de esmeralda lapidadas e bipolidas	67
Tabela 6 –	Composição química média das amostras de esmeralda de Paraná por <i>EPMA</i>	76
Tabela 7 –	Concentrações de elementos menores e traços da esmeralda de Paraná por <i>LA-ICP-MS</i>	78

LISTA DE ABREVIATURAS

ATD-TG	Análises termodiferencial e termogravimétrica
<i>EDS</i>	<i>Energy dispersive X-ray spectrometer</i>
<i>EPMA</i>	<i>Electron probe microanalyzer</i>
<i>FTIR</i>	<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>
ICE	Iluminação de campo escuro
<i>ICP-ES</i>	<i>Inductively coupled plasma emission spectrometry</i>
<i>ICP-MS</i>	<i>Inductively coupled plasma mass spectrometry</i>
<i>LA-ICP-MS</i>	<i>Laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometer</i>
LP	Luz polarizada
LT	Luz transmitida
<i>MWIR</i>	<i>Mid-wave infrared</i>
NX	Nicóis cruzados
N//	Nicóis paralelos
<i>SEM</i>	<i>Scanning electron microscope</i>
<i>SWIR</i>	<i>Short-wave infrared</i>
<i>VNIR</i>	<i>Visible-near infrared</i>
<i>WDS</i>	<i>Wavelength dispersive x-ray spectrometer</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	APRESENTAÇÃO	18
1.2	OBJETIVOS	19
1.3	LOCALIZAÇÃO E VIAS DE ACESSO	19
1.4	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
1.4.1	Tipos de depósitos de esmeralda	23
1.4.1.1	Depósitos de esmeralda no Brasil e na Província Borborema	26
2	MATERIAL E MÉTODOS	29
2.1	ATIVIDADES DE CAMPO	29
2.2	PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS	29
2.2.1	Seções delgadas para análises de petrografia e química mineral ...	30
2.2.2	Amostras lapidadas para estudos gemológicos	30
2.2.3	Seções bipolidas para espectroscopia de absorção	30
2.2.4	Amostras em pó para Análise termodiferencial e termogravimétrica (ATD-TG), Espectrometria de Emissão com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-ES) e Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)	31
2.3	MÉTODOS ANALÍTICOS	31
2.3.1	Medidas de índice de refração, birrefringência e densidade	31
2.3.2	Padrão de inclusões	32
2.3.3	Estudos petrográficos	32
2.3.4	Espectrometria de Emissão Com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-ES) e Espectrometria De Massa Com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)	32
2.3.5	Microsonda eletrônica	32
2.3.6	Espectrometria de Massa Com Plasma Indutivamente Acoplado com Ablação a Laser (LA-ICP-MS)	33
2.3.7	Espectroscopia de absorção (VNIR, visible-near infrared e FTIR, fourier-transform infrared)	34
2.3.8	Espectroscopia de refletância	35
2.3.9	Análise termodiferencial e termogravimétrica (ATD-TG)	35
2.4	TRATAMENTO E INTERPRETAÇÃO DE DADOS	35

3	CONTEXTO GEOLÓGICO	36
3.1	CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL	36
3.2	CONTEXTO GEOLÓGICO LOCAL	37
4	O DEPÓSITO DE PARANÁ	41
4.1	GEOLOGIA DO DEPÓSITO	41
4.1.1	Petrografia	47
4.1.2	Litogeoquímica	53
4.1.3	Química mineral	54
4.1.3.1	Micas	54
4.1.3.2	Anfibólios	58
4.1.4	Espectroscopia de refletância	60
5	A ESMERALDA DE PARANÁ	65
5.1	PROPRIEDADES FÍSICAS E GEMOLÓGICAS	66
5.1.1	Padrão de Inclusões	67
5.2	COMPOSIÇÃO QUÍMICA	75
5.2.1	Zoneamento Químico	80
5.3	ESPECTROSCOPIA	82
5.3.1	Espectroscopia de absorção VNIR	82
5.3.2	Espectroscopia de absorção FTIR	82
5.3.3	Espectroscopia de refletância	84
5.4	ANÁLISES TÉRMICAS	85
6	DISCUSSÃO	87
6.1	ACERCA DA CLASSIFICAÇÃO DO DEPÓSITO	87
6.2	ACERCA DA ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA NA IDENTIFICAÇÃO DOS XISTOS	88
6.3	ACERCA DA ESMERALDA DE PARANÁ	90
7	CONCLUSÃO	95
	REFERÊNCIAS	97
	ANEXO A – ANÁLISE GEOQUÍMICA DE ROCHA TOTAL POR ICP-MS E ICP-ES	108
	ANEXO B – ANÁLISE QUÍMICA DE FLOGOPITA POR EPMA	109
	ANEXO C – ANÁLISE QUÍMICA DE FENGITA E MUSCOVITA POR EPMA	112

ANEXO D – ANÁLISE QUÍMICA DE ACTINOLITA POR <i>EPMA</i>	113
ANEXO E – ANÁLISE QUÍMICA DE ESMERALDA POR <i>EPMA</i>	114
ANEXO F – ANÁLISE QUÍMICA DE ESMERALDA POR <i>LA-ICP-MS</i> ..	121

1 INTRODUÇÃO

O conhecimento acerca de minerais gemas inseridos na Província Borborema, nordeste do Brasil, concentrou-se por anos em áreas da Província Pegmatítica do Seridó (PPS), em parte, pela importância estratégica de minerais fontes de tântalo e berílio, e pelo grande volume de minerais industriais, tais como quartzo, feldspatos e micas (Beurlen et al., 2009; Santos et al., 2014). Em contrapartida, fora do contexto da PPS, a região do Distrito Gemológico Extremo Sudoeste do estado do Rio Grande do Norte apresenta elevado potencial econômico, sendo reconhecida por mineralizações de amazonita e águas marinhas associadas a pegmatitos graníticos e pela ocorrência de esmeraldas em corpos de composição granítica hospedados em mica xistos ao longo da faixa esmeraldífera Paraná – Marcelino Vieira – Francisco Dantas (Barreto, 1991; Moraes, 1999; Barreto et al., 2016)

1.1 APRESENTAÇÃO

A faixa esmeraldífera Paraná – Marcelino Vieira – Francisco Dantas destaca-se como uma das poucas ocorrências dessa raríssima variedade de berilo localizadas na Província Borborema (cf. Giuliani et al., 1990; Schwarz, 1987; Zwaan et al., 2012). Nesse contexto, características gerais dessas mineralizações foram descritas pioneiramente há mais de 30 anos. Entretanto, o estudo das esmeraldas da região de Paraná ainda permanece inexplorado sob o ponto de vista acadêmico e na literatura científica, razão pela qual esses depósitos não figuram entre os diversos trabalhos de revisão de esmeraldas, tanto em âmbito nacional quanto internacional.

Tendo em vista a ausência atual de dados e a importância dessas mineralizações para o conhecimento das províncias metalogenéticas brasileiras, especialmente das ocorrências minerais na Província Borborema, este trabalho lança mão de diversas técnicas analíticas para compor a caracterização mineralógica dos cristais de esmeralda procedentes do Depósito de Paraná, nas localidades de Pitombeiras e Aroeira, bem como os aspectos geológicos preliminares da natureza deste depósito.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo geral desta dissertação compreende a caracterização gemológica, química e espectroscópica da esmeralda e o estudo geológico do Depósito de Paraná.

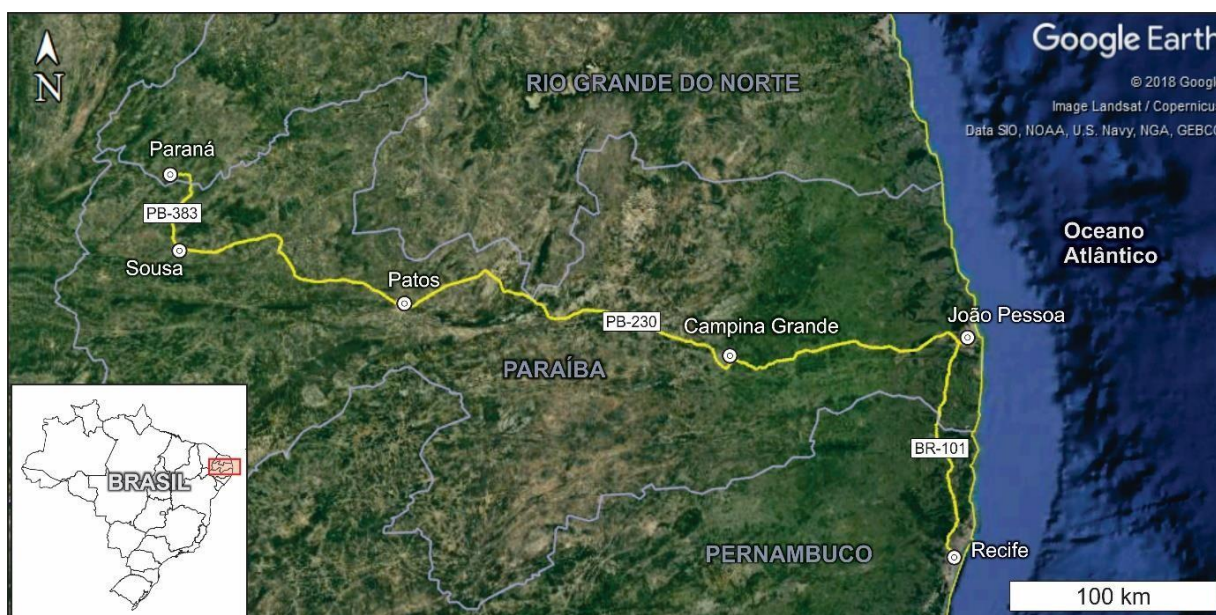
Sendo assim, pretende-se (i) classificar as principais litologias do depósito; (ii) entender a relação entre estas e a mineralização de esmeralda; (iii) obter a composição química da rocha hospedeira; (iv) estudar as propriedades físicas e gemológicas da esmeralda; (v) obter a composição química da esmeralda, identificando as principais variações e substituições na estrutura do berilo, a concentração de elementos cromóforos e de elementos alcalinos; (vi) investigar as causas de cor e (vii) a presença, conteúdo e tipologia de voláteis na esmeralda.

Busca-se, desta forma, contribuir para o conhecimento geológico e mineralógico do Distrito Gemológico do Extremo Sudoeste do Rio Grande do Norte e, conseqüentemente, da Província Borborema, gerando dados que conferem uma assinatura à estas esmeraldas comparativamente a esmeraldas de outros depósitos mundiais.

1.3 LOCALIZAÇÃO E VIAS DE ACESSO

O Depósito de Paraná situa-se no extremo sudoeste do estado do Rio Grande do Norte próximo à divisa com o estado da Paraíba, região Nordeste do Brasil (Figura 1). Partindo de Recife (PE), a melhor rota até a região se dá pela BR-101 em direção a João Pessoa (PB), onde toma-se a BR-230 até a cidade de Sousa (PB), passando por Campina Grande (PB) e Patos (PB), totalizando cerca de 560 km. A principal via de acesso à área se dá a partir da cidade de Sousa, seguindo cerca de 40 km a norte pela PB-383 até a cidade de Tenente Ananias (RN), a partir da qual segue-se pela RN-117 até a região de Caiçara (distrito de Paraná-RN). Na sede do distrito de Caiçara, utiliza-se de vias vicinais em estrada de barro em direção à região do Sítio Pitombeiras, por aproximadamente 6 km, chegando-se ao Depósito de Paraná, cuja localização exata se dá nas coordenadas 6°25'55,54"S e 38°16'6,85"O.

Figura 1 – Vias de acesso para a cidade de Paraná (RN) a partir de Recife (PE).



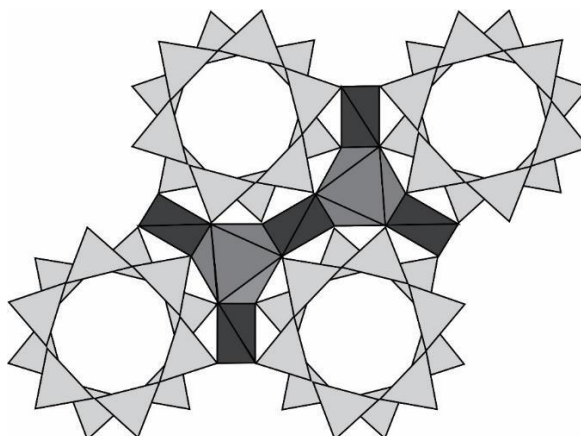
Fonte: Do autor (2018). Imagem Landsat disponível no *software* Google Earth.

1.4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O berilo é um ciclossilicato de alumínio e berílio cuja fórmula química ideal é expressa como $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$. Os cristais ocorrem como prismas hexagonais e pertencem à classe bipiramidal-dihexagonal ($6/m2/m2/m$) e ao grupo espacial $P6/m2/c2/c$ (Groat et al., 2008, Klein e Dutrow, 2012). São minerais uniaxiais, opticamente negativos, com valores de índices de refração e birrefringência variando entre 1,564-1,600 e 0,005-0,010, respectivamente (Sinkankas, 1981, Schwarz, 1987). Quando puros, apresentam densidades relativas (d) entre 2,62-2,66, variando consideravelmente com o aumento na concentração de elementos alcalinos (Sinkankas, 1981). Sua dureza relativa é entre 7,5-8,0 e os cristais podem apresentar clivagem basal $\{0001\}$ imperfeita (Klein e Dutrow, 2012).

O modelo para a estrutura dos cristais de berilo remonta aos trabalhos de Bragg e West (1926) e Gibbs et al. (1968). De acordo com Aurisicchio et al. (1988), consiste em seis anéis de tetraedros de Si, em planos paralelos a (0001), ligados tanto lateral quanto verticalmente por tetraedros de Be e octaedros de Al, formando sua estrutura tridimensional (Figura 2). O empilhamento das estruturas em anéis resulta em canais paralelos ao eixo cristalográfico c , que podem acomodar íons alcalinos e moléculas de água e gás carbônico.

Figura 2 – Estrutura do berilo projetada em (0001).



Fonte: Groat et al. (2008). Tetraedro BeO_4 em cinza escuro, octaedro AlO_6 em cinza médio e tetraedro SiO_4 em cinza claro. Os sítios de canais ocorrem no interior dos anéis de SiO_2 e estão mostrados vazios, neste caso.

Considerando os três grupos catiônicos Si, Al e Be, as principais posições dos íons na estrutura cristalina e substituições catiônicas mais comuns, de acordo com Bakakin e Belov (1962) e compilado de Schwarz (1987), são:

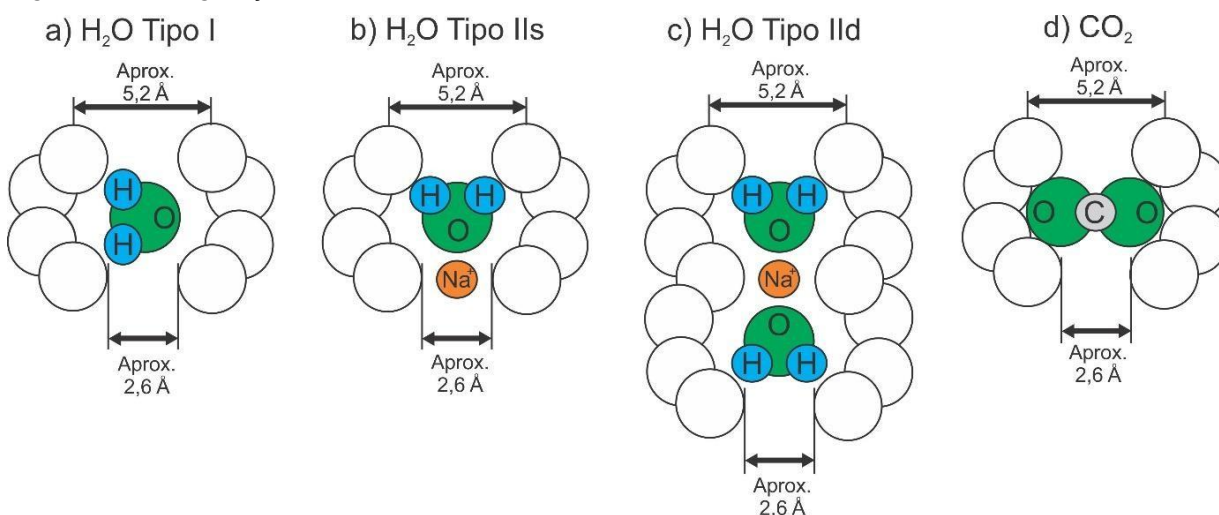
- Be^{2+} em tetraedros do tipo $[\text{BeO}_4]^{6-}$ ou, junto com Si nos tetraedros $[\text{SiO}_4]^{4-}$. No caso da deficiência de Si e Al, acontece, preferencialmente uma substituição do Al.
- Si^{4+} em tetraedros $[\text{SiO}_4]^{4-}$. No caso de excesso, também podem substituir o Be nos tetraedros $[\text{BeO}_4]^{6-}$.
- Al^{3+} em octaedros $[\text{AlO}_6]^{9-}$. Quando em excesso, entra nos tetraedros, substituindo Si e Be.
- Fe^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Sc^{3+} , Mn^{2+} nos octaedros $[\text{AlO}_6]^{9-}$, substituindo o Al.
- Li^+ nos lugares de Be, ocupando vacâncias deixadas pela deficiência em Al, ou mais raramente, quando em excesso, entra em posições nos espaços entre os anéis.
- Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , nos canais estruturais.

A deficiência de carga gerada pela substituição de Al^{3+} por cátions bivalentes é compensada através da substituição de vacâncias no canal por cátions monovalentes, tais como, Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ acompanhados de moléculas de H_2O que possibilitam a fixação dos cátions compensadores nos canais. Segundo Bakakin e Belov (1962), o fato de apresentar tamanho mais conveniente para entrar, junto com HOH, nos canais,

explica o porquê de o sódio ser o principal e, às vezes, o único álcali presente nos berilos.

Os canais estruturais podem conter dois sítios diferentes, enquanto o íon Na^+ se aloja no centro de cada anel de seis tetraedros (sítio 2b), moléculas de H_2O e íons maiores Cs^+ , Rb^+ e K^+ entram entre os anéis empilhados (sítio 2a) (Artioli et al., 1993). De acordo com Wood e Nassau (1967, 1968), através de estudos experimentais por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, as moléculas de H_2O podem se alojar nestes canais de duas maneiras. As moléculas de água do Tipo I são alojadas com eixo H-H orientado paralelamente ao eixo cristalográfico c do berilo. No entanto, devido à atração eletrostática na presença de álcalis nos canais, as moléculas de água se alojam com eixo H-H perpendicular ao eixo c (H_2O Tipo II). Moléculas de CO_2 também são encontradas, em menor proporção, nos canais estruturais, com eixo O-O perpendicular a c . Fukuda e Shinoda (2008) concluíram que H_2O Tipo II pode ser duplamente ou singularmente coordenada com cátions Na^+ em berilos hidratados, caracterizando moléculas de H_2O Tipo II como de Tipo II_d (duplamente coordenada) e Tipo II_s (singularmente coordenada) (Figura 3).

Figura 3 – Configuração de voláteis no sítio de canal nos berilos.



Fonte: Do autor (2018). Modificado de Fridrichová et al. (2016). Disposição das moléculas segundo Wood e Nassau (1967) e Fukuda e Shinoda (2008).

A partir do posicionamento dos íons na estrutura do cristal, Polli et al. (2006) propõem que a fórmula cristaloquímica do berilo pode ser expressa por $[\mathbf{A}]\mathbf{X}_3\mathbf{Y}_2\mathbf{T}_6\mathbf{O}_{18}$, onde **A** representa os íons ou moléculas que ocupam as vacâncias e canais, tais como, H_2O , OH^- , Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} , K^+ , Cs^+ , Rb^+ ; **X** os sítios tetraédricos de Be^{2+} , Al^{3+} ,

Li^+ , Si^{4+} ; **Y** os sítios octaédricos de Al^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Sc^{3+} , e **T** os sítios tetraédricos de Si^{4+} .

A esmeralda é uma variedade gemológica de berilo nas cores verde grama ou verde escura, cuja coloração está associada, principalmente, à presença de Cr^{3+} e/ou V^{3+} substituindo o Al octaédrico na estrutura do cristal (Wood e Nassau, 1968; Schwarz, 1987; Walton, 2004; Groat et al., 2008). De acordo com Walton (2004), devido à configuração dos elétrons ao redor do núcleo atômico, cromo e vanádio absorvem seletivamente a luz púrpura, amarela e vermelha, transmitindo azul e verde. Ainda segundo este autor, quando Fe^{3+} e Fe^{2+} estão presentes, uma variedade de verdes intermediários entre o azul e o amarelo podem ser exibidos como resultado, porém essas cores diferem do verde mais saturado da esmeralda.

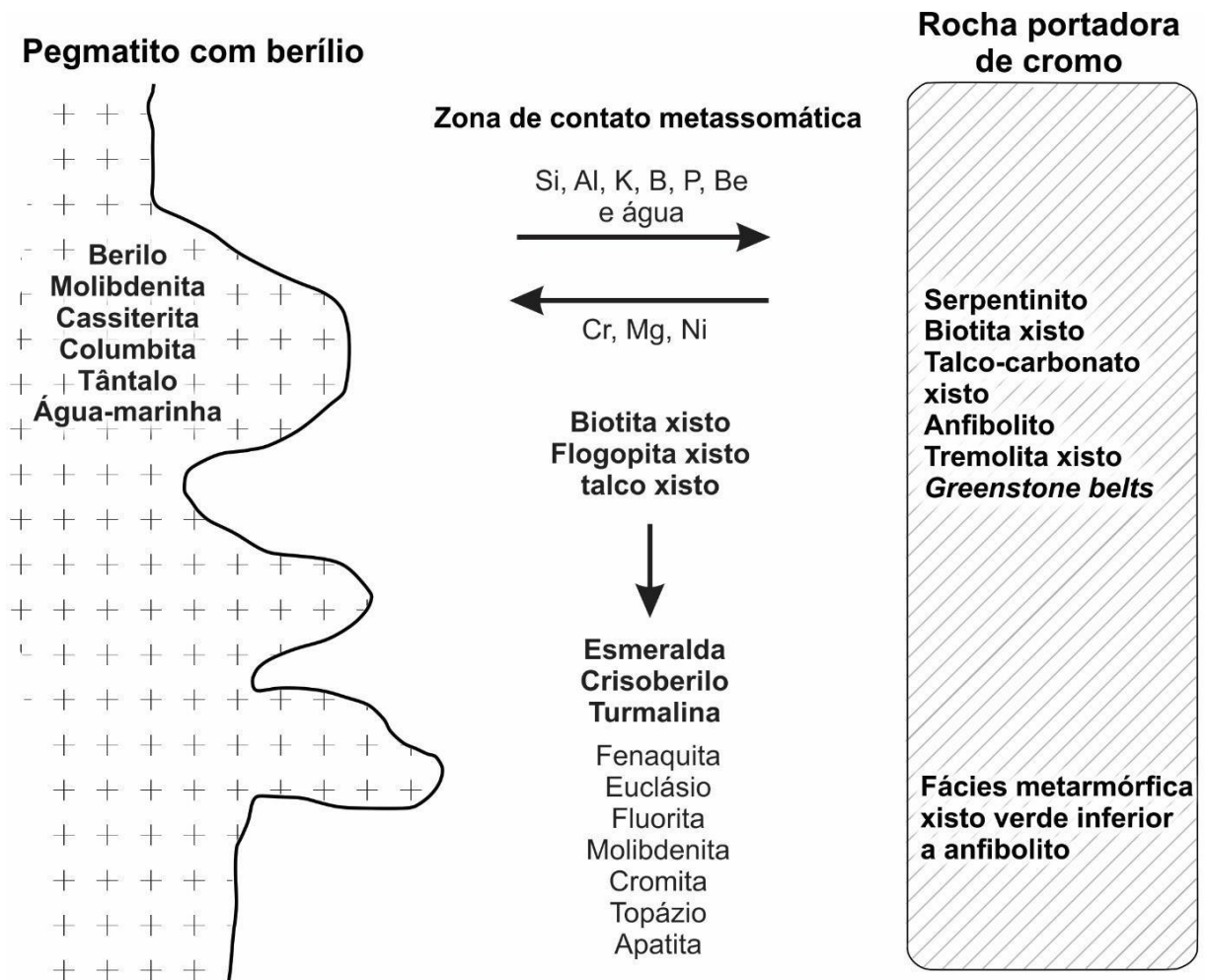
1.4.1 Tipos de depósitos de esmeralda

Para que uma esmeralda se forme, são necessárias condições geológicas e geoquímicas específicas, que possam unir Be e Cr e/ou V (Groat et al., 2008). O berílio ocorre em concentrações muito pequenas na crosta continental (2,1 ppm; Rudnick e Gao, 2003) e tende a se concentrar em rochas da crosta continental, como granitos, pegmatitos, folhelhos negros e suas equivalentes metamórficas. Por outro lado, o cromo e o vanádio são mais comuns e apresentam, respectivamente, teores de 92 e 97 ppm na crosta continental (Rudnick e Gao, 2003), estando concentrados em rochas típicas da crosta oceânica e do manto superior, tais como dunitos, peridotitos, basaltos e suas equivalente metamórficas (Groat et al., 2008).

No modelo clássico, ou tipo-xisto (*schist-type*), a esmeralda se forma a partir da interação metassomática de pegmatitos contendo berílio e de rochas máficas/ultramáficas contendo cromo e/ou vanádio (Fersmann, 1929; Sinkankas, 1981; Schwarz, 1987; Walton, 2004) (Figura 4). Uma das maiores exceções a essa regra são as esmeraldas colombianas, onde não há evidências de atividade magmática e as esmeraldas ocorrem em veios e bolsões de carbonato-silicato-pirita alojados em uma sucessão de folhelhos negros e calcários cretáceos, devido a processos de circulação hidrotermal associados a atividades tectônicas (Giulliani et al., 1995; Groat et al., 2008). De fato, processos tectono-metamórficos, como formação de zonas de cisalhamento, podem apresentar um papel fundamental na

formação de diversos depósitos de esmeralda (Grundmann e Morteani, 1989, 1993; Nwe e Grundmann, 1990; Giuliani et al., 1997; Zwann et al., 2006, Santiago, 2017).

Figura 4 – Modelo esquemático clássico para formação de esmeralda.



Fonte: Do autor (2018). Modificado de Walton (2004).

Schwarz (1987) apresenta uma classificação com base em critérios geológico-geoquímicos da natureza das rochas fornecedoras de Cr-Fe-V, das rochas fornecedoras de Be e da rocha hospedeira da esmeralda, classificando-as em quatro tipos genéticos. O tipo genético I é caracterizado pela associação de rochas máficas e ultramáficas, ou de seus derivados metamórficos, e de pegmatitos e as rochas hospedeiras são predominantemente mica xistos. No tipo genético II, as rochas fornecedoras de Cr-Fe-V são máficas e ultramáficas, porém o Be provém de fontes não pegmatíticas. O tipo genético III abrange as ocorrências colombianas, onde Cr-Fe-V são fornecidos por folhelhos negros e as rochas hospedeiras são veios de carbonato ou de albita-pirita. Por fim, o tipo genético IV inclui veios portadores de

esmeralda, com anquerita-siderita, muscovita, quartzo, albita, clorita, pirita e esfalerita. A natureza das fontes de Cr-Fe-V e de Be permanecem desconhecidas (Groat et al., 2008).

Inúmeros modelos de classificação para depósitos de esmeralda foram propostos ao longo dos anos. Segundo Walton (2004), a esmeralda, apesar de rara, pode se formar em uma ampla variedade de ambientes geológicos, além do que se pensava anteriormente. O Quadro 1. apresenta uma compilação realizada por Walton (2004) de diversos esquemas de classificação propostos por Kazmi e Snee (1989), Walton (1996), Simandl (1999a, 1999b), Barton e Young (2002), Giuliani et al. (2002), Groat et al. (2002), Kievlenko (2003).

A classificação de Schwarz e Giuliani (2001) e Schwarz et al. (2001), seguindo o que foi proposto por Giuliani et al. (1997), é amplamente utilizada e divide os depósitos de esmeralda em dois grandes tipos: aqueles relacionados a intrusões graníticas (Tipo I) e aqueles onde a mineralização é controlada por estruturas tectônicas, tais como falhas e zonas de cisalhamento (Tipo II). A maioria dos depósitos de esmeralda se enquadra na primeira categoria e são subdivididos com base na presença ou ausência de xisto no contato. Os depósitos Tipo II são subdivididos em xistos sem pegmatitos e xistos negros com veios e brechas.

Entretanto, diversos trabalhos vêm demonstrando que mineralizações de esmeralda do Tipo II não descartam a conexão com intrusões ígneas, assim como, depósitos associados a intrusões pegmatíticas (Tipo I) podem ter seus fluidos canalizados por estruturas tectônicas, caracterizando depósitos de caráter misto (Grundmann e Morteani, 1989; Keeling, 1991; Abdalla e Mohamed, 1999; Zwaan, 2006; Zwaan et al., 2012; Santiago, 2017). Devido às ambiguidades das classificações propostas, e com base nos critérios geológico-geoquímicos, pesquisas recentes sugerem classificações genéticas baseadas em isótopos estáveis ou no comportamento geoquímico de elementos traço (Giuliani et al., 2000; Groat et al., 2008; Aurisicchio et al., 2018).

Quadro 1 – Esquema de classificação de depósitos de esmeralda.

Giuliani et al. (2002)**1. Pegmatitos sem xisto**

Os cristais de esmeralda são hospedados em granitos e em cavidades dentro dos granitos.

Gênese: fluidos magmáticos enriquecidos em Be e F e fluidos hidrotermais enriquecidos em F interagem com a rocha encaixante retirando Cr e V.

Características interessantes: nenhuma rocha ultramáfica ou xisto máfico estão envolvidos, a esmeralda está em cavidades ou em flogopita álcali-feldspato granitos com quartzo, topázio azul e água-marinha.

2. Pegmatitos e greisens com flogopita xisto

Cristais de esmeralda estão em flogopita xistos na zona de contato entre rochas máficas e/ou ultramáficas e pegmatitos.

Gênese: metassomatismo no contato entre pegmatitos ricos em elementos raros e rochas máficas e/ou ultramáficas resultando na formação de xisto preto ou marrom escuro e de cristais de esmeralda.

Características interessantes: podem estar sujeitos à deformação tectônica.

3. Xistos sem pegmatito*a. Esmeralda em flogopita xisto*

Gênese: mesma do (2.), mas a zona de contato foi regionalmente metamorfozada e as esmeraldas são porfiroblastos metamórficos.

Características interessantes: as rochas são intensamente xistosas, dobradas e divididas em nódulos e lentes.

b. Esmeralda em carbonato-talco xistos e lentes de quartzo

Esmeraldas são encontradas em melanges de xisto azul, xisto verde e ofiolitos bordejados por falhas.

Gênese: zonas de sutura recente onde ofiolitos interagem com fluidos continentais anatóticos.

Características interessantes: esmeraldas de muito boa qualidade.

c. Esmeraldas em flogopita xistos e carbonatos talco xistos

Mineralizações de esmeralda é do tipo *stratabound*.

Gênese: esmeraldas desenvolvem-se preferencialmente ao longo de camadas xistosas de flogopita e carbonato-talco xistos gerados da infiltração de fluidos durante eventos tectônicos.

Características interessantes: a origem do berílio é desconhecida.

4. Folhelhos negros com veios e brechas

Esmeraldas são encontradas em cavidades com carbonatos, pirita e albita.

Gênese: salmouras reagem com matéria orgânica em folhelhos negros, liberando Be, Cr e V na solução.

Características interessantes: necessita de preparação estrutural de folhelhos para permeação de sais.

Barton e Young (2002)**1. Ocorrências de esmeralda com componentes ígneos diretos**

Principal exemplo – pegmatito rico em berílio intrudindo rochas máficas ou ultramáficas.

2. Ocorrências de esmeralda com componentes ígneos indiretos ou ausente (não-magmático)

Principal exemplo seriam os depósitos de esmeraldas colombianas e depósitos de esmeralda resultantes de metamorfismo regional.

Kievlenko (2003)**1. Endogenético**

- a) Pegmatito
- b) Greisen
 1. Greisen ultramáfico
 2. Siltitos carbonáticos
- c) Hidrotermal
 1. Teletermal em rochas ultramáficas
 2. Teletermal em folhelhos negros e rochas carbonáticas
 3. Exogenético

Groat et al. (2002)**1. Associado a processos magmáticos.****2. Hidrotermalismo tectônico.**

- encontrado próximo a falhas crustais ou zonas de cisalhamento.

Simandl et al. (1999 a,b)**1. Depósito de esmeralda hospedada por xistos.****2. Depósito de esmeralda hospedada por folhelhos.****Walton (1996)**

1. Esmeraldas associadas a folhelhos negros betuminosos.
2. Esmeraldas associadas a pegmatitos ou rochas graníticas interagindo com rochas ricas em cromo.

- a) Zonas de sutura recente
- b) Zonas de sutura antigas

Kazmi e Snee (1989)

1. Fontes de berílio e de cromo.
2. Processos geológicos que trazem Be e Cr juntos.
3. Mecanismo de transporte que carrega Be a rochas ricas em Cr.

Fonte: Do autor (2008). Modificado de Walton (2004).

1.4.1.1 Depósitos de esmeralda no Brasil e na Província Borborema

O Brasil é responsável por aproximadamente 10% da produção mundial de esmeralda (Walton, 2004). Os principais depósitos foram descobertos nas décadas

de 1960 a 1980, e estão localizados nos estados da Bahia (Carnaíba e Socotó), Minas Gerais (Belmont, Piteiras e Capoeirana) e Goiás (Santa Terezinha). Giuliani et al. (1997) reconheceram dois tipos principais de mineralização de esmeralda para os depósitos brasileiros: (i) associados a intrusões pegmatíticas (Tipo I) e (ii) ligados a zonas de cisalhamento dúcteis (Tipo II). Com exceção do depósito de Santa Teresinha, onde não há presença de pegmatitos e a infiltração de fluidos hidrotermais foi controlada por estruturas tectônicas, os demais depósitos brasileiros foram classificados como de Tipo I, isto é, caracterizados por zonas metassomáticas geradas pela infiltração de fluidos em torno de pegmatitos em contato com rochas máfico-ultramáficas.

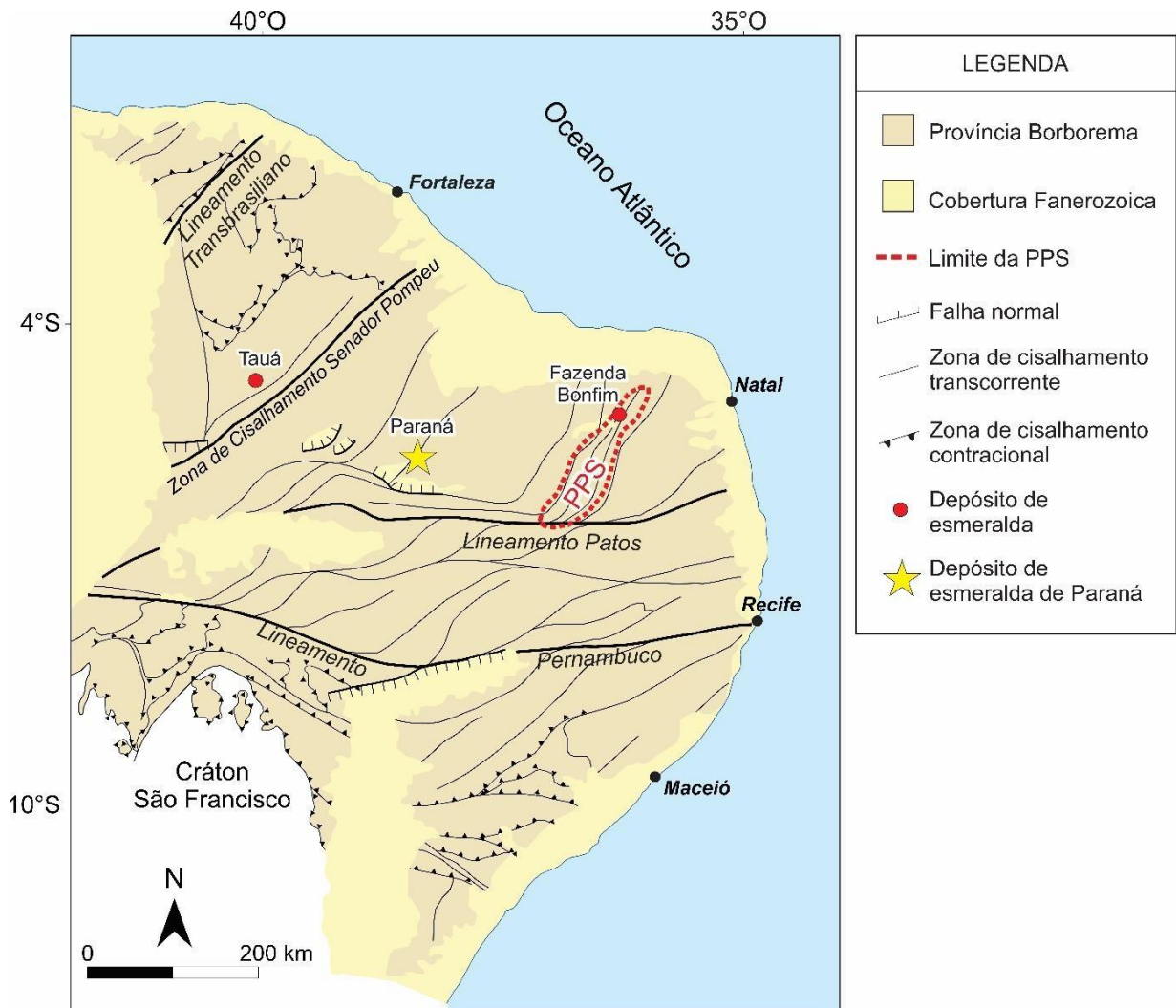
Na Província Borborema (Figura 5), a ocorrência de esmeralda mais antiga conhecida é a de Fazenda Boa Esperança (Tauá-CE). Reconhecida desde 1950 pela extração de esmeraldas através de atividades garimpeiras, a ocorrência de esmeralda de Tauá é classificada como um depósito do Tipo I (Giuliani et al., 1997) e considerada de baixa importância econômica devido ao tamanho e a má qualidade dos cristais encontrados (Schwarz et al., 1988; Giuliani et al., 1997). Outras ocorrências foram definidas em duas faixas esmeraldíferas no estado do Rio Grande do Norte: (i) a da região de Lajes – Caiçara do Rio dos Ventos – São Tomé, descoberta em 2006 durante pesquisa de mineralizações de cromo e níquel associadas a rochas ultramáficas (Cavalcanti Neto e Barbosa, 2007); e (ii) a da região de Paraná – Marcelino Vieira – Francisco Dantas (RN), pioneiramente descrita por Vasconcelos (1984) *apud* Moraes (1999) e objeto de estudo deste trabalho.

As esmeraldas de Fazenda Bonfim, como ficaram conhecidas as ocorrências da região de Lajes – Caiçara do Rio dos Ventos – São Tomé, constitui uma mineralização pouco comum, diferindo das tradicionais gemas e minerais industriais extraídos em pegmatitos da Província Pegmatítica do Seridó (PPS) na Faixa Seridó (Beurlen et al., 2009; Santos et al., 2014). De acordo com Zwaan et al. (2012), a mineralização de esmeralda em Fazenda Bonfim está associada a rochas máfico-ultramáficas (metamorfizadas em anfíbolitos) dentro da Zona de Cisalhamento de Santa Mônica. Essas rochas estão hospedadas no embasamento gnáissico granítico. Adjacente aos anfíbolitos, há uma sucessão de talco, talco anfibólio, e biotita $\pm$ anfibólios xistos, com um contato brusco entre biotita xisto e o gnaiss granítico. Santiago (2017) concluiu, por meio de estudos de inclusões fluidas, isótopos estáveis e geocronologia, que a mineralização de Fazenda Bonfim se deu durante o estágio sin-deformacional ao pico

da Orogênese Brasileira, datando o processo metassomático responsável pela mineralização de esmeralda em torno de 553 Ma (Ar-Ar em flogopita).

Em contrapartida, as esmeraldas da região de Paraná – Marcelino Vieira – Francisco Dantas foram abordadas de forma brevemente descritiva em trabalhos técnicos ou de mapeamento em escala regional, realizados pelo Serviço Geológico do Brasil (CPRM). Um breve histórico das informações obtidas até o momento acerca dessa região é apresentado no Capítulo 4 deste trabalho.

Figura 5 – Localização dos principais depósitos de esmeralda da Província Borborema.



Fonte: Do autor (2018). Adaptado de Santos et al. (2014). PPS = Província Pegmatítica do Seridó.

2 MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia utilizada abrangeu extensa pesquisa bibliográfica acerca da geologia da região de Paraná, estudos de caracterização de esmeraldas, geologia de depósitos de esmeraldas e métodos analíticos de caracterização. De forma concomitante, quatro grandes etapas perfizeram o estudo da esmeralda de Paraná: (a) atividades de campo; (b) preparação de amostras; (c) métodos analíticos e (d) tratamento e interpretação de dados.

2.1 ATIVIDADES DE CAMPO

Para o estudo sistemático das mineralizações de esmeralda de Paraná, foi realizada campanha de campo no período de 14 dias (5 a 18 de fevereiro de 2017), onde foram coletadas cerca de 130 amostras de minerais e rochas destinadas a estudos petrográficos e demais procedimentos analíticos.

A coleta de amostras concentrou-se em *shafts*, galerias e trincheiras na região das duas ocorrências de esmeralda estudadas (Pitombeiras e Aroeira), com amostragem realizada em frentes de lavra e em perfis transversais à direção principal NE-SW dos corpos hospedeiros. Concomitantemente, foram elaborados esboços de frente de lavra para melhor localização e controle dos espécimes amostrados. Cristais de esmeralda milimétricos a centimétricos foram cedidos pela empresa Mineração Limeira Comércio Exportação e Importação Ltda.

2.2 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Para o desenvolvimento deste estudo, foram preparadas seções delgadas de amostras poli- e monominerálicas para petrografia e química mineral, amostras lapidadas de esmeraldas para estudos gemológicos, seções bipolidas para espectroscopia de absorção e amostras em pó para análises térmicas e geoquímica de rocha total.

2.2.1 Seções delgadas para análises de petrografia e química mineral

As amostras poli- e monominerálicas selecionadas foram preparadas no Laboratório de Gemologia (LabGem) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Inicialmente, foram cortadas em serra MultiMachine Lapidart nas dimensões aproximadas de 35 x 20 mm. Essas seções foram coladas com epóxi em vidros padronizados e, em seguida, cortadas em serra de precisão Labcut 1010 e desbastadas em politriz Aropol VV (Arotec), utilizando discos de abrasão nos grãos 50, 100, 200, 400, 800, 1.500 e 3.000. Foram assim obtidas amostras com espessuras de aproximadamente 300 μm para análises de *LA-ICP-MS* e de 30 μm para estudos petrográficos e de microsonda eletrônica.

As amostras destinadas para análises de química mineral foram submetidas a polimento por solução de diamante em suspensão nas granulações 1 μm e 3 μm sobre pano de veludo flocado (FVL) em politriz Aropol VV (Arotec). Estas amostras foram lavadas em água corrente e em lavadora ultrassônica Unique modelo USC 750 utilizando solução de fluido de limpeza Detertec faixa neutra para remoção de resíduos.

2.2.2 Amostras lapidadas para estudos gemológicos

Foram estudadas propriedades gemológicas em três amostras de esmeralda lapidadas. Dentre elas, uma foi doada pela empresa Mineração Limeira Comércio Exportação e Importação Ltda, enquanto outras duas foram lapidadas a partir de esmeraldas brutas selecionadas e enviadas para a Lapidação Adelino e Sumaia (Recife-PE).

2.2.3 Seções bipolidas para espectroscopia de absorção

Para análises de espectroscopia de absorção, foram confeccionadas seções bipolidas de amostras de esmeralda. Os cristais foram previamente cortados em placas paralelas e/ou perpendiculares ao eixo cristalográfico *c* e desbastados até alcançarem espessura de 1 mm. O polimento foi realizado sobre feltro utilizando alumina em suspensão com 1 μm de granulação. As amostras bipolidas foram

colocadas em lavadora ultrassônica Unique modelo USC 750 para remoção de resíduos.

2.2.4 Amostras em pó para Análise termodiferencial e termogravimétrica (ATD-TG), Espectrometria de Emissão com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-ES) e Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS).

Amostras monominerálicas foram pulverizadas utilizando almofariz e pistão de ágata até uma granulação passante em malha de 200 *mesh* para estudos de ATD-TG. Para análises químicas de rocha total (ICP-ES e ICP-MS), a pulverização das amostras foi realizada no Laboratório de Preparação de Amostras do Laboratório de Isótopos Estáveis do Núcleo de Estudos de Granitos (NEG-LABISE) na Universidade Federal de Pernambuco. O procedimento seguiu as seguintes etapas: britagem em britador de mandíbula, quarteamento e pulverização em moinho de disco.

2.3 MÉTODOS ANALÍTICOS

Esta etapa envolveu os estudos gemológicos (índices de refração, birrefringência, densidade e padrão de inclusões), petrográficos, geoquímicos (química de rocha total e química mineral), espectroscópicos (absorção e refletância) e térmicos realizados em amostras poli- e/ou monominerálicas.

2.3.1 Medidas de índice de refração, birrefringência e densidade

Propriedades gemológicas foram identificadas em três amostras lapidadas através de observações a olho desarmado e procedimentos analíticos realizados no Laboratório de Gemologia (UFPE). Índices de refração e birrefringência foram obtidos utilizando fluido padrão de índice de refração $n = 1,79$ sobre um refratômetro Schneider RF2 com filtro polarizador. Peso e densidade relativa foram determinados através de balança analítica hidrostática modelo Shimadzu AUY220 com sensibilidade de 0,1 mg.

2.3.2 Padrão de inclusões

O padrão de inclusões foi estudado no Laboratório de Gemologia (UFPE) através de microscópio gemológico de campo escuro Schneider, com sistema óptico Zeiss-Stemi modelo Stemi 2000-C e capacidade de aumento de 6,5x a 50x. Também foi utilizado microscópio horizontal de imersão Schneider, com sistema óptico Zeiss-Stemi modelo Stemi 2000-C (aumento total de 6,5x a 50x) e base U2. O líquido de imersão utilizado foi terfenil hidrogenado, com índice de refração (n) de aproximadamente 1,570. Fotografias das inclusões foram registradas através de câmera Canon modelo EOS 1100D acoplada aos microscópios.

2.3.3 Estudos petrográficos

Cerca de 62 seções delgadas foram estudadas no Laboratório de Gemologia (UFPE). Foi utilizado um microscópio petrográfico Olympus modelo BX51 com câmera acoplada Olympus DP26 e capacidade de operar sob luz transmitida ou refletida, utilizando ocular com aumento de 10x e objetivas da série UPLFLN-P com aumentos de 4x, 10x, 20x, 40x e 100x.

2.3.4 Espectrometria de Emissão com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-ES) e Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)

As 04 amostras de xisto pulverizadas para análise de rocha total foram enviadas ao Bureau Veritas Mineral Laboratories, Vancouver (Canadá), onde foram fundidas em borato de lítio e analisadas por *ICP-ES (Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry)* para obtenção da concentração dos principais elementos maiores, e por *ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)* para obtenção da concentração dos elementos menores e traços.

2.3.5 Microsonda eletrônica

Análise química de elementos maiores foi realizada por microsonda eletrônica (*electron probe microanalyzer, EPMA*) em 14 lâminas de amostras de esmeralda e do xisto hospedeiro no Laboratório de Microsonda Eletrônica (LASON) do Instituto de

Geociências da Universidade de Brasília (UnB). As lâminas foram previamente metalizadas em câmara de vácuo com um revestimento de carbono através de um sistema de revestimento a vácuo Edwards Auto 306. Para obtenção dos dados químicos, foi utilizada a microsonda JEOL modelo JXA-8230, equipada com microscópio eletrônico de varredura (*scanning electron microscope, SEM*), cinco espectrômetros de raios-X por dispersão de comprimento de onda (*wavelength dispersive x-ray spectrometer, WDS*) e um espectrômetro de raios-X por dispersão de energia (*energy dispersive X-ray spectrometer, EDS*). Foram empregados cristais analisadores TAP, LDE1, PETJ, LIF e LIFH. O sistema foi operado para análise de silicatos utilizando padrões internos do LASON e seguindo parâmetros de voltagem de aceleração de 15 kV, corrente de 10 nA, diâmetro do feixe eletrônico de 1 μm e tempo de contagem no pico de 10 s. Imagens de microscopia óptica através de câmera CCD acoplada à microsonda e imagens de composição (COMPO) geradas por elétrons retroespalhados foram utilizadas para selecionar os pontos de análise desejados e evitar inclusões minerais.

2.3.6 Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado com Ablação a Laser (LA-ICP-MS)

Dados químicos de elementos menores e traços de 12 lâminas de amostras de esmeralda foram adquiridos através de ablação a laser em espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (*laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometer, LA-ICP-MS*). A análise foi realizada no Serviço Geológico da Noruega, em Trondheim (Noruega), utilizando um espectrômetro de massa de campo de setor de dupla focagem, modelo ELEMENT XR (*Thermo Scientific*) combinado com uma sonda laser NewWave UP193FX. O laser de 193 nm teve uma taxa de repetição de 20 Hz, tamanho de ponto de 75 μm e uma fluência de energia de 5,5 a 6,5 mJ/cm^2 na superfície da amostra. Uma ablação *raster* contínua (velocidade do laser de 15 $\mu\text{m}/\text{s}$) em uma área de aproximadamente $300 \times 150 \mu\text{m}$ foi aplicada aos cristais de esmeralda. Uma câmera de vídeo CCD Hitachi, tipo KP-D20BU, conectada ao sistema laser, foi utilizada para observar o processo de ablação e evitar inclusões minerais e fluidas. Uma mistura dos gases He e Ar foi utilizada para transporte do material desagregado pelo laser para o ICP-MS. O isótopo ^{29}Si foi usado como padrão interno aplicando a concentração de Si obtida por microsonda eletrônica de cada amostra.

Para amostras que ainda não possuíam dados de microsonda, foi utilizada a concentração estequiométrica de Si em $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{SiO}_6$. A calibração multipadrão externa foi realizada utilizando os materiais de referência NIST SRM 610, 612, 614 e 1.830, vidro de SiO_2 amorfo BAM No. 1 do Instituto Federal de Pesquisa e Teste de Materiais na Alemanha, o monocristal de quartzo puro sintético Qz-Tu fornecido por Andreas Kronz da Geowissenschaftliches Zentrum Göttingen (GZG), na Alemanha. Os valores certificados, recomendados e propostos para esses materiais de referência foram retirados de Jochum et al. (2011) e dos certificados de análise, quando disponível. Cada medida compreendeu 15 varreduras de cada isótopo. Um branco de argônio foi executado antes da medição de cada material de referência e amostra para determinar o sinal de *background*. Para evitar efeito de memória entre as amostras, o *background* foi subtraído da resposta instrumental do material/amostra de referência antes da normalização em relação ao padrão interno, a fim de evitar os efeitos da deriva instrumental. Um modelo de regressão de mínimos quadrados ponderado, incluindo várias medidas dos seis materiais de referência, foi usado para definir a curva de calibração para cada elemento.

2.3.7 Espectroscopia de absorção (VNIR, *visible-near infrared* e FTIR, *fourier-transform infrared*)

Os espectros de absorção na região do visível-infravermelho próximo (VNIR, *Visible-near infrared*) foram obtidos em 3 amostras de esmeralda. A análise foi realizada no Laboratório de Metrologia das Radiações Ionizantes, no Departamento de Engenharia Nuclear da UFPE, através de um espectrofotômetro PerkinElmer modelo Lambda 35 na faixa de 400-1.100 nm, operando com fenda de 4 nm, intervalo de dados de 1 nm e velocidade de escaneamento de 120 nm/min. Espectros na região do infravermelho de ondas curtas (SWIR, *Short-wave infrared*) e infravermelho de ondas médias (MWIR, *Mid-wave infrared*) de 3 amostras foram obtidos no Laboratório de Tecnologia Mineral do Departamento de Engenharia de Minas (UFPE), utilizando um espectrômetro FT-IR Bruker, modelo Vertex 70, operando numa faixa de 7.500-1.500 cm^{-1} , operando com escaneamento de 128x e resolução de 4 cm^{-1} .

2.3.8 Espectroscopia de refletância

Foram analisados 10 cristais brutos e lapidados de esmeralda e 88 amostras das rochas hospedeiras e encaixantes via técnica de espectroscopia de refletância, usando-se o espectrorradiômetro FieldSpec4™ *Standard Resolution* (Analytical Spectral Devices) do Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), São Paulo. Este espectrorradiômetro possui 2.151 canais e opera na faixa de 350-2.500 nm, do visível ao infravermelho de ondas curtas. A amostragem espectral é de 1,4 nm na faixa de 350-1.000 nm e de 1,1 nm na faixa de 1.001-2.500 nm. Foi utilizado uma sonda de contato portadora de lâmpada halógena, sendo a área medida caracterizada por uma área circular de aproximadamente 2 cm de diâmetro. A calibração foi realizada através de placa lambertiana Spectralon® (Malvern Panalytical, 2018). Cada amostras foi medida, ao menos, três vezes, e uma curva espectral média foi calculada.

2.3.9 Análise termodiferencial e termogravimétrica (ATD-TG)

As análises termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) foram realizadas de forma simultânea em 3 amostras de esmeralda no Laboratório de Tecnologia Mineral do Departamento de Engenharia de Minas (UFPE), utilizando equipamento Shimadzu, modelo DTG 60H, com taxa de aquecimento de 10°C/min e temperatura máxima de 1.150°C. A atmosfera utilizada para a realização das análises foi de nitrogênio (N₂). Empregou-se como amostra de referência a alumina calcinada. O cadinho utilizado foi de alumina, cilíndrico com diâmetro de 0,5 mm e altura de 0,25 mm.

2.4 TRATAMENTO E INTERPRETAÇÃO DE DADOS

Essa etapa abrangeu a confecção de mapas, tabelas, figuras e gráficos que, integrados a todos os dados coletados, permitiram a elaboração dessa dissertação e, conseqüentemente, a caracterização das esmeraldas do município de Paraná, Rio Grande do Norte, procedentes das ocorrências de Pitombeiras e Aroeira.

3 CONTEXTO GEOLÓGICO

O Depósito de Paraná está inserido na porção centro-norte da Província Borborema (PB), na Subprovíncia Rio Grande do Norte, nas proximidades da Zona de Cisalhamento Portalegre, região de limite entre os terrenos Rio Piranhas-Seridó e Jaguaribeano (Brito Neves et al., 2000; Medeiros et al., 2008).

3.1 CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL

A Província Borborema, proposta por Almeida et al. (1981), está localizada no nordeste do Brasil e cobre uma área de aproximadamente 400.000 km². É limitada ao sul pelo Cráton São Francisco, a oeste pela Bacia do Parnaíba e a norte e leste por bacias costeiras. Compreende domínios de embasamento gnáissico-migmatítico com idades que variam do Arqueano ao Paleoproterozoico, recobertos e/ou intercalados com domínios compostos por sequências de rochas supracrustais meso- a neoproterozoicas, as quais foram intensamente deformadas durante o Ciclo Brasileiro-Pan Africano (800-500 Ma, Brito Neves et al., 2014).

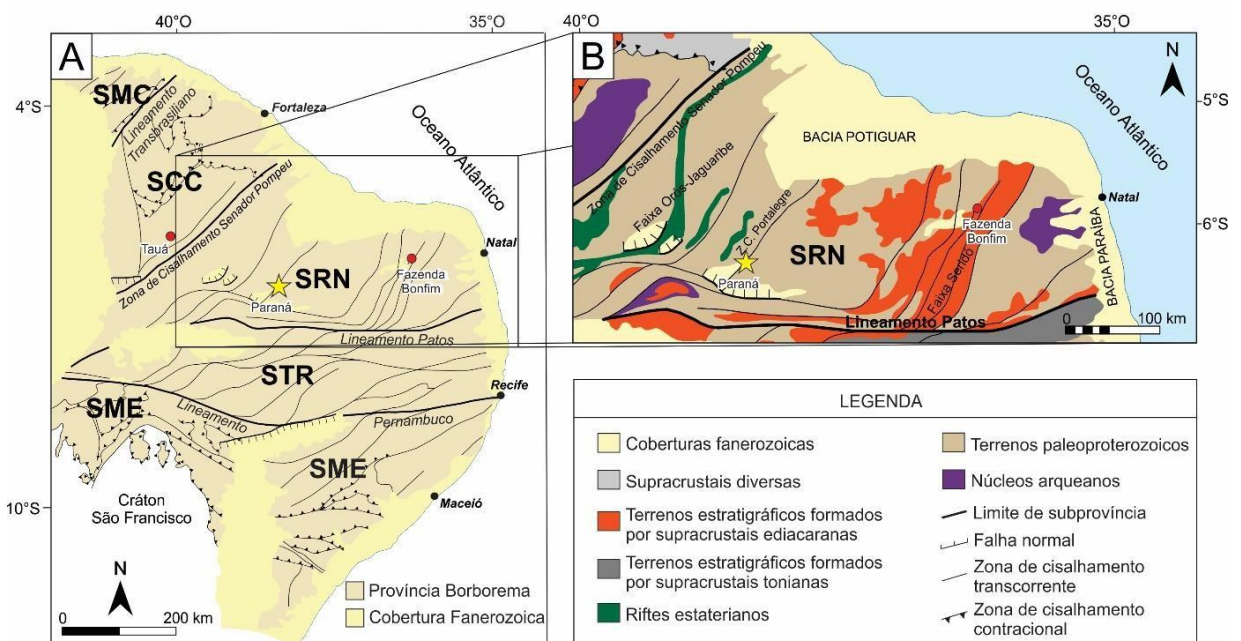
A PB é subdividida em cinco subprovíncias geotectônicas (Figura 6A): Médio Coreau, Ceará Central, Rio Grande do Norte, Transversal e Meridional (Brito Neves et al., 2000; Van Schmus et al., 2008, 2011; Santos et al., 2014). Ainda de acordo com estes autores, estas subprovíncias são limitadas por grandes lineamentos ou zonas de cisalhamento que variam de escala regional a continental. Nas últimas décadas, dois modelos têm sido evocados para explicar a consolidação da província. De acordo com diversos autores, incluindo Santos (1996), Oliveira (2008), Brito Neves et al. (2000, 2014), Padilha et al. (2016), e Santos et al. (2017), a província representaria um complexo sistema orogênico acrescionário neoproterozoico. Alternativamente, Neves et al. (2009, 2017) e Neves (2015) advogam que a província teria se consolidado por orogênese intracontinental.

A Subprovíncia Rio Grande do Norte (SRN) delimita-se ao sul pelo Lineamento Patos e a oeste pela Zona de Cisalhamento Senador Pompeu (Figura 6B). Segundo Jardim de Sá (1994) e Medeiros et al. (2008), ao menos três principais eventos tectônicos afetaram a Subprovíncia Rio Grande do Norte. O primeiro (D1) está associado ao bandamento de alto grau metamórfico dos ortognaisses, com transposição e formação de dobras isoclinais e intrafoliais. O segundo evento (D2)

está relacionado a uma cinemática tangencial com deposição do Grupo Seridó e intrusão dos granitoides G2 da Suíte Poço da Cruz. O evento D3 é caracterizado por extensas zonas de cisalhamento transcorrentes brasileiras, cuja intensa atividade deformacional e retrabalhamento provocam uma superposição deste evento em relação aos demais.

Comumente, a SRN é subdividida nos terrenos/domínios São José do Campestre, Rio Piranhas-Seridó e Jaguaribeano (Brito Neves et al., 2000; Angelim et al., 2006; Medeiros et al., 2008). Nesse contexto, o Depósito de Paraná está localizado no Domínio Rio Piranhas-Seridó, ao longo da Zona de Cisalhamento Portalegre (ZCPA, Brito Neves et al., 2000), estrutura que limita os domínios Rio Piranhas-Seridó e Jaguaribeano, estendendo-se desde o Lineamento Patos, ao sul, até o limite da Bacia Potiguar, ao norte.

Figura 6 – Compartimentação tectônica da Província Borborema.



Fonte: Do autor (2018). (A) Subdivisão tectônica da Província Borborema, com localização dos principais depósitos de esmeralda. (B) Destaque para a localização da área de estudo na Subprovincia Rio Grande do Norte. SMC: Subprovincia Médio Coreaú; SCC: Subprovincia Ceará Central; STR: Subprovincia Transversal; SME: Subprovincia Meridional. Modificado de Santos et al. (2014).

3.2 CONTEXTO GEOLÓGICO LOCAL

Trabalhos de mapeamento local da área compreendida entre as cidades de Paraná, Major Sales, Vieirópolis e Tenente Ananias foram desenvolvidos por Araújo

Neto (2016), Bezerra (2016), Souza (2017) e Lira Santos (2017). Este subcapítulo apresenta uma síntese dos principais dados obtidos por estes autores, e uma compilação dos dados de mapeamento está presente no mapa geológico da Figura 7.

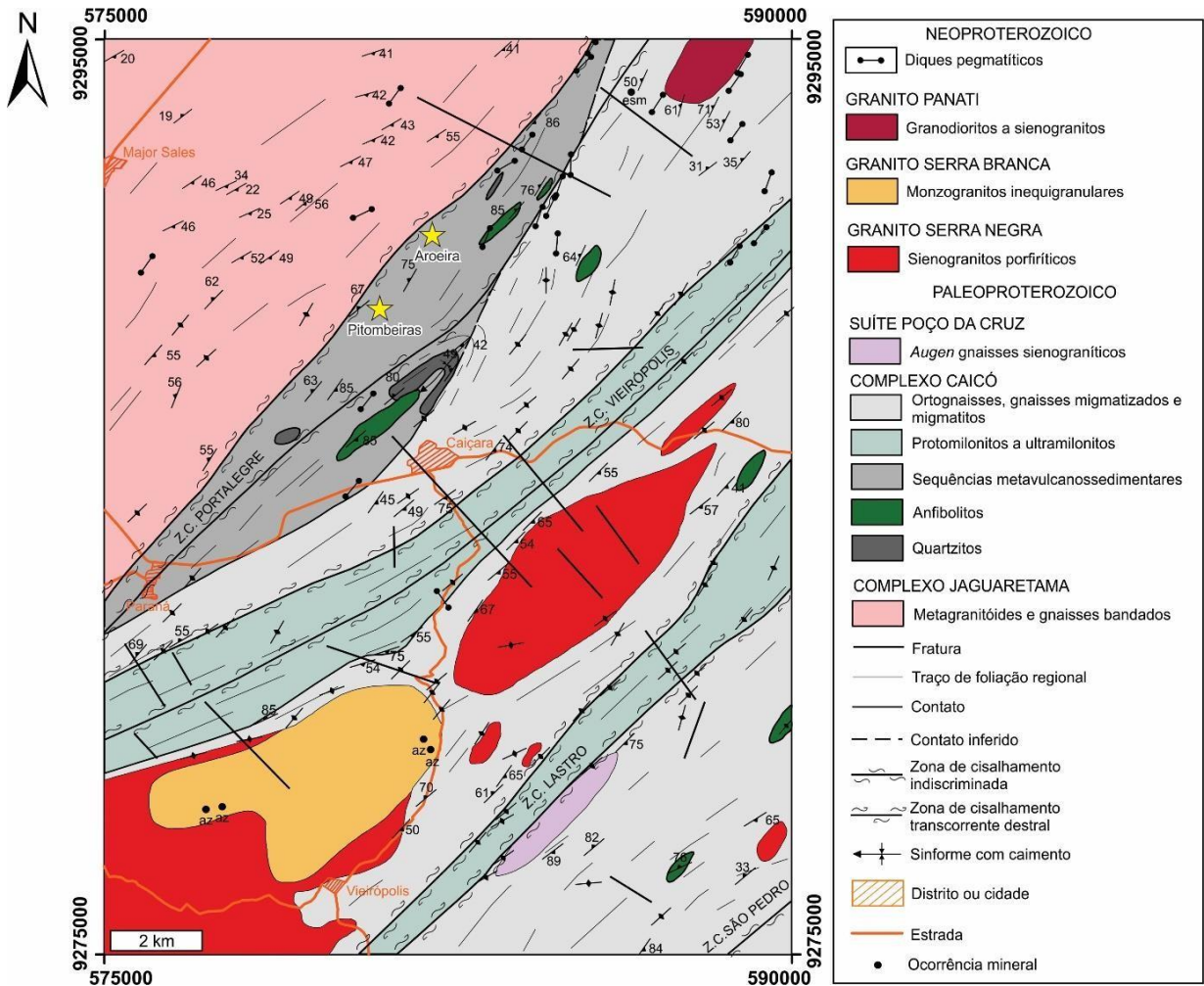
De acordo com estes trabalhos, as unidades litológicas mais antigas desta região compreendem os complexos Jaguaretama e Caicó. O primeiro é interpretado como embasamento paleoproterozoico do Domínio Jaguaribeano (Gomes et al., 2000; Ferreira et al., 2000) e, localmente, está localizado a oeste da Zona de Cisalhamento Portalegre, formando limitados afloramentos de ortognaisses e metagranitoides acinzentados de composição monzogranítica a granodiorítica, apresentando protomilonitos nas proximidades da ZCPA.

O Complexo Caicó compõe o embasamento paleoproterozoico gnáissico migmatítico do Domínio Rio Piranhas-Seridó. Segundo Jardim de Sá (1994), rochas deste complexo formam duas fácies principais, sendo que a primeira representa uma unidade metavulcanossedimentar mais antiga e, a segunda, uma unidade metaplutônica mais recente. Localmente, a primeira é composta por anfibolitos, quartzitos milonitizados, milonitos, paragnaisses e gnaisses milonitizados próximos à Zona de Cisalhamento Portalegre. A unidade metaplutônica abrange, principalmente, ortognaisses bandados, migmatitos, ortognaisses migmatizados e protomilonitos a ultramilonitos. Os ortognaisses têm granulação média à fina de coloração acinzentada, podendo conter *augens* de feldspato potássico. Os migmatitos são metatexitos com estruturas de dilatação, *schollen*, estromática e dobras flebíticas. Os protomilonitos a ultramilonitos ocorrem, principalmente, associados às zonas de cisalhamento Vieirópolis e Lastro. A composição dos ortognaisses e das rochas milonitizadas variam de sienograníticas a tonalíticas.

Inseridos no Complexo Caicó, ocorrem os *augen* gnaisses de coloração rósea da Suíte Poço da Cruz e os granitos Serra Negra, Serra Branca e Panati. Mapeamento regional realizado por Medeiros et al. (2008) e Souza et al. (2017) utilizam as nomenclaturas Suíte Intrusiva Itaporanga e Suíte Intrusiva Dona Inês para agrupar e classificar esses granitos. Essas duas suítes foram classificadas por Nascimento et al. (2015) como parte da Suíte Cálcio-alcalina de alto-K Porfírica e da Suíte Cálcio-alcalina de alto-K Equigranular, respectivamente. Contudo, nos trabalhos de mapeamento de Araújo Neto (2016), Bezerra (2016), Souza (2017) e Lira Santos (2017), uma nomenclatura local (Serra Negra, Serra Branca e Panati) foi utilizada

devido à ausência de dados geoquímicos que permitam a caracterização desses granitos em uma classificação regional.

Figura 7 – Mapa geológico local da região Paraná–Major Sales–Tenente Ananias–Vieirópolis.



Fonte: Do autor (2018). Compilado e modificado de Araújo Neto (2016), Bezerra (2016), Souza (2017) e Lira Santos (2017). As estrelas amarelas indicam localidades de ocorrência de xistos esmeraldíferos estudados no Depósito de Paraná. esm = esmeralda. az = amazonita.

O Granito Serra Negra compreende uma unidade intrusiva de composição sienogranítica a monzogranítica, com textura porfírica, apresentando fenocristais de feldspato potássico esbranquiçados e zonados, com até dois centímetros de comprimento. A matriz é inequigranular de granulação média a grossa. O Granito Serra Branca apresenta rochas de composição monzogranítica a quartz monzonítica, em geral, de textura inequigranular e granulação fina à média com coloração esbranquiçada ou rósea clara. O Granito Panati é composto de sienogranitos a granodioritos. Esta unidade aflora na Serra do Panati como corpos rochosos abaulados de granulação fina e coloração rósea a acinzentada.

Diversos diques e veios pegmatíticos foram identificados ao longo de zonas de cisalhamento com direções NE-SW ou preenchendo sítios extensionais de direção NW-SE. De forma geral, os diques pegmatíticos NE-SW ocorrem como corpos tabulares ou irregulares, paralelos ou subparalelos à foliação regional, intrudindo rochas do Complexo Caicó. Estes pegmatitos possuem uma composição majoritariamente quartzo-feldspática, com ou sem muscovita e/ou granada. Pegmatitos de direção NW-SE intrudem o Granito Serra Branca e ocorrem como lentes ou corpos tabulares compostos por amazonita, plagioclásio e quartzo, podendo conter feldspato róseo, biotita, turmalina preta e berilo.

O evento tectônico transcorrente D3 de Jardim de Sá (1994), está representado nessa região de forma intensa pelas zonas de cisalhamento Portalegre, Vieirópolis, Lastro e São Pedro. Estas estruturas deslocam rochas dos complexos Caicó e Jaguaretama, como também controlam o posicionamento das unidades graníticas neoproterozoicas. Dentre estas estruturas, a Zona de Cisalhamento Portalegre é a que possui maior importância para o estudo do Depósito de Paraná, pois está diretamente relacionada às mineralizações de esmeralda que ocorrem em lentes de flogopita xistos associados a corpos pegmatíticos de direção NE-SW nas localidades de Pitombeiras, Aroeira e Fazenda Albuquerque. A ZCPA possui uma cinemática transcorrente destral de direção NE-SW, com plano de foliação vertical a subvertical evidenciada por foliações miloníticas e protomiloníticas, *boudins* lenticulares assimétricos e superfícies do tipo S-C.

Diversos estágios de deformação rúptil tardios foram identificados e são caracterizados por fraturas NNW-SSE preenchidas por veios quartzo-feldspáticos que cortam as demais foliações e por fraturas e falhas tardias não preenchidas, de direções E-W, WNW-ESE e NW-SE, podendo apresentar pares conjugados, ocasionalmente. Estes sítios extensionais podem promover ascensão de fluídos pegmatíticos contendo mineralizações com valor econômico agregado, a exemplo do pegmatito à amazonita na porção NE do Granito Serra Branca.

4 O DEPÓSITO DE PARANÁ

O jazimento de Pitombeiras, no município de Paraná, foi pioneiramente descrito por Vasconcelos (1984) *apud* Moraes (1999), relatando cristais hexagonais de esmeralda com até 2 cm de comprimento encontrados em veios de quartzo e veios aplíticos e pegmatoides interfoliados em biotita-flogopita xisto de forma lenticular, o qual está encaixado concordantemente em ortognaisses do Complexo Caicó.

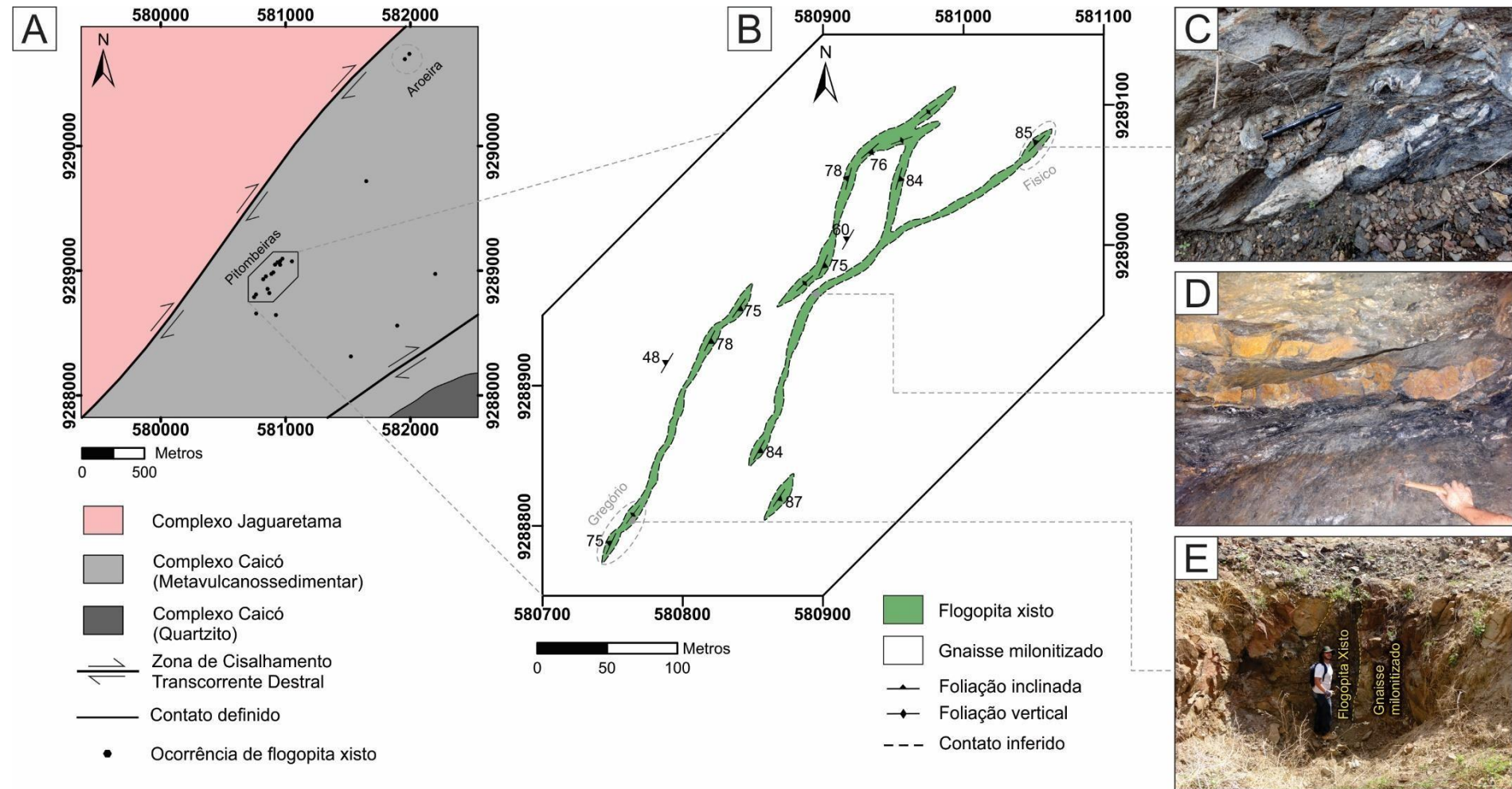
Moraes (1999), durante estudo do inventário de gemas do estado do Rio Grande do Norte, registrou sete ocorrências do biotitito hospedeiro, a partir de Pitombeira e seguindo para norte, na área da cidade de Marcelino Vieira, formando um *trend* descontínuo de 20 km de extensão. Este autor designou como Distrito Gemológico Extremo Sudoeste (DGSW) a região que abrange as ocorrências de esmeralda de Paraná e de águas-marinhas no município de Tenente Ananias (RN).

Relatórios técnicos dos mapeamentos da Folha Sousa (SB.24-Z-A, Medeiros et al., 2008) e da Folha Pau dos Ferros (SB.24-Z-A-II, Souza et al., 2017) nas escalas 1:250.000 e 1:100.000, respectivamente, corroboraram a presença de biotita xistos esmeraldíferos verticalizados ao longo da Zona de Cisalhamento Portalegre, em uma região de concentração de veios de quartzo e de diques e soleiras pegmatíticas. Aspectos da geologia do Depósito de Paraná resultante de atividades de campo e atividades laboratoriais do presente trabalho são apresentados a seguir.

4.1 GEOLOGIA DO DEPÓSITO

A pesquisa de esmeralda na região de Paraná, realizada pela Mineração Limeira, desenvolve-se, essencialmente, em duas áreas: Pitombeiras e Aroeira (Figura 8A). Dentre elas, a primeira merece destaque pela quantidade elevada de *shafts* e trincheiras que permitiram o estudo do comportamento do flogopita xisto hospedeiro e das rochas encaixantes em uma área superficial mais extensa, resultando no mapa geológico de detalhe da Figura 8B. Nessa região, o embasamento é composto principalmente por biotita gnaisses de textura milonítica devido à intensa deformação gerada pela Zona de Cisalhamento Portalegre. Os biotita gnaisses apresentam granulação média a fina, além de coloração cinza escura a cinza clara nos termos mesocráticos, e coloração esbranquiçada a bege, quando compostos majoritariamente por quartzo e feldspato.

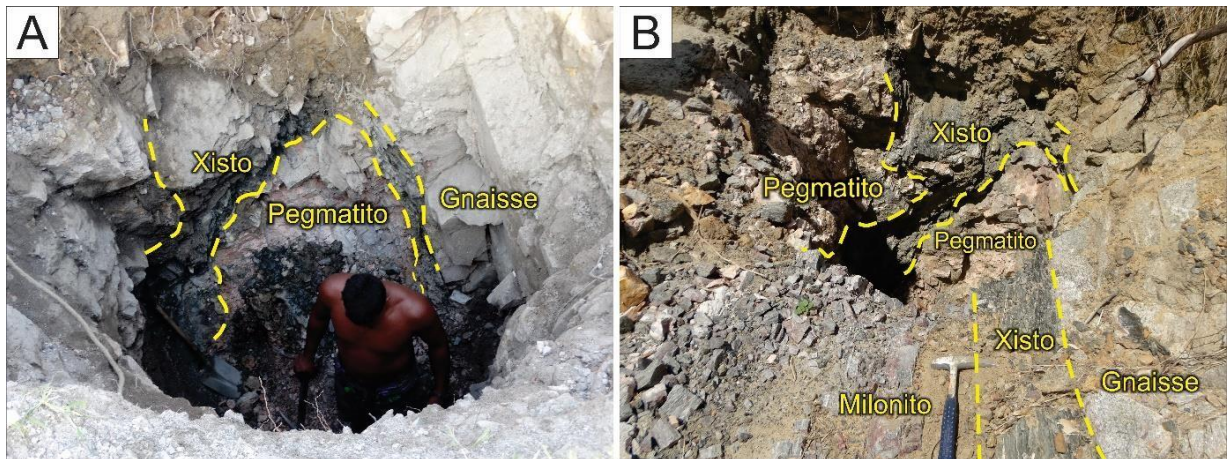
Figura 8 – Aspectos geológicos do Depósito de Paraná.



Fonte: Do autor (2018). (A) Mapa geológico simplificado, com pontos de ocorrência do flogopita xisto. (B) Mapa geológico da região de Pitombeiras, evidenciando o comportamento do flogopita xisto hospedeiro da esmeralda. (C) Veio pegmatítico inserido em flogopita xisto ao longo da trincheira "Físico". (D) Flogopita xisto com veios quartzo-feldspáticos em lateral de galeria inclinada na região de Pitombeiras. (E) Contato verticalizado entre o flogopita xisto e o gnaiss milonitizado na trincheira "Gregório".

Os corpos máficos hospedeiros são majoritariamente flogopita xistos e actinolita-flogopita xistos. São corpos métricos, de cor preta a preta-esverdeada, granulação média e textura lepidoblástica ou nematolepidoblástica. Comumente, apresentam veios e vênulas de composição ácida, de dimensões métricas a milimétricas (Figuras 8C, 8D). Os xistos ocorrem sob a forma de corpos estreitos boudinados, encaixados nos gnaisses milonitizados do Complexo Caicó, apresentando contatos bruscos com o mesmo (Figura 8E). Adicionalmente, os xistos, frequentemente, apresentam *boudins* pegmatíticos em seu núcleo (Figuras 9A, 9B).

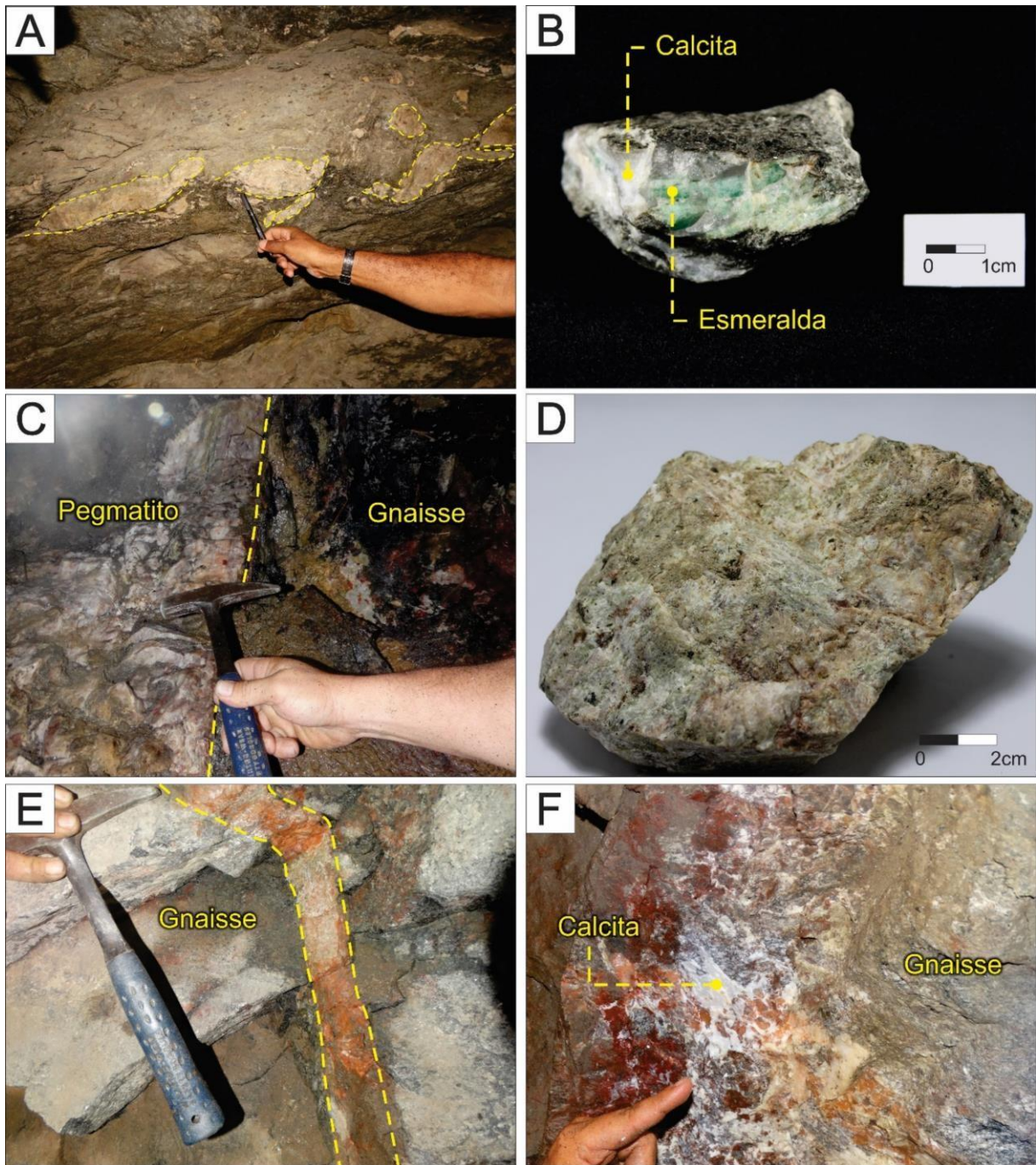
Figura 9 – Relação de contato entre flogopita xisto e demais litologias em Pitombeiras.



Fonte: Do autor (2018). (A) Flogopita xisto encaixado em gnaiss do Complexo Caicó, apresentando pegmatito boudinado em seu núcleo. (B) Visão em superfície de xisto encaixado de forma concordante com gnaisses e milonitos do Complexo Caicó.

Os veios e vênulas de composição ácida apresentam granulação média a grossa, formando lentes boudinadas no interior do xisto (Figura 10A). Sua coloração varia de branco a bege, de acordo com as concentrações de quartzo, plagioclásio e feldspato potássico, podendo ainda conter biotita e cristais prismáticos euédricos a subédricos de esmeralda (Figura 10B). Na frente de lavra no interior do *shaft* Pitombeiras, foram observados diques pegmatíticos de cerca de 1 metro de largura e de composição majoritariamente albitica, contendo quartzo e muscovita verde subordinada, encaixado no gnaiss milonitizado (Figuras 10C, 10D). Da mesma forma, foram observados veios centimétricos de feldspato potássico laranja (Figura 10E). Calcita branca ocorre esporadicamente, tanto como vênulas posteriores cortando os *boudins* quartzo-feldspáticos (Figura 10B), quanto como massas irregulares de cristais de hábito lamelar nas superfícies dos gnaisses (Figura 10F).

Figura 10 – Aspectos gerais dos veios, vênulas e diques na região de Pitombeiras.

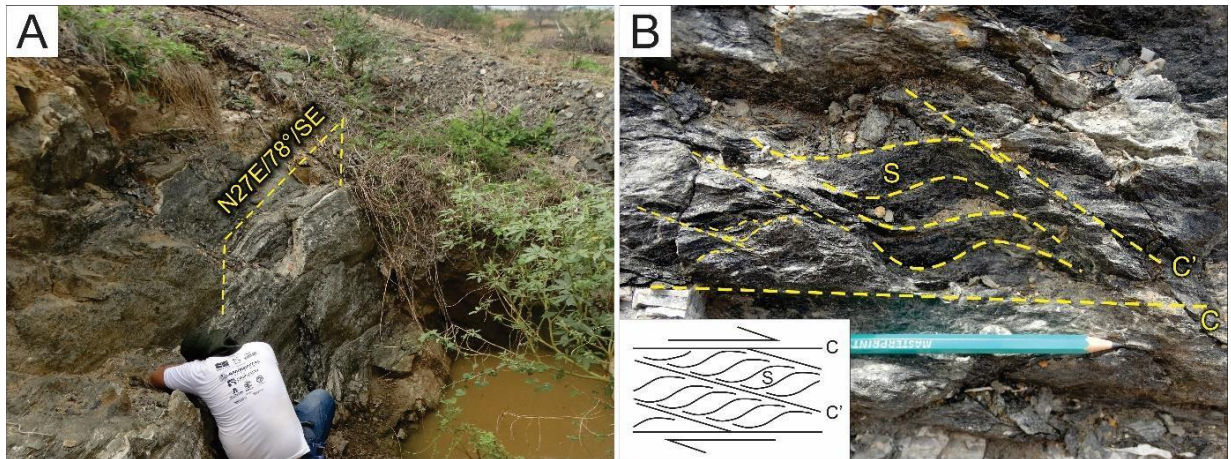


Fonte: Do autor (2018). (A) *Boundins* quartzo-feldspáticos inseridos no flogopita xisto em lateral de galeria em Pitombeiras. (B) Veio de quartzo em flogopita xisto contendo prismas euédricos de esmeralda e cortado por vênulas de calcita. (C) Contato entre pegmatito albitico e gnaissse em frente de lavra. (D) Detalhe do pegmatito albitico contendo cristais esverdeados de muscovita. (E) Veio de feldspato potássico alaranjado cortando gnaissse do Complexo Caicó. (F) Detalhe da presença de lamelas de calcita na superfície de fratura dos gnaissse (lateral de galeria).

Estruturalmente, em superfície, os xistos estão orientados de forma concordante ou subconcordante com a foliação regional vertical a subvertical de *trend* NE-SW (Figura 11A). A direção dos planos de foliação nos xistos pode variar de N15E a N70E

gerando uma aparente trama sigmoidal regional de orientação destral (ver Mapa Geológico da Região de Pitombeiras, Figura 8B), que pode ser correlacionada à estruturação da Zona de Cisalhamento Portalegre (cf. Nóbrega, 2004). Na escala de afloramento, estruturas do tipo S-C' foram observadas como indicadores de uma cinemática destral (Figura 11B).

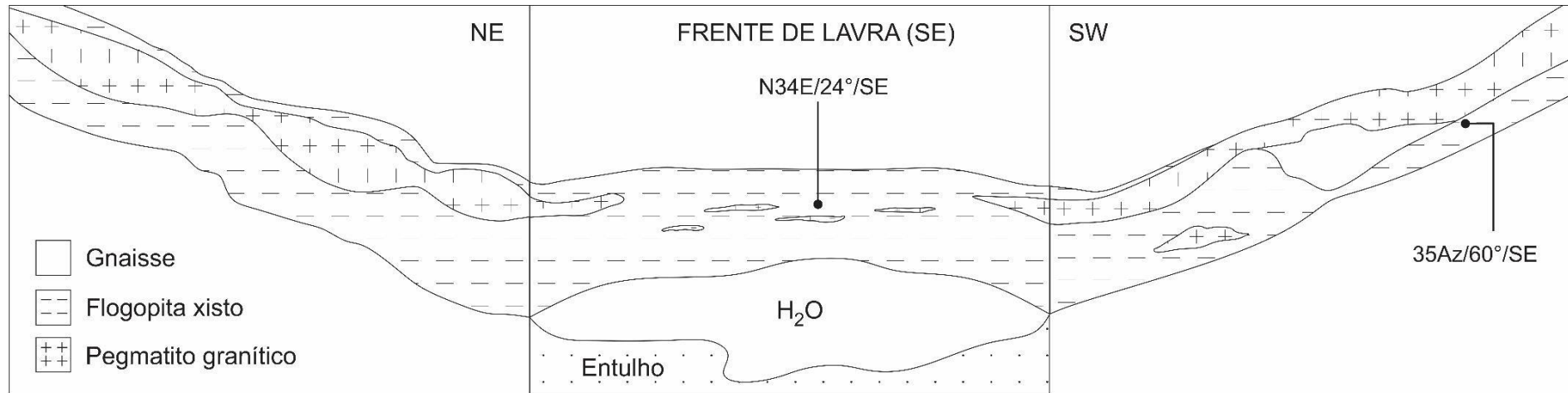
Figura 11 – Orientação estrutural do flogopita xisto.



Fonte: Do autor (2018). (A) Flogopita xisto subverticalizado, de direção NE-SW em Pitombeiras. (B) Estrutura do tipo S-C' em flogopita xisto na região de Pitombeiras. Esboço de trama S-C-C' de acordo com Blenkinsop e Treloar (1995).

Na região de Aroeira, o embasamento é representado por biotita gnaisses protomiloníticos, intensamente fraturados. Encaixados nos gnaisses, ocorrem flogopita xistos e actinolita-flogopita xistos associados a pegmatitos essencialmente quartzo-feldspáticos. Esta associação pode ser visualizada em frente de lavra da galeria Aroeira, onde o xisto possui foliação de direção N30E e inclinação variando de 60° a 24° para SE, apresentando contato brusco com corpos pegmatíticos boudinados de até 20 cm de largura, ambos encaixados em biotita gnaisses do Complexo Caicó (Figura 12).

Figura 12 – Esboço de frente de lava e das laterais da galeria Aroeira.



Fonte: Do autor (2018). Esquema do comportamento do xisto e do pegmatito em frente de lava de direção NW-SE e nas laterais esquerda (NE) e direita (SW) da galeria em Aroeira.

4.1.1 Petrografia

As rochas do embasamento apresentaram pouca variação mineralógica. Majoritariamente, são biotita gnaisses miloníticos a protomiloníticos. Em contrapartida, os xistos são individualizados petrograficamente em três tipos: flogopita xistos, actinolita-flogopita xistos e, mais raramente, flogopita-fengita xistos. Geograficamente, não houve diferenças significativas entre amostras da região de Pitombeiras e de Aroeiras, embora flogopita-fengita xisto tenha sido encontrado exclusivamente em apenas um afloramento próximo ao *shaft* principal de Pitombeiras (xisto da Figura 9). Os corpos ígneos ácidos que ocorrem através de diques, veios e vênulas variam de composições essencialmente quartzosas a álcali feldspato granitos.

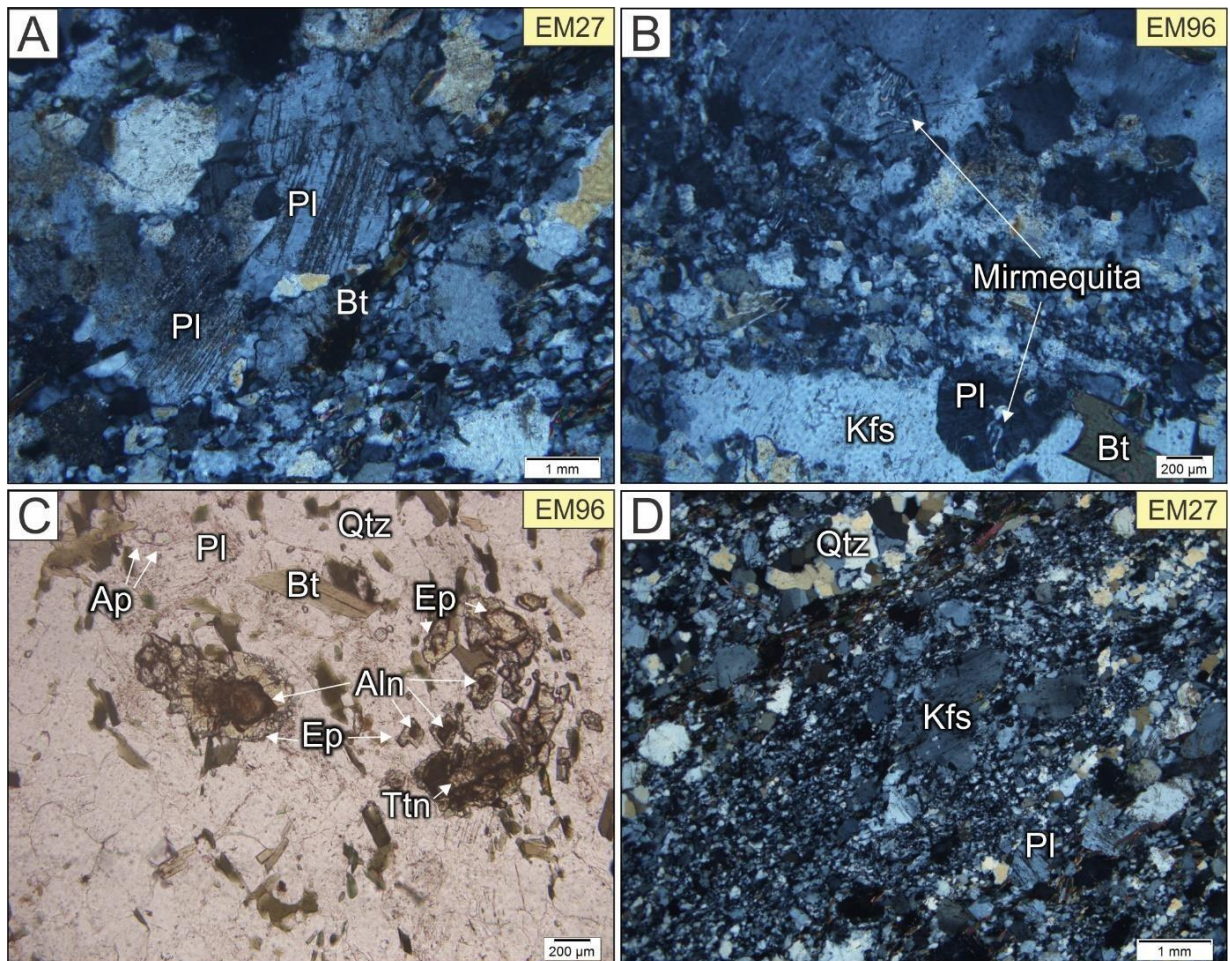
- **Biotita gnaisses miloníticos a protomiloníticos:** são rochas holocristalinas inequigranulares, de granulação fina a média e textura predominantemente granoblástica a granolepidoblástica definida por quartzo, feldspato potássico, plagioclásio e biotita. Textura porfiroblástica pode ser observada devido à presença de megacristais de microclina. A mineralogia dessas rochas é composta por quartzo (~13%), microclina (~14%), plagioclásio (~57%), biotita (~11%). Epidoto, allanita, titanita, apatita e minerais opacos são os principais minerais acessórios e representam até 5% da composição modal média. Hornblenda foi observada em poucas amostras.

O quartzo é xenoblástico, possui extinção ondulante e apresenta contatos lobulares com os demais minerais circunvizinhos. O plagioclásio é xenoblástico a subidioblástico, e exibe geminação do tipo lei da albita. Comumente, encontram-se alterados, com material de alteração ao longo do plano de geminação (Figura 13A). O feldspato potássico é representado, predominantemente, por microclina e microclina pertítica xenoblástica, apresentando geminação cruzada (segundo as leis da albita e da periclina), podendo formar megacristais com intercrescimento do tipo mirmequita nas bordas (Figura 13B).

A biotita ocorre como cristais lamelares subidioblásticos orientados e apresenta pleocroísmo de marrom esverdeado a marrom amarelado pálido. Os cristais de titanita e apatita são idioblásticos a subidioblásticos. Allanita apresenta cor de interferência anômala devido à metamictização e ocorre em

cristais idioblásticos a xenoblásticos, podendo apresentar bordas de epidoto (Figura 13C). O epidoto é idioblástico a xenoblástico e comumente bordeja núcleos de allanita. Os minerais opacos são de hábito subidioblástico, em seções losangulares de forma irregular. A hornblenda está presente como cristais idioblásticos a subidioblásticos de cor verde escura a verde azulada, com seções que demonstram dois traços de clivagem.

Figura 13 – Aspectos petrográficos dos biotita gnaisses milonitizados.



Fonte: Do autor (2018). (A) Cristais de plagioclásio com sericitização ao longo do plano de geminação (NX). (B) Intercrecimento tipo mirmequita no contato entre feldspatos potássico e plagioclásio (NX). (C) Cristais de epidoto com núcleo de allanita metamítica (N/I). (D) Milonito apresentando intensa recristalização e formação de neoblastos de quartzo e feldspato (NX). Aln = allanita; Ap = apatita; Bt = biotita; Ep = epidoto; Kfs = feldspato potássico; Pl = plagioclásio; Qtz = quartzo; Ttn = titanita.

Os gnaisses possuem, majoritariamente, texturas protomiloníticas a miloníticas evidenciadas pela formação de neoblastos de quartzo e feldspatos.

Megacristais de microclina frequentemente apresentam recristalização e formação de neoblastos através de rotação de subgrãos (Figura 13D).

- **Flogopita xistos:** rochas holocristalinas de granulação grossa à fina e textura predominantemente lepidoblástica a granolepidoblástica, marcada pela presença de flogopita e minerais félsicos ao longo dos planos de foliação. São compostas, essencialmente, por flogopita (Figura 14A) e, subordinadamente, por quartzo, feldspato potássico e plagioclásio, que ocorrem formando sigmoides com textura protomilonítica devido à intensa recristalização e formação de subgrãos (Figura 14B). Apatita e, mais raramente, esmeralda ocorrem como principais minerais acessórios.

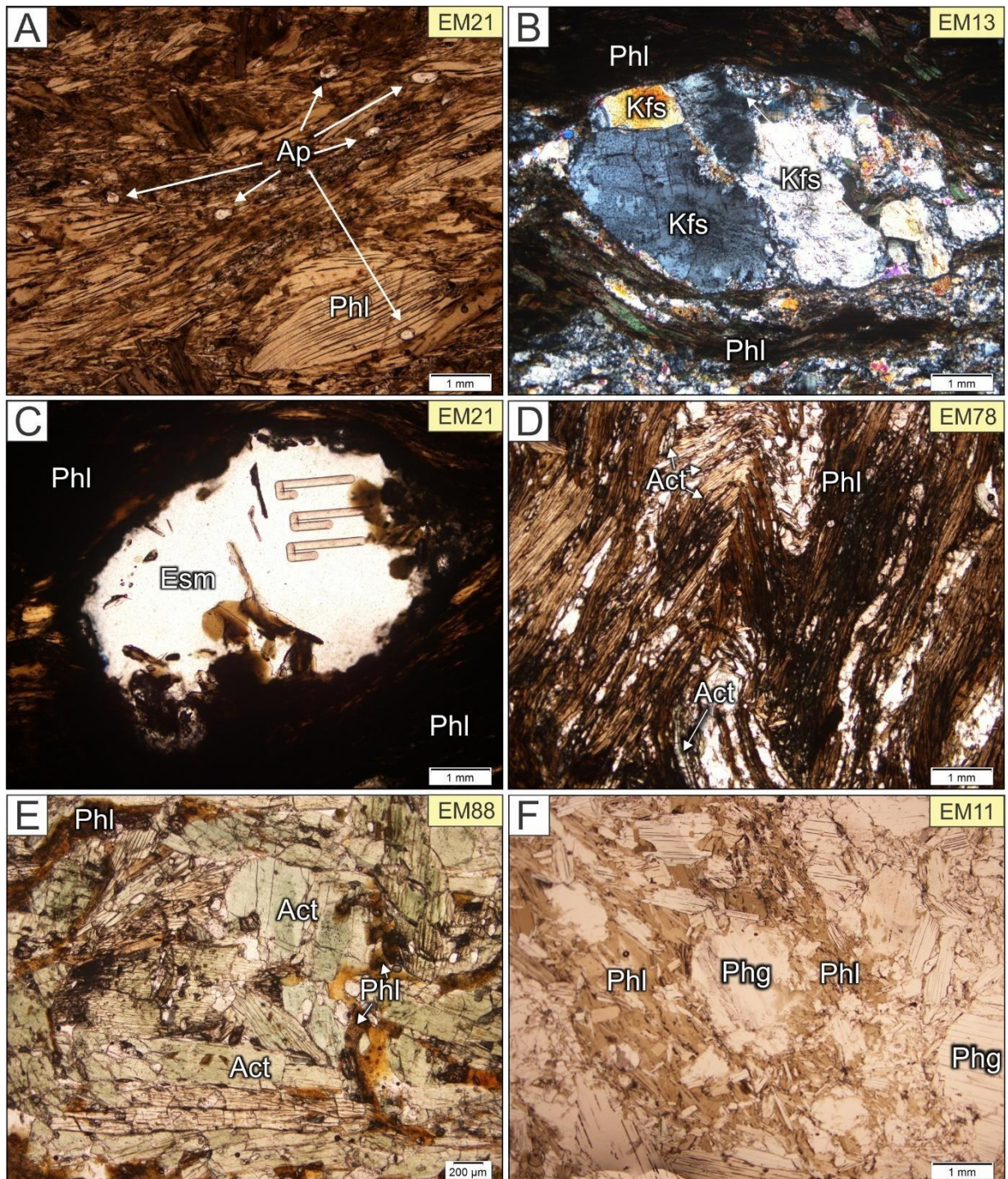
A flogopita é idioblástica a subidioblástica e possui coloração marrom a amarelo pálido, ocupando cerca de 75% do volume da rocha. A proporção entre quartzo, plagioclásio e microclina é altamente variável, em geral, alcançam cerca de 20-25% do volume total. Os cristais de quartzo são xenoblásticos, com extinção ondulante, e ocorrem frequentemente como subgrãos. O feldspato potássico e plagioclásio são xenoblásticos, e podem se apresentar como cristais grossos, com recristalização nas bordas e limite dos grãos em formato lobular. A apatita exibe forma subidioblástica em seções prismáticas e basais ao longo da foliação. A esmeralda é subidioblástica e ocorre, principalmente, como seções basais orientadas paralelamente à direção da xistosidade (Figura 14C).

- **Actinolita-flogopita xistos:** apresentam textura holocristalina de granulação média a grossa e textura nematolepidoblástica, devido à orientação dos cristais de actinolita e flogopita definindo plano de xistosidade. Sua mineralogia é composta, principalmente, por actinolita e flogopita, além de quartzo e feldspatos interfoliados entre os minerais máficos. Apatita, titanita e allanita compõem a mineralogia acessória. Epidoto e esmeralda foram observados em algumas amostras. Comumente, apresentam dobras intrafoliais e desenvolvimento de clivagem de crenulação sob a forma de dobras *chevron*, evidenciadas por lamelas de flogopita deformadas com limbos simétricos (Figura 14D).

A flogopita ocupa cerca entre 16-76%, em média 54%, do volume da rocha e ocorre como cristais prismáticos idioblásticos a subidioblásticos, de cor marrom a amarelo pálido. A actinolita é idioblástica a subidioblástica, de cor verde pálida a incolor, habitualmente em cristais prismáticos com uma ou duas direções de traços de clivagem em concentrações média de 24% (3-62%). Foram observados cristais reliquias (inclusões ativas) de flogopita, dentro dos cristais de actinolita (Figura 14E). O quartzo e feldspatos são xenoblásticos, ocorrem como grãos estirados ou grãos diminutos resultado de recristalização e representam cerca de 21% (7-37%). Amostras mais intemperizadas, apresentam feldspatos alcalinos sericitizados. A apatita ocorre como cristais subidioblásticos curtos e prismáticos, enquanto titanita e allanita se apresentam como raros cristais xenoblásticos, compondo a mineralogia acessória (~1%).

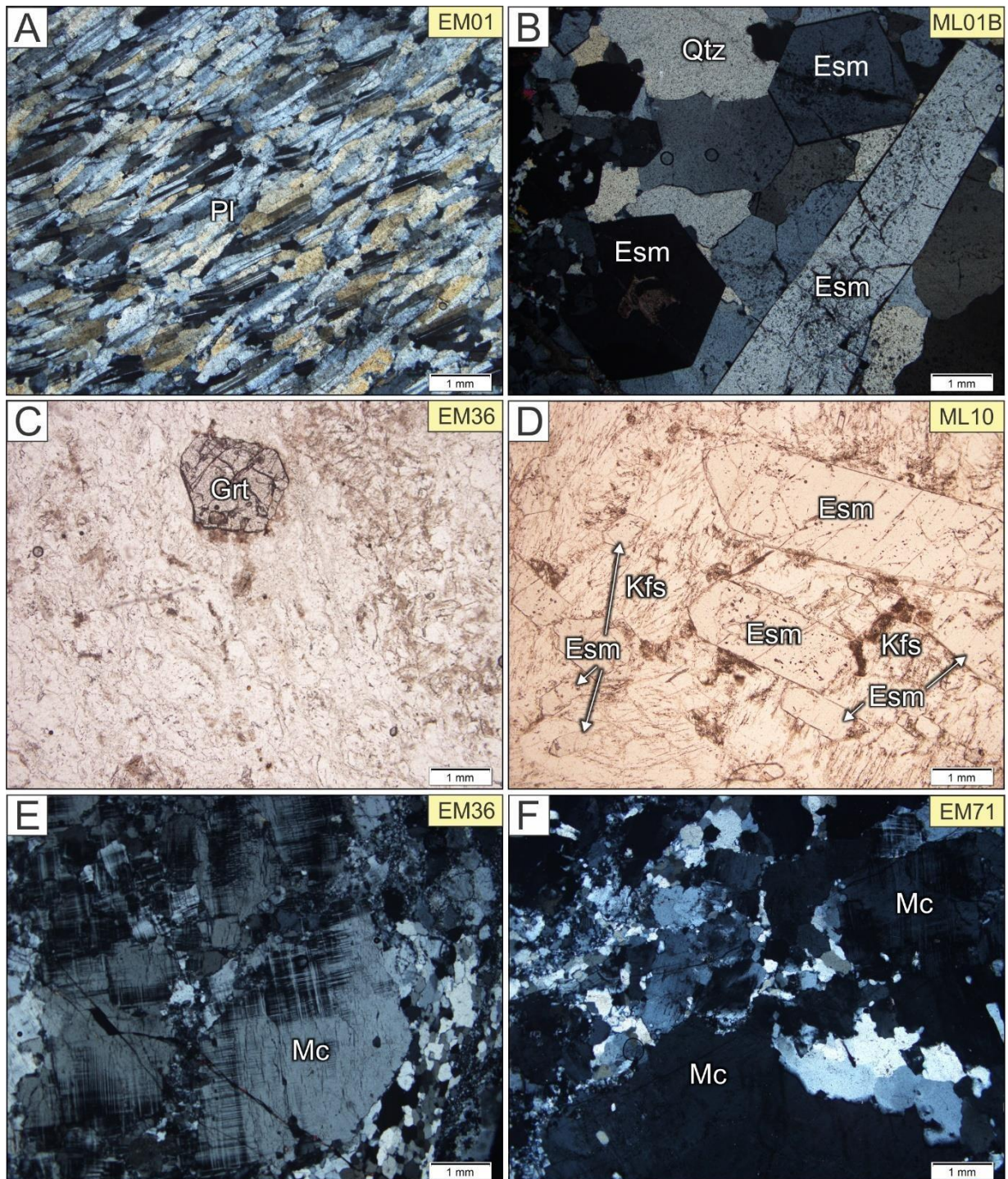
- **Flogopita-fengita xistos:** rochas relativamente mais raras na área estudada, com textura holocristalina lepidoblástica, marcada por cristais orientados de flogopita e fengita, de granulação grossa a fina, quando em regiões de deformação mais intensa. A mineralogia compreende fengita, flogopita, quartzo e feldspato. A fengita é xenoblástica, incolor, e apresenta-se em concentrações de cerca de 57%. Algumas porções apresentam cristais reliquias de flogopita (Figura 14F). As flogopitas são subidioblásticas, de cor marrom a amarelo pálido e perfazem cerca de 34% do volume da rocha. Quartzo e feldspato são xenoblásticos e representam cerca de 9% do volume total.
- **Rochas de composição ácida:** veios, vênulas e diques de composição ácida, enriquecidos em quartzo $\pm$ feldspato potássico $\pm$ plagioclásio apresentam pouca variação mineralógica, porém, composicionalmente, variam de rochas puramente quartzosas a composições graníticas ou essencialmente compostas por plagioclásio (albitos, Figura 15A). Os minerais acessórios mais frequentes são biotita e muscovita, além da presença de esmeralda (Figura 15B), no caso de vênulas e *boudins* de composição ácida hospedados nos xistos. Granada foi observada em alguns veios pegmatíticos (Figura 15C). Em comum, apresentam feldspatos frequentemente alterados (Figura 15D), além de feições protomiloníticas, representadas por recristalização e migração do limite dos grãos de quartzo e feldspato (Figura 15E e 15F).

Figura 14 – Aspectos petrográficos dos xistos.



Fonte: Do autor (2018). (A) Aspecto geral do flogopita xisto (N/I). (B) *Boudins* de feldspatos no interior do flogopita xisto, apresentando recristalização nas bordas (NX). (C) Cristal de esmeralda no interior do flogopita xisto (seção delgada de 300μm, estruturas em forma de “L” indicam o caminho do laser após realização de LA-ICP-MS) (N/I). (D) Dobras tipo *chevron* em cristais de flogopita em actinolita-flogopita xisto (N/I). (E) Cristais reliquiares de flogopita em actinolita-flogopita xisto (N/I). (F) Cristais reliquiares de fengita em flogopita-fengita xisto (N/I). Act = actinolita; Ap = apatita; Esm = esmeralda; Kfs = feldspato potássico; Phg = fengita; Phl = flogopita.

Figura 15 – Aspectos petrográficos dos veios, diques e vênulas de composição ácida.



Fonte: Do autor (2018). (A) Cristais orientados de plagioclásio em albitito (NX). (B) Seções basais e prismáticas de esmeralda em veio de quartzo (NX). (C) Presença de granada em veio aplítico de composição granítica (N/I). (D) Veio contendo feldspatos potássicos alterados e cristais prismáticos idiomórficos de esmeralda (N/I). (E) (F) Megacristais de microclina apresentando formação de neoblastos devido à migração do limite dos grãos (NX). Esm = esmeralda; Grt = granada; Kfs = feldspato potássico; Mc = microclina; Pl = plagioclásio; Qtz = quartzo.

4.1.2 Litogeoquímica

Análises de rocha total foram realizadas em quatro amostras do flogopita xisto hospedeiro para obtenção das concentrações de elementos maiores, menores e traços. Os resultados estão listados na Tabela 1.

Tabela 1 – Resultado das análises geoquímicas de rocha total por *ICP-MS* e *ICP-ES* para flogopita xistos do Depósito de Paraná.

Amostra (Localidade)	EM21 (Pitombeiras)	EM86 (Pitombeiras)	EM90 (Pitombeiras)	EM114 (Aroeira)
SiO ₂ % peso	45,67	48,46	52,36	49,35
TiO ₂	0,58	0,70	0,70	0,49
Al ₂ O ₃	14,20	13,50	11,03	14,58
Fe ₂ O ₃ *	10,84	8,07	7,83	7,51
MgO	14,55	12,90	12,91	12,94
CaO	0,89	2,68	4,50	1,76
Na ₂ O	0,49	1,08	1,02	2,00
K ₂ O	9,64	7,09	5,52	7,84
P ₂ O ₅	0,55	1,11	1,09	0,75
MnO	0,18	0,13	0,13	0,13
Cr ₂ O ₃	0,139	0,111	0,141	0,124
PF	1,5	3,4	2,0	1,7
Soma	99,23	99,23	99,23	99,17
Ba (ppm)	1.206	1.936	1.608	2.154
Ni	633	456	460	512
Be	300	55	99	124
Co	46	46	45	41
V	86	95	110	80

Fonte: Do autor (2018). Limites de detecção do método no Anexo A. * Ferro total apresentado como Fe₂O₃. PF = perda ao fogo.

Os teores de SiO₂ estão entre 45,67 e 52,36% peso, demonstrando a natureza básica do xisto hospedeiro. As rochas apresentaram valores elevados de Al₂O₃ (11,03 – 14,58% peso), como também de MgO (12,90 – 14,55% peso) e Fe₂O₃ (7,51 – 10,84% peso), seguidos de K₂O (5,52 – 9,64% peso), CaO (0,89 – 4,50% peso) e Na₂O (0,49 – 2,00% peso). A concentração de P₂O₅ mostrou valores relevantes de

0,55 a 1,11% peso. TiO_2 e MnO apresentaram teores abaixo de 1% peso. As concentrações de cromo variam de 0,111 a 0,141% peso de Cr_2O_3 , enquanto o vanádio possui baixos teores, entre 80 a 110 ppm. Em contrapartida, a análise química demonstrou teores elevados de Ba, atingindo concentrações de até 2.154 ppm. Os teores de berílio podem alcançar 300 ppm, especialmente em amostras de flogopita xisto esmeraldíferos, comprovados através de estudos petrográficos (ver Amostra EM21, Figura 14C).

4.1.3 Química mineral

Micas e anfibólios constituem grupos que apresentam extensa variação composicional devido à substituição iônica. Tendo em vista a alta frequência e a importância desses minerais no contexto do Depósito de Paraná, cristais de mica e anfibólio foram analisados através de microsonda eletrônica e devidamente classificados. Os resultados encontram-se nas seções abaixo.

4.1.3.1 Micas

De acordo com Rieder et al. (1998), micas são filossilicatos com unidade estrutural que compreende uma camada octaédrica entre duas camadas tetraédricas, cuja fórmula química simplificada pode ser representada como: $I M_{2-3} \square_{1-0} T_4 O_{10} A_2$, onde *I* são cátions intercamadas, geralmente Cs, K, Na, NH_4 , Rb, Ba, Ca; *M* são cátions de coordenação octaédrica, comumente Li, Fe, Mg, Mn, Zn, Al, Cr, V, Ti; $\square$ representa vacâncias; *T* são os cátions de coordenação tetraédrica: Be, Al, B, Fe^{3+} , Si; e *A* são, comumente, os ânions Cl, F, OH, O e S. Ainda segundo estes autores, as micas podem ser subdivididas em dioctaédricas, caso contenham menos de 2,5 cátions octaédricos (e.g. muscovita), e trioctaédricas, caso possuam número de cátions octaédricos maior ou igual a 2,5 (e.g. biotita).

No depósito de Paraná as micas castanhas do xisto hospedeiro apresentam 38,96 a 41,38% peso de SiO_2 , 12,40 a 13,67% peso de Al_2O_3 e 9,93 a 10,17% peso de K_2O . Os teores de FeO e MgO variam de 9,72 a 13,28% e 15,23 a 18,72%, respectivamente, com razão $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Mg})$ variando de 0,23 a 0,32 (Tabela 2).

Tabela 2 – Composição química média para micas trioctaédricas no Depósito de Paraná por EPMA.

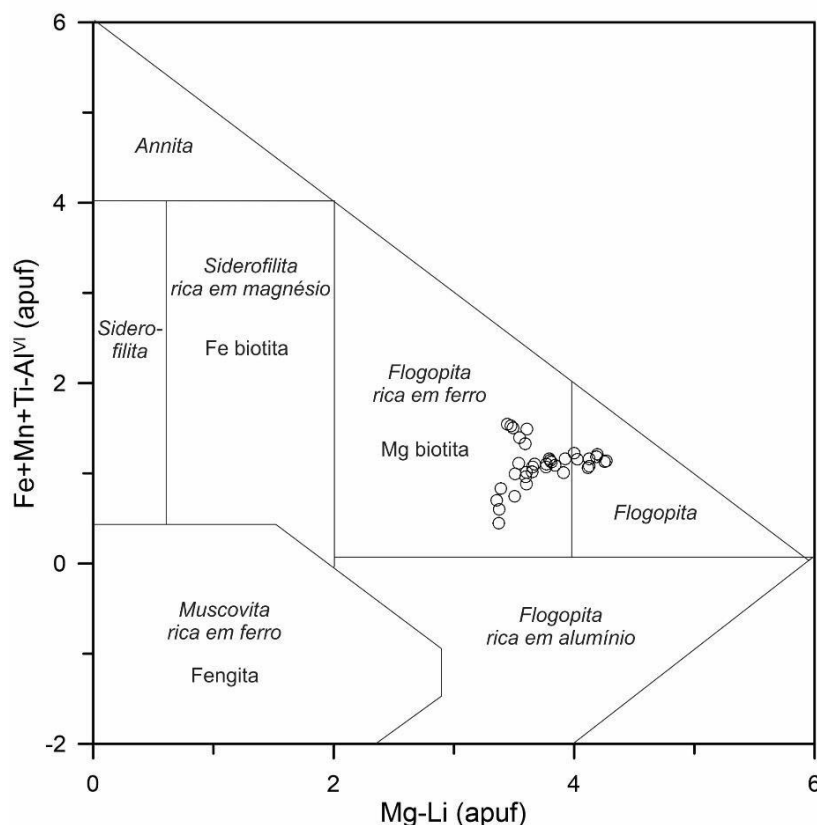
Amostra	EM04	EM11	EM21	EM82	ML08	ML09A	ML09B
SiO ₂ (% peso)	39,81	41,38	39,40	39,51	38,96	39,97	40,66
TiO ₂	0,74	0,57	0,75	1,01	0,81	1,10	0,92
Al ₂ O ₃	12,40	13,67	13,20	13,15	13,25	12,95	13,28
FeO*	10,04	9,72	10,69	13,28	10,13	10,44	10,07
MnO	0,20	0,41	0,18	0,24	0,15	0,67	0,76
MgO	18,32	15,23	16,96	15,66	18,72	15,96	16,18
CaO	0,04	0,00	0,01	0,00	0,02	0,02	0,02
Na ₂ O	0,07	0,08	0,14	0,07	0,13	0,14	0,20
K ₂ O	10,10	10,17	10,04	9,97	9,93	10,00	9,97
F	4,77	6,30	4,72	4,20	2,55	4,93	4,97
Cl	0,01	0,01	0,05	0,01	0,00	0,02	0,09
Cr ₂ O ₃	0,15	0,05	0,18	0,14	0,25	0,14	0,06
NiO	0,08	0,06	0,10	0,03	0,07	0,09	0,07
Li ₂ O**	0,02	0,05	0,03	0,04	0,02	0,04	0,04
H ₂ O†	1,70	0,99	1,69	1,96	2,77	1,59	1,60
Subtotal	98,46	98,67	98,15	99,26	97,77	98,06	98,89
O=F,Cl	2,01	2,65	2,00	1,77	1,07	2,08	2,11
Total	96,45	96,02	96,16	97,49	96,70	95,98	96,78
Si (apuf)	6,024	6,246	5,996	5,989	5,873	6,089	6,121
Al ^{IV}	1,976	1,754	2,004	2,011	2,127	1,911	1,879
Al ^{VI}	0,236	0,680	0,364	0,338	0,227	0,414	0,478
Ti	0,084	0,065	0,086	0,115	0,092	0,126	0,104
Cr	0,018	0,005	0,022	0,016	0,030	0,017	0,008
Fe ²⁺	1,270	1,227	1,361	1,684	1,277	1,330	1,267
Mn	0,025	0,053	0,024	0,031	0,020	0,086	0,097
Mg	4,132	3,428	3,847	3,539	4,206	3,623	3,630
Ni	0,010	0,008	0,012	0,003	0,008	0,011	0,009
Li**	0,015	0,028	0,020	0,026	0,013	0,025	0,024
Ca	0,007	0,001	0,002	0,000	0,003	0,002	0,003
Na	0,021	0,023	0,041	0,019	0,038	0,041	0,057
K	1,949	1,958	1,948	1,928	1,910	1,944	1,915
OH†	1,714	0,993	1,718	1,985	2,784	1,617	1,610
F	2,282	3,006	2,271	2,012	1,215	2,377	2,368
Cl	0,004	0,002	0,012	0,003	0,001	0,006	0,022
Fe ²⁺ /(Fe ²⁺ +Mg)	0,235	0,264	0,261	0,322	0,233	0,269	0,259

Fonte: Do autor (2018). Média de, no mínimo, 3 análises em micas representativas por amostra. Para análise completa de microsonda eletrônica, incluindo desvio padrão e todos os pontos realizados, ver Anexo B. Cálculo estequiométrico com base em 22 O equivalentes. apuf = átomos por unidade de fórmula. * Ferro total apresentado como FeO. ** Li₂O calculado através da equação $Li_2O = 2,1/(0,356+MgO) - 0,088$ (Tischendorf et al., 1999). † H₂O obtido por estequiometria, assumindo OH + F + Cl = 4 apuf.

O flúor apresenta valores médios elevados, entre 2,55 e 6,30%. O teor de Li_2O para micas trioctaédricas foi estimado a partir da equação empírica de Tischendorf et al. (1999) ($\text{Li}_2\text{O} = 2,1/(0,356+\text{MgO}) - 0,088$), validada para micas com teores de MgO de 0 a 23% peso, tendo em vista que a equação classicamente utilizada de Tindle e Webb (1990) ($\text{Li}_2\text{O} = (0,287*\text{SiO}_2) - 9,552$) não é aplicável para micas trioctaédricas com MgO acima de 8,0% peso. Os teores médios de Li calculados são baixos, variando de 0,02 a 0,05% peso de Li_2O .

Através do diagrama binário “Fe+Mn+Ti- Al^{VI} octaédrico *versus* Mg-Li octaédrico”, proposto por Tischendorf et al. (2001), as micas castanhas do depósito de Paraná são classificadas como flogopitas ricas em ferro (Mg biotitas) a flogopitas (Figura 16).

Figura 16 – Diagrama de Fe+Mn+Ti- Al^{VI} octaédrico *versus* Mg-Li octaédrico para micas trioctaédricas.



Fonte: Do autor (2018). Resultado de 36 pontos analisados por EPMA. Adaptado de Tischendorf et al. (2001). Nomenclatura aprovada pelo IMA encontra-se em *itálico*.

As micas brancas e verdes pálidas encontradas, respectivamente, em amostra do xisto hospedeiro (EM11) e no dique rico em albita (EM01) também foram analisadas quimicamente por microsonda eletrônica (Tabela 3). A mica da amostra EM01 apresenta teores químicos próximos a de uma muscovita pura, com valores

médios de SiO₂, Al₂O₃ e K₂O de 45,38, 36,54 e 10,36% peso, respectivamente. Possui 0,49% peso de FeO, 0,43% peso de Na₂O, 0,18% peso de MnO e 0,15% peso de F. Os valores médios para MgO, Cr₂O₃, NiO e TiO₂ foram abaixo de 0,1% peso.

Tabela 3 – Composição química média para micas dioctaédricas do Depósito de Paraná por EPMA.

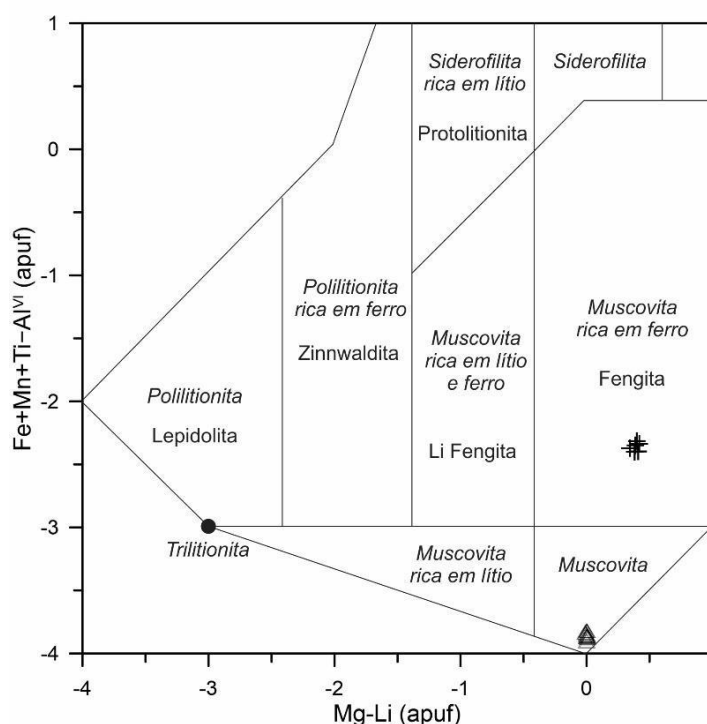
Amostra (Rocha)	EM11 (Flogopita-fengita xisto)	EM01 (Muscovita Albitito)
SiO ₂ (% peso)	46,60	45,38
TiO ₂	0,32	0,03
Al ₂ O ₃	26,26	36,54
FeO*	3,45	0,49
MnO	0,13	0,18
MgO	4,02	0,01
CaO	0,02	0,00
Na ₂ O	0,25	0,43
K ₂ O	10,49	10,36
F	2,79	0,15
Cl	0,01	0,01
Cr ₂ O ₃	0,10	0,03
NiO	0,03	0,01
Li ₂ O**	0,79	0,00
H ₂ O†	2,97	4,37
Subtotal	98,23	98,00
O=F,Cl	1,18	0,06
Total	97,05	97,94
Si (apuf)	6,497	6,123
Al ^{IV}	1,503	1,877
Al ^{VI}	2,814	3,933
Ti	0,034	0,003
Cr	0,011	0,004
Fe	0,402	0,055
Mn	0,015	0,021
Mg	0,835	0,002
Ni	0,003	0,001
Li**	0,445	0,000
Ca	0,003	0,001
Na	0,067	0,112
K	1,865	1,782
OH†	2,766	3,936
F	1,231	0,063
Cl	0,003	0,001

Fonte: Do autor (2018). Média de 6 e 9 pontos de análise em micas para amostra EM11 e EM01, respectivamente. Para análise completa de microsonda eletrônica, incluindo desvio padrão e todos os pontos realizados, ver Anexo C. Cálculo estequiométrico com base em 22 O equivalentes. apuf = átomos por unidade de fórmula. * Ferro total apresentado como FeO. ** Li₂O calculado através da equação $\text{Li}_2\text{O} = (0,31134 \cdot \text{F}) - 0,075895$ (Monier e Robert, 1986). † H₂O obtido por estequiometria, assumindo OH + F + Cl = 4 apuf.

Em contrapartida, a amostra EM11 apresenta valores semelhantes à da EM01 para concentrações de SiO_2 (46,60% peso) e K_2O (10,49% peso); no entanto, possui menor teor médio de Al_2O_3 (26,26% peso), seguido de aumento significativo na quantidade de FeO (3,45% peso) e MgO (4,02% peso). Além disso, possui maior teor de F, cerca de 2,79% peso.

Através do diagrama binário “Fe+Mn+Ti- Al^{VI} octaédrico versus Mg-Li octaédrico” (Figura 17), proposto por Tischendorf et al. (2001), as micas das amostras EM11 e EM01 são classificadas como fengita (muscovita rica em ferro) e muscovita, respectivamente.

Figura 17 – Diagrama de Fe+Mn+Ti- Al^{VI} octaédrico versus Mg-Li octaédrico para micas dioctaédricas.



Fonte: Do autor (2018). Resultado de 15 pontos analisados por EPMA. Adaptado de Tischendorf et al. (2001). Campos composicionais para micas de acordo com Tischendorf et al. (2001). + Amostra EM11. Δ Amostra EM01. Nomenclatura aprovada pelo IMA encontra-se em *itálico*.

4.1.3.2 Anfibólios

Anfibólios são inossilicatos de cadeias duplas cuja fórmula química geral é estabelecida como $A B_2 C_5 T_8 O_{22} W_2$, onde **A** = Na, K, Ca, Pb, Li ou vacâncias; **B** = Na, Ca, Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg, Li; **C** = Mg, Fe^{2+} , Mn^{2+} , Al, Fe^{3+} , Mn^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , Li, Zn, Ni^{2+} , Co^{2+} , V^{3+} , Sc, Zr; **T** = Si, Al, Ti^{4+} , Be; e **W** = (OH), F, Cl, O^{2-} (Hawthorne et al., 2012).

Uma lâmina de amostra representativa do xisto de Paraná contendo anfibólios também foi analisada quimicamente através de microsonda eletrônica (Tabela 4). O resultado das análises evidencia a existência de anfibólios cálcicos enriquecidos em magnésio. Os valores médios mais significativos são, em % peso: 57,00 de SiO₂, 19,69 de MgO, 12,75 de CaO, 6,02 de FeO, 2,13 de H₂O (calculada) e 1,03 de Al₂O₃. Os demais óxidos apresentaram concentração média abaixo de 1% peso.

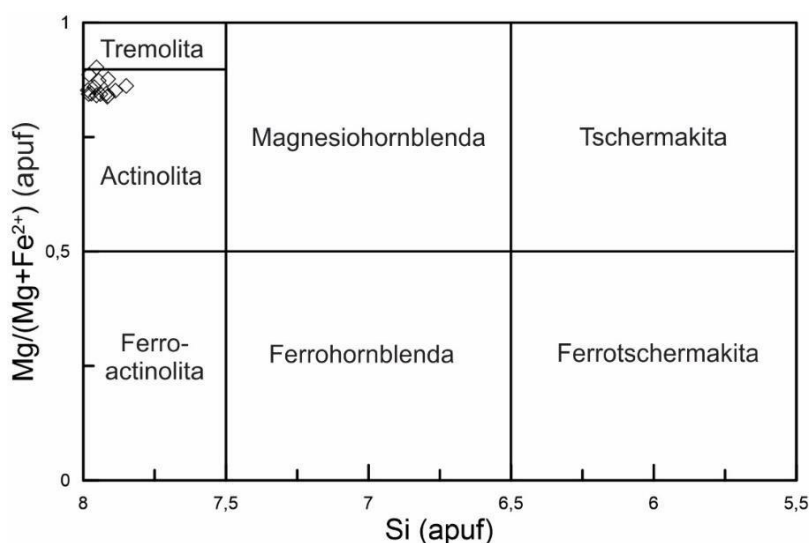
Utilizando diagrama de Leake et al. (1997) para classificação de anfibólios cálcicos, constata-se que os cristais analisados tratam-se de actinolitas ricas em magnésio, com valores de Mg/(Mg+Fe²⁺) de 0,84 a 0,90, que se encontram próximo ao limite entre os campos composicionais da actinolita e da tremolita (Figura 18).

Tabela 4 – Composição química média para anfibólios no depósito de Paraná por EPMA.

Amostra	EM88		EM88
SiO ₂ (% peso)	57,00	Si (apuf)	7,941
TiO ₂	0,05	Al ^{IV}	0,059
Al ₂ O ₃	1,03	Al ^{VI}	0,111
Cr ₂ O ₃	0,07	Ti	0,005
NiO	0,07	Cr	0,008
FeO*	6,02	Ni	0,008
Fe ₂ O ₃ *	0,46	Fe ²⁺	0,702
MnO	0,23	Fe ³⁺	0,049
MgO	19,69	Mn	0,027
CaO	12,75	Mg	4,091
Na ₂ O	0,23	Ca	1,903
K ₂ O	0,07	Na	0,062
F	0,04	K	0,013
Cl	0,00		
H ₂ O [†]	2,13	OH [†]	1,983
Subtotal	99,86	F	0,016
O=F,Cl	0,02	Cl	0,001
Total	99,84	Mg/(Mg+Fe ²⁺)	0,854

Fonte: Do autor (2018). Análise realizada através de microsonda eletrônica; média de 15 pontos de análise em anfibólios da amostra EM88. Para análise completa de microsonda eletrônica, incluindo desvio padrão e todos os pontos realizados, ver Anexo D. Cálculo estequiométrico com base em 23 O equivalentes. apuf = átomos por unidade de fórmula. * Fe²⁺/Fe³⁺ estimado assumindo soma dos cátions, exceto Ca, Na e K, igual a 13. † H₂O obtido por estequiometria, assumindo OH+F+Cl = 2 apuf.

Figura 18 – Diagrama “Mg/(Mg+Fe²⁺) versus Si” para classificação de anfíbólios cálcicos.



Fonte: Do autor (2018). Resultado de 15 pontos analisados em anfíbólios da Amostra EM88. Campos composicionais segundo Leake et al. (1997).

4.1.4 Espectroscopia de refletância

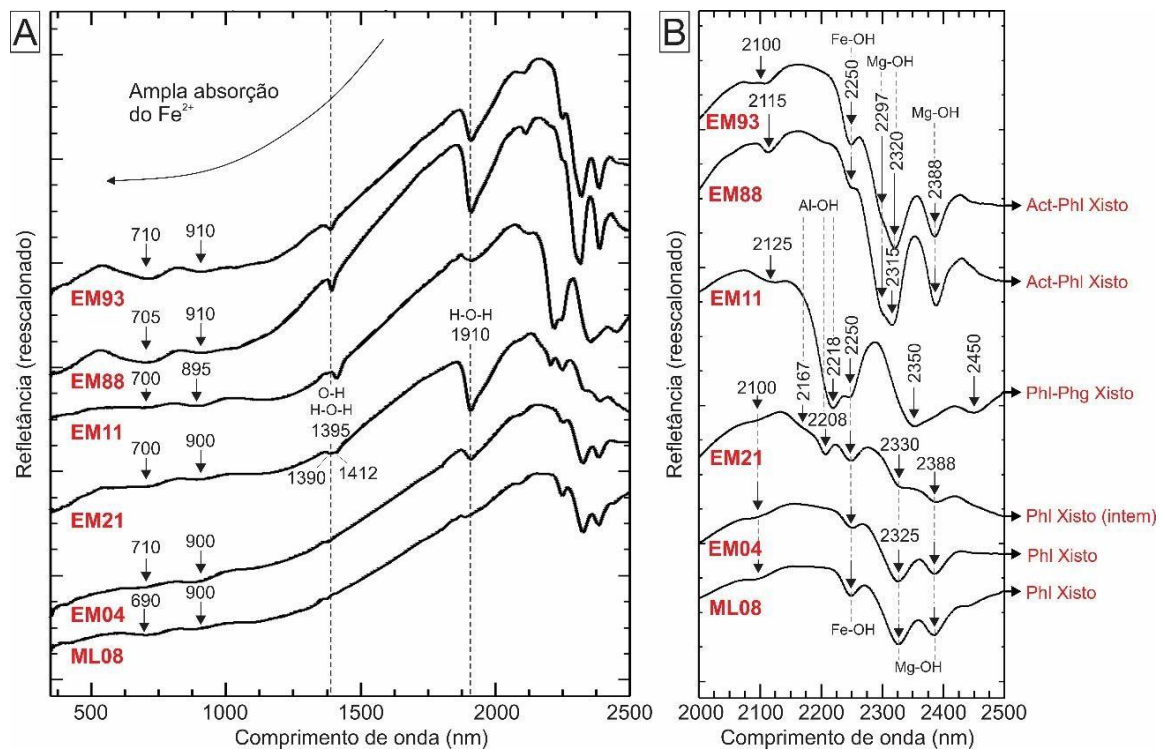
A caracterização espectroscópica das litologias do depósito foi desenvolvida em amostras representativas da região de Pitombeiras e Aroeira. A interpretação visual realizada sobre as curvas espectrais de xistos característicos da região de Pitombeiras estão apresentadas na Figura 19.

Em geral, a faixa do VNIR (400-1.200 nm) é caracterizada por feições de absorção derivadas de processos de transição eletrônica (Clark, 1999; Thompson et al., 1999) associados a elementos de transição (e.g. Fe, Cr, Ni, Co). Nessa região, os espectros dos flogopita xistos, actinolita-flogopita xistos e flogopita-fengita xistos do depósito de Paraná apresentaram ampla curva de absorção devido à presença de Fe²⁺ nas micas e anfíbólios ferro-magnesianos (Figura 19A). Feições sutis em aproximadamente 900 nm também estão relacionadas à presença de Fe²⁺, enquanto absorções próximas a 700 nm foram atribuídas à transferência de carga Fe³⁺-Fe²⁺ (cf. Dyar, 1990; Pontual et al., 2008).

A região do SWIR (1.200-2.500 nm) é caracterizada por feições de absorção relacionadas a processos de vibração molecular (e.g. H-O-H, Al-OH, Fe-OH, C-O) (Clark, 1999; Thompson et al., 1999). De forma geral, as amostras investigadas dos xistos apresentaram feição sutil em aproximadamente 1.395 nm devido à vibração molecular de OH e/ou H-O-H e uma feição assimétrica em 1.910 nm relacionada a vibração de moléculas de água (cf. Clark, 1999; Pontual et al., 2008).

A faixa que compreende 2.150 a 2.450 nm apresenta variação na forma e posição das feições de absorção, refletindo características intrínsecas às diferentes composições mineralógicas do xisto (Figura 19B). Todas as amostras exibem absorção em 2.250 nm devido a processos vibracionais da molécula de Fe-OH, relacionada à presença de flogopita e/ou actinolita. Os flogopita xistos apresentam feições de absorção de Mg-OH da flogopita em 2.330 e 2.388 nm (Clark et al., 1990; Pontual et al., 2008). Nos actinolita-flogopita xistos, a assinatura espectral da actinolita predomina na feição dupla de Mg-OH em ~2.297 e ~2.320 nm, contudo, também apresentaram absorção secundária de Mg-OH em 2.388 nm (Pontual et al., 2008). Os fengita-flogopita xistos possuem absorção profunda em ~2218 nm devido a vibração de moléculas Al-OH, além de feições em 2.350 e 2.450 nm, consideradas distintivas para membros do grupo das micas brancas (Scott e Yang, 1997; Pontual et al., 2008). Por outro lado, bandas de absorção Al-OH também podem estar presentes em flogopita xistos intemperizados, devido à possível ocorrência de argila ou sericita (ex. feições OH duplas em 1.390 e 1.412 nm e feições Al-OH duplas em 2.167 e 2.208 nm na amostra EM21, típicas da caulinita; Pontual et al., 2008).

Figura 19 – Curvas espectrais médias para xistos da região de Pitombeiras.

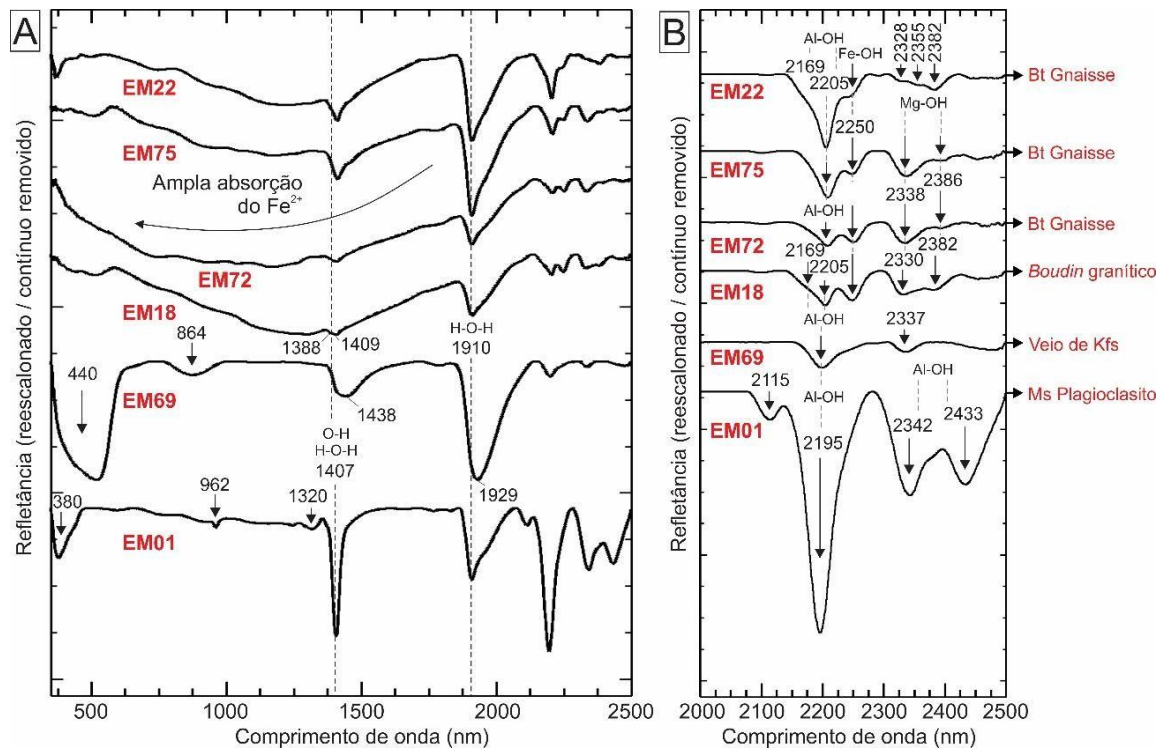


Fonte: Do autor (2018). (A) Faixa VNIR-SWIR. (B) Região de 2.000-2.500 nm (SWIR). Act = actinolita; Phl = flogopita; Phg = phengita; intem = intemperizado.

Os espectros de refletância obtidos para biotita gnaisses e algumas rochas de composição ácida, que ocorrem como diques e veios no depósito, estão mostrados na Figura 20. Para melhor visualização das feições de absorção, procedeu-se com a aplicação da técnica da remoção do contínuo (*Hull quotient*) que normaliza o espectro de refletância usando uma função matemática que define uma linha convexa que se ajusta à curva espectral. A remoção do contínuo é feita pela divisão dos valores de refletância pelo da linha do contínuo (Clark e Roush, 1984, Clark et al., 2003).

Em geral, nos biotitas gnaisses há a predominância da assinatura espectral da biotita, o que gera uma ampla curva de absorção na região do visível ao infravermelho próximo, permitindo rápida distinção dentre estas rochas e outras de composição essencialmente quartzo-feldspática (Figura 20A). Na faixa do *SWIR* (Figura 20B), apresentam absorção Fe-OH (2.250 nm) e Mg-OH (~2.330 e ~2.384) característicos de biotitas/flogopitas (Pontual et al., 2008). Adicionalmente, feições Al-OH na banda próxima a 2.200 nm são comuns devido à presença de feldspatos potássicos alterados para sericita ou argila (Pontual et al., 2008).

Figura 20 – Curvas espectrais médias para gnaisses e rochas ácidas (diques e veios).



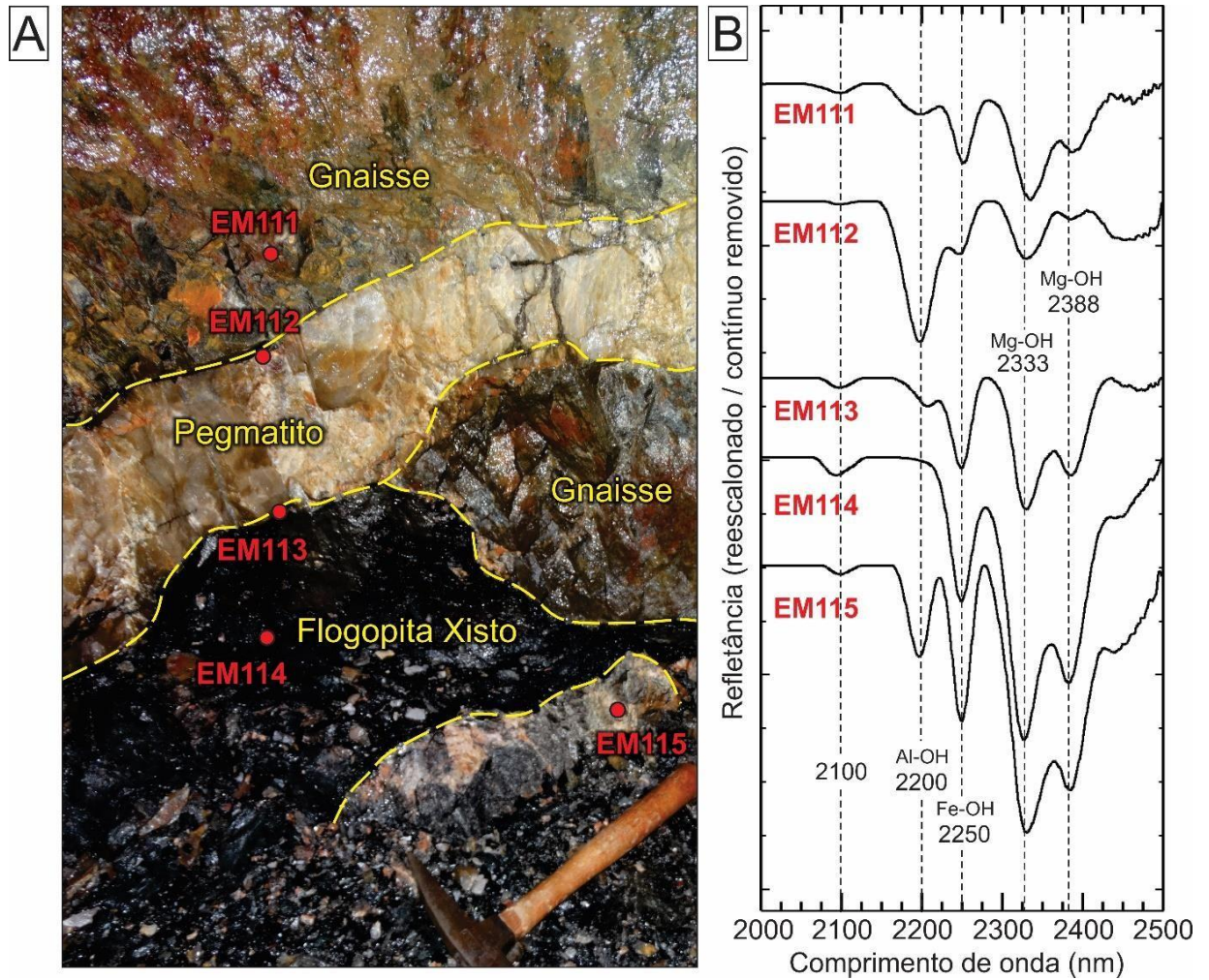
Fonte: Do autor (2018). (A) Faixa VNIR-SWIR. (B) Região de 2.000-2.500 nm (SWIR). Feições de absorção destacadas a partir da aplicação da técnica de remoção do contínuo *Hull quotient*.

A análise de refletância realizada em amostra de veio de feldspato potássico laranja, também evidencia absorção Al-OH (2.205 nm), além de feições típicas de moléculas OH e/ou H-O-H em 1.438 e 1.929 nm, possivelmente, devido a processos de alteração (sericitização). A região do *VNIR* apresenta profunda absorção em 440 nm, o que pode estar relacionado com a presença de Fe^{3+} na estrutura do cristal, conferindo a esses feldspatos cor alaranjada (cf. Faye, 1969).

Uma amostra do dique pegmatítico de composição albitica contendo muscovita (EM01) é marcada por assinatura espectral típica para muscovitas, com feição Al-OH profunda, centralizada em 2.195 nm e feições Al-OH secundárias em 2.342 e 2.433 nm (Pontual et al., 2008).

Na região de Aroeira, a análise de espectros de refletância de amostras coletadas em perfil de frente de lavra (Figura 21A) corrobora a influência das feições de absorção Al-OH, Fe-OH e Mg-OH na distinção entre as litologias presentes no depósito. A Figura 21B demonstra que, na região do *SWIR*, o biotita gnaiss milonitizado (EM111) apresenta feições de absorção relativamente profundas de Fe-OH (2.250 nm) e Mg-OH (~2.333, ~2.388 nm) e uma sutil absorção Al-OH (2.200 nm), possivelmente decorrente da alteração dos cristais de feldspato alcalino. Essa feição em 2.200 nm é muito mais profunda na amostra do pegmatito granítico em contato com o gnaiss (EM112) devido à maior concentração de feldspato alcalino alterado. Em contrapartida, a amostra do pegmatito em contato com o flogopita xisto (EM113) demonstra a influência do comportamento espectral da flogopita, que intensifica a profundidade das feições de absorção do Fe-OH e Mg-OH. Na amostra de flogopita xisto (EM114), a feição Al-OH desaparece, pois, a concentração de flogopita é muito maior do que a de feldspatos alterados. Entretanto, a porção do xisto contendo vênulas e/ou megacristais de feldspato alcalino (EM115) é caracterizada por curva espectral com absorções derivadas de vibração de moléculas de Al-OH, Fe-OH e Mg-OH bem pronunciadas.

Figura 21 – Curvas espectrais médias para perfil litológico em frente de lavra da região de Aroeira.

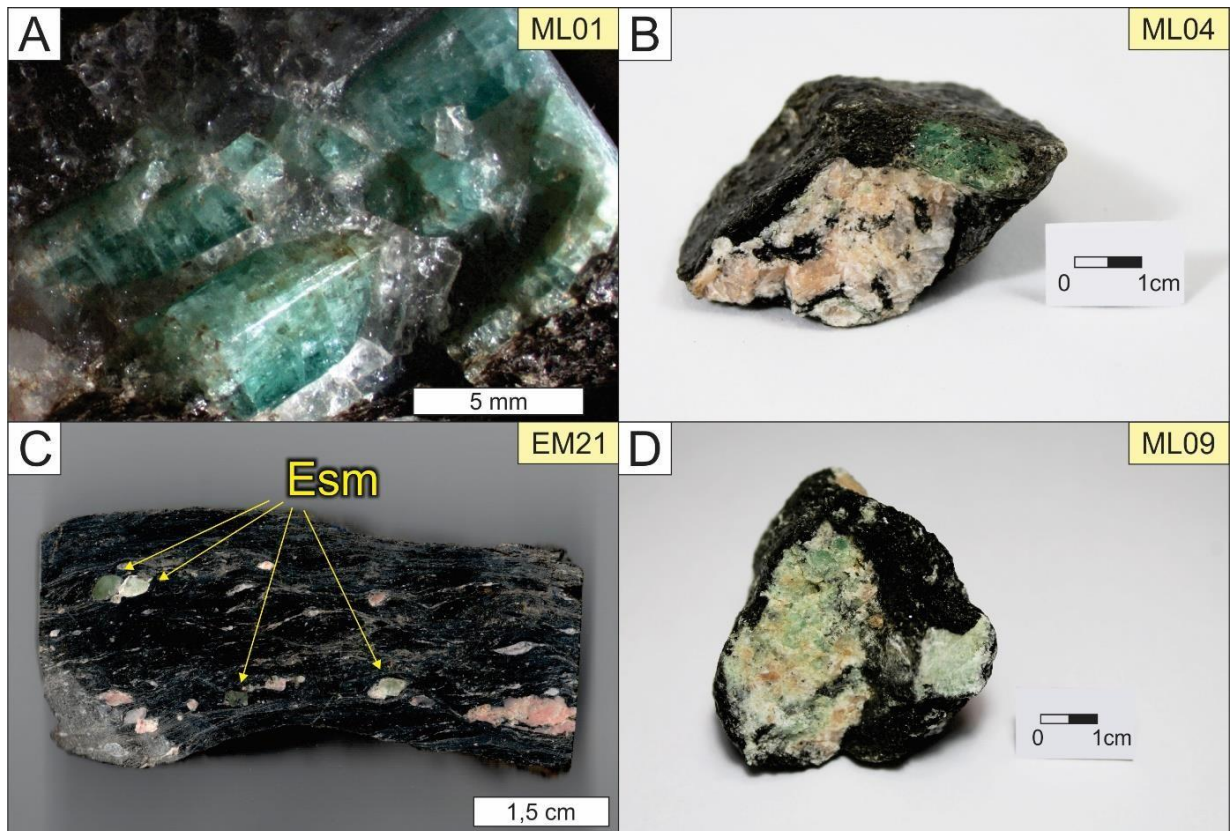


Fonte: Do autor (2018). (A) Perfil litológico. (B) Espectros de refletância na região de 2.000-2.500 nm.

5 A ESMERALDA DE PARANÁ

A esmeralda de Paraná ocorre em veios de quartzo ou veios aplíticos de composição granítica ou quartzo-feldspática, hospedados em flogopita xistos e actinolita-flogopita xistos (Figura 22A). Alguns cristais podem ser encontrados na região de contato veio-xisto (Figura 22B) ou diretamente no xisto hospedeiro na forma de porfiroclastos levemente deformados (Figura 22C). Podem ocorrer como cristais prismáticos isolados ou como aglomerados de cristais micrométricos a milimétricos (Figura 22D) em amostras intensamente deformadas pela Zona de Cisalhamento Portalegre.

Figura 22 – Detalhe dos veios de quartzo e xistos esmeraldíferos da região de Paraná.

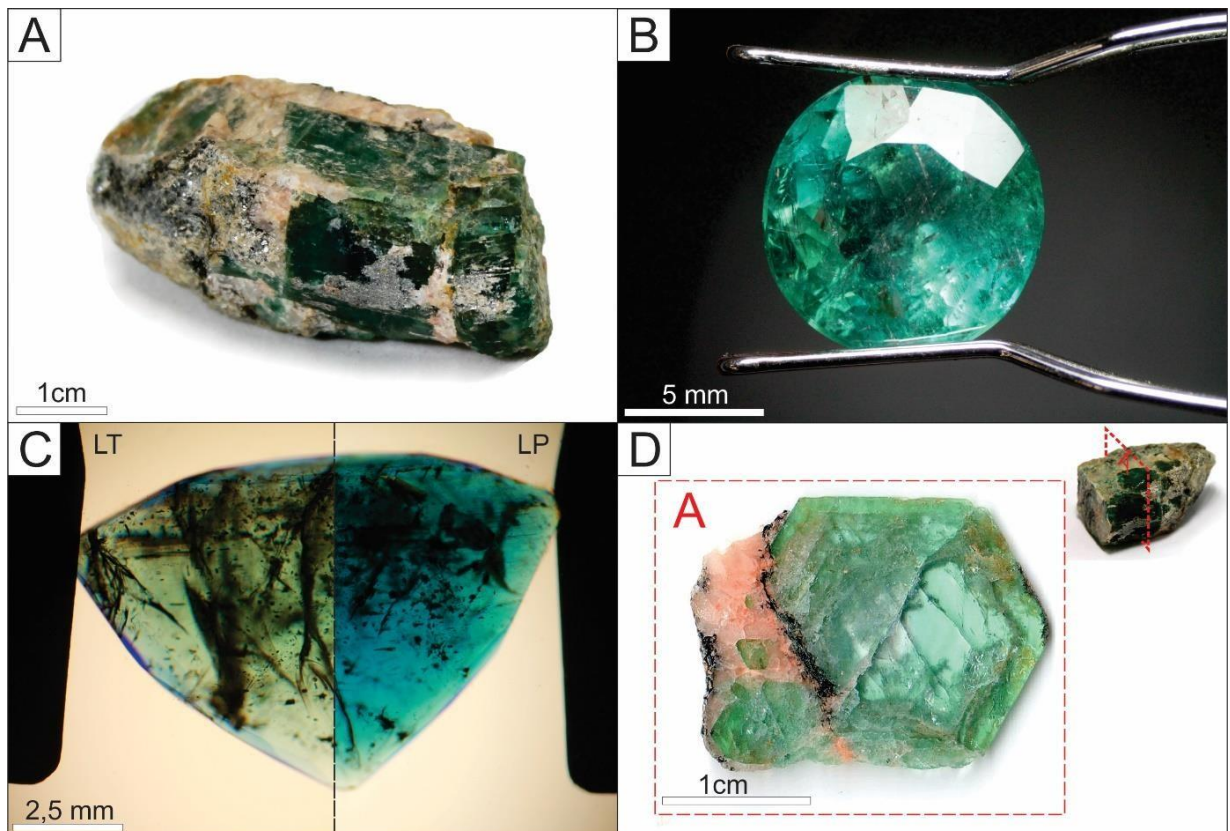


Fonte: Do autor (2018). (A) Prismas hexagonais de esmeralda em veio de quartzo no interior de flogopita xisto da região de Aroeira. (B) Cristal prismático de esmeralda no contato entre *boudin* feldspático com o flogopita xisto proveniente de Pitombeiras. (C) Cristais de esmeralda deformados ao longo da foliação do flogopita xisto da região de Pitombeiras. (D) Massa recrystalizada contendo diversos cristais micrométricos a milimétricos de esmeralda no interior de flogopita xisto de Pitombeiras.

5.1 PROPRIEDADES FÍSICAS E GEMOLÓGICAS

Os cristais de esmeralda são translúcidos a transparentes, ocorrem sob a forma de prismas hexagonais com terminação basal irregular (Figura 23A). Apresentam cor verde a verde azulada, de saturação intensa a baixa (Figura 23B). Os cristais de cor e saturação mais intensas mostram dicroísmo expressivo, de verde azulado a verde amarelado (Figura 23C). Zoneamento de cor concêntrico ao eixo c foi observado e evidenciado em seções paralelas aos planos basais na amostra ML05, exibindo variação rítmica entres tons de verde mais e menos intensos (Figura 23D).

Figura 23 – Aspectos visuais da esmeralda de Paraná.



Fonte: Do autor (2018). (A) Prisma de esmeralda bruta (ML05) em matriz quartzo-feldspática, proveniente da região de Pitombeiras. (B) Esmeralda transparente lapidada (ML06), proveniente do depósito de Aroeira, observada sob iluminação de campo escuro (ICE). (C). Dicroísmo em esmeralda lapidada (ML06) sob luz transmitida (LT) e luz polarizada (LP) em microscópio horizontal de imersão. (D) Corte perpendicular ao eixo cristalográfico c em prisma de esmeralda (ML05), evidenciando zonação concêntrica e presença de feldspato alcalino e flogopita em fraturas.

Foram medidos, em três amostras lapidadas e em duas seções bipolidas, os índices de refração ordinário e extraordinário, que apresentaram os seguintes valores,

respectivamente: $n_o = 1,590$ e $n_e = 1,580-1,583$, resultando em uma birrefringência de 0,007-0,010 (Tabela 5).

Tabela 5 – Índices de refração para amostras de esmeralda lapidadas e bipolidas.

Amostra	n_o	n_e	Δn
ML02 (gema)	1,590	1,583	0,007
ML03 (gema)	1,590	1,580	0,010
ML06 (gema)	1,590	1,580	0,010
ML05 (seção bipolida)	1,590	1,580	0,010
ML07 (seção bipolida)	1,590	1,581	0,009

Fonte: Do autor (2018).

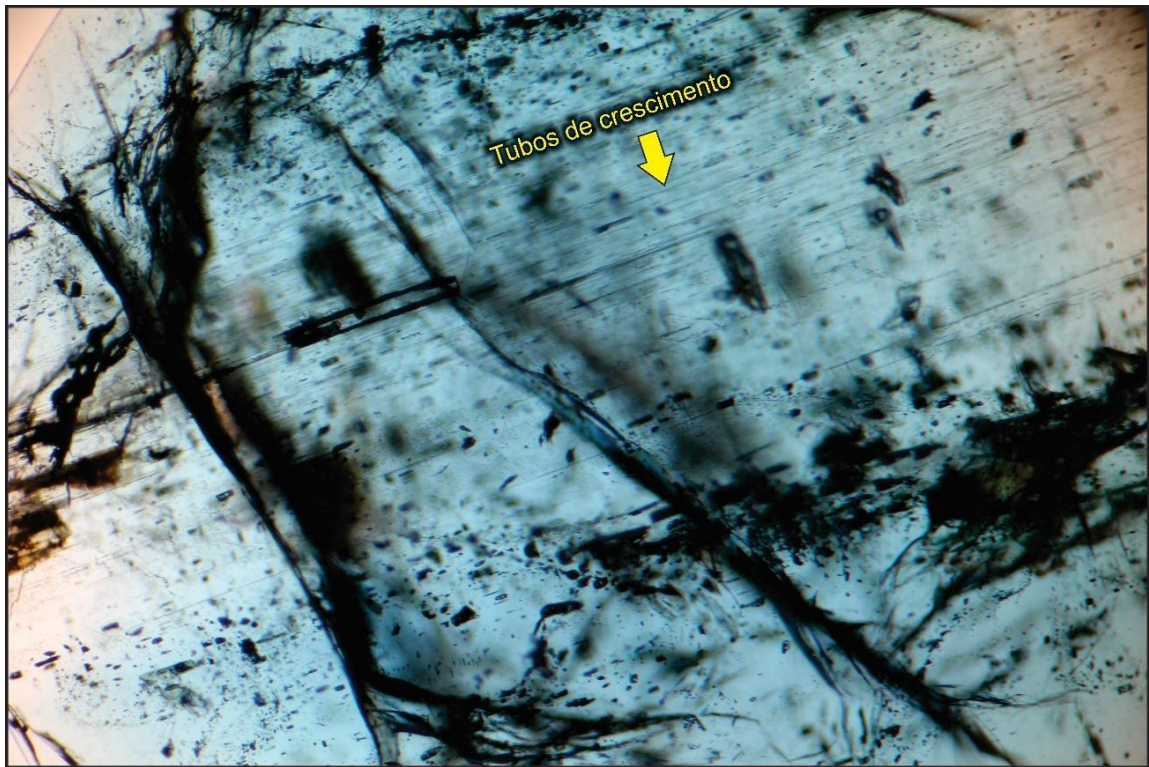
A densidade relativa, medida na amostra ML06 e em fragmentos da ML05, é de 2,74 g/cm³. Demais amostras não foram utilizadas devido à presença de quartzo e/ou flogopita nas faces do cristal, o que levaria certamente a uma alteração dos valores de densidade.

As esmeraldas de Paraná são inertes à radiação ultravioleta de ondas curtas e longas, e não apresentam reação ao serem observadas sob filtro *Chelsea*.

5.1.1 Padrão de Inclusões

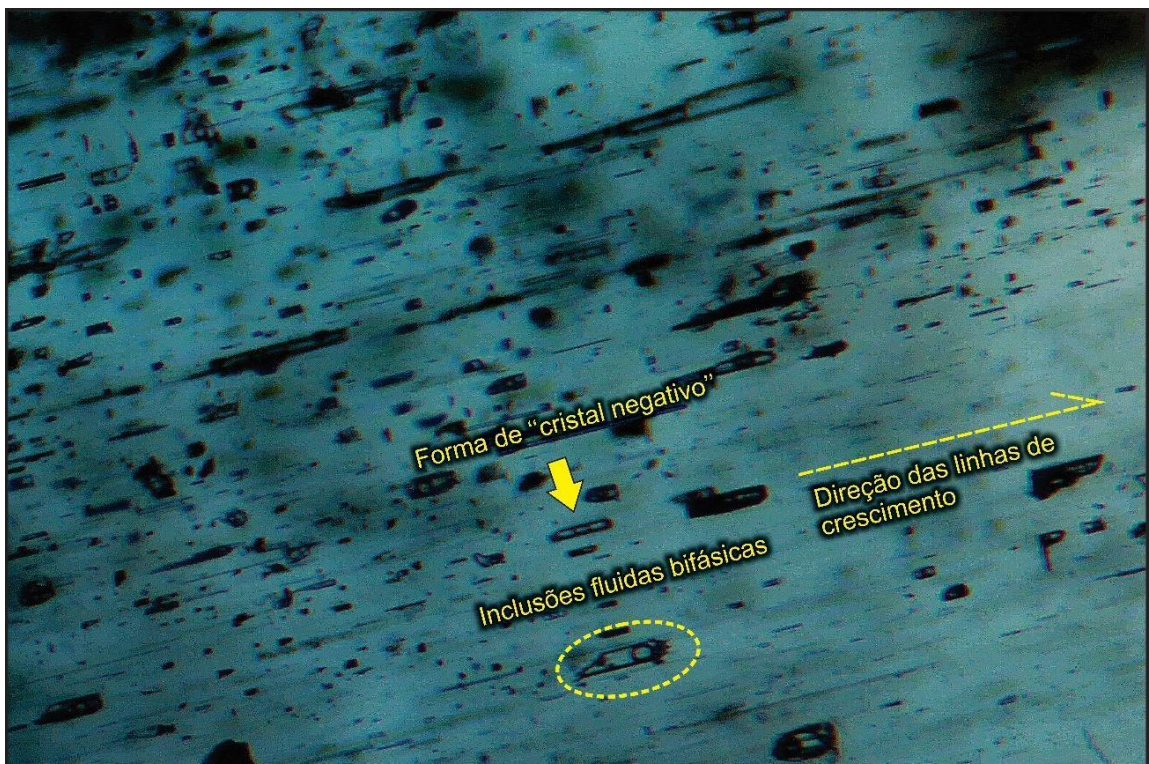
O grupo de inclusões dominantes nas esmeraldas de Paraná é o das inclusões fluidas bifásicas do tipo líquido-gás (l-g) e monofásicas do tipo líquido (l). Essas inclusões podem ser primárias (tipo P) quando contemporâneas ao crescimento do cristal hospedeiro, geralmente apresentando uma direção preferencial que corresponde a uma orientação cristalográfica da esmeralda (possivelmente, o eixo cristalográfico c). Diversas cavidades contendo inclusões bifásicas e monofásicas foram observadas paralelas a finos tubos de crescimento (Figura 24). Essas cavidades apresentam-se de forma irregular ou retangulares, geralmente retângulos alongados de terminação reta ou cuneiforme, ou sob forma de cristais negativos - cavidades com aspecto de cristais com contorno imperfeito (Figura 25).

Figura 24 – Finos tubos de crescimento orientados paralelos às cavidades contendo inclusões fluidas.



Fonte: Do autor (2018). Amostra ML06. Aumento 25x (LP).

Figura 25 – Inclusões fluidas bifásicas paralelas as linhas de crescimento do cristal.



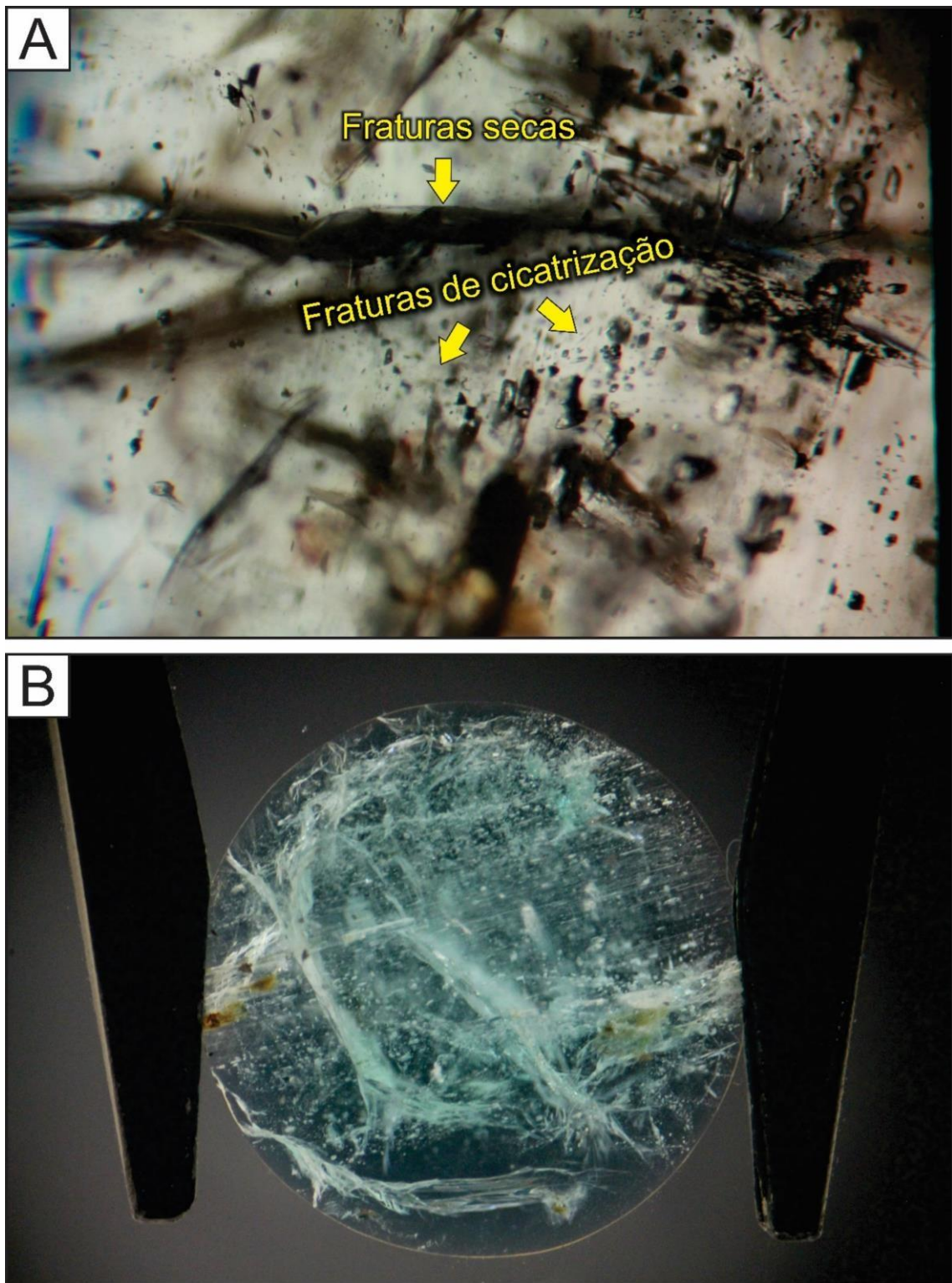
Fonte: Do autor (2018). Amostra ML06. Destaque para a forma retangular alongada com terminações cuneiformes das inclusões fluidas bifásicas, contendo líquido e bolha de gás (tipo I-g). Aumento 50x (LP).

Inclusões fluidas bifásicas do tipo l-g também podem ser observadas ao longo de fraturas de cicatrização¹. Essas inclusões são consideradas pseudo-secundárias (tipo PS) por se alojarem em fissuras formadas tardiamente, mas ainda durante o crescimento do cristal. As inclusões observadas neste contexto apresentam formas irregulares ou de retângulos curtos (Figura 26A). Caracteristicamente, a presença de inúmeras fraturas de cicatrização e fraturas vazias (ou preenchidas por gás) confere um aspecto de *Jardin* a esses cristais de esmeralda (Figura 26B).

Poucas inclusões minerais são observadas. Pode-se destacar a presença de placas de mica de cor castanho-amarronzada ou esverdeada, de forma hexagonal subidiomórfica a idiomórfica. Essas micas ocorrem paralelas à orientação dos tubos e linhas de crescimento, sendo, portanto, consideradas inclusões sólidas singenéticas (Figura 27). Uma rápida avaliação da baixa quantidade de inclusões sólidas presentes na esmeralda de Paraná pode ser realizada ao comparar com a alta concentração de inclusões minerais visualizadas em cristal de quartzo paragenético (Figura 28).

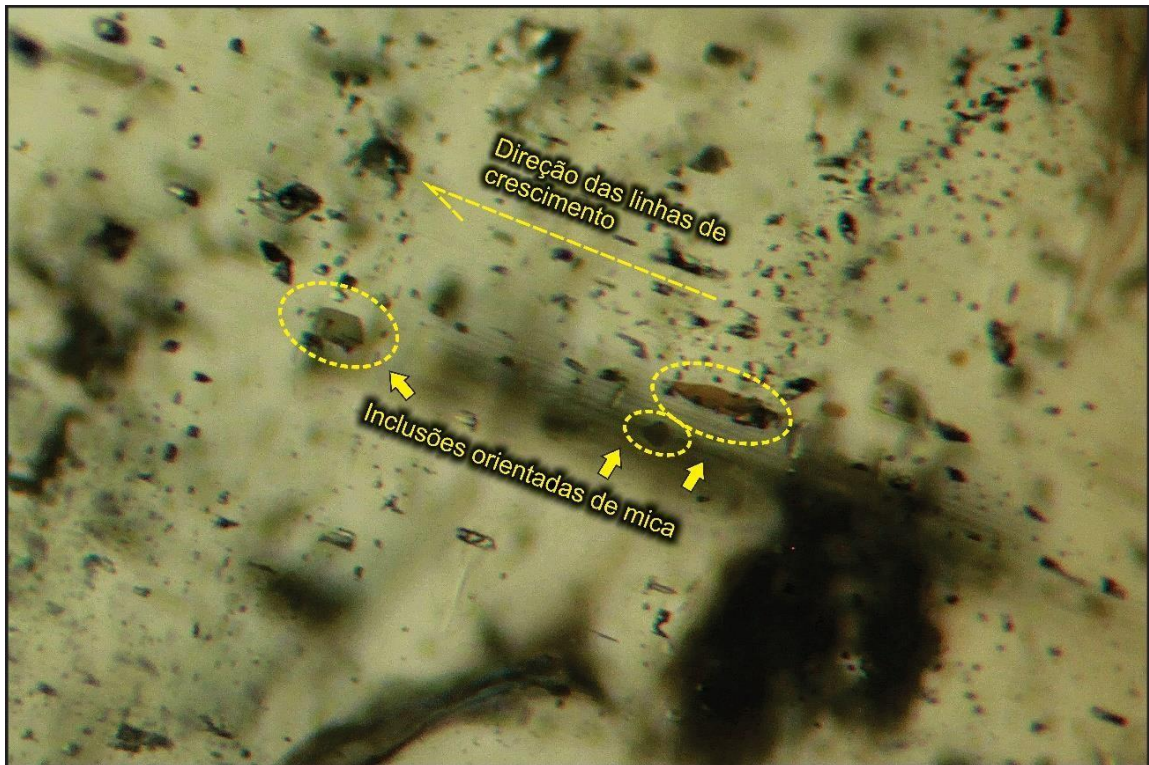
¹ Fraturas de cicatrização ocorrem sob forma de filmes planos de líquido ou de retalhos de líquido. A cicatrização ocorrerá somente na presença de um líquido no qual o cristal hospedeiro é solúvel, possibilitando dissolução e recristalização do material ao longo do plano da fratura. Schwarz (1987).

Figura 26 – Padrão das fraturas de cicatrização e fraturas vazias.



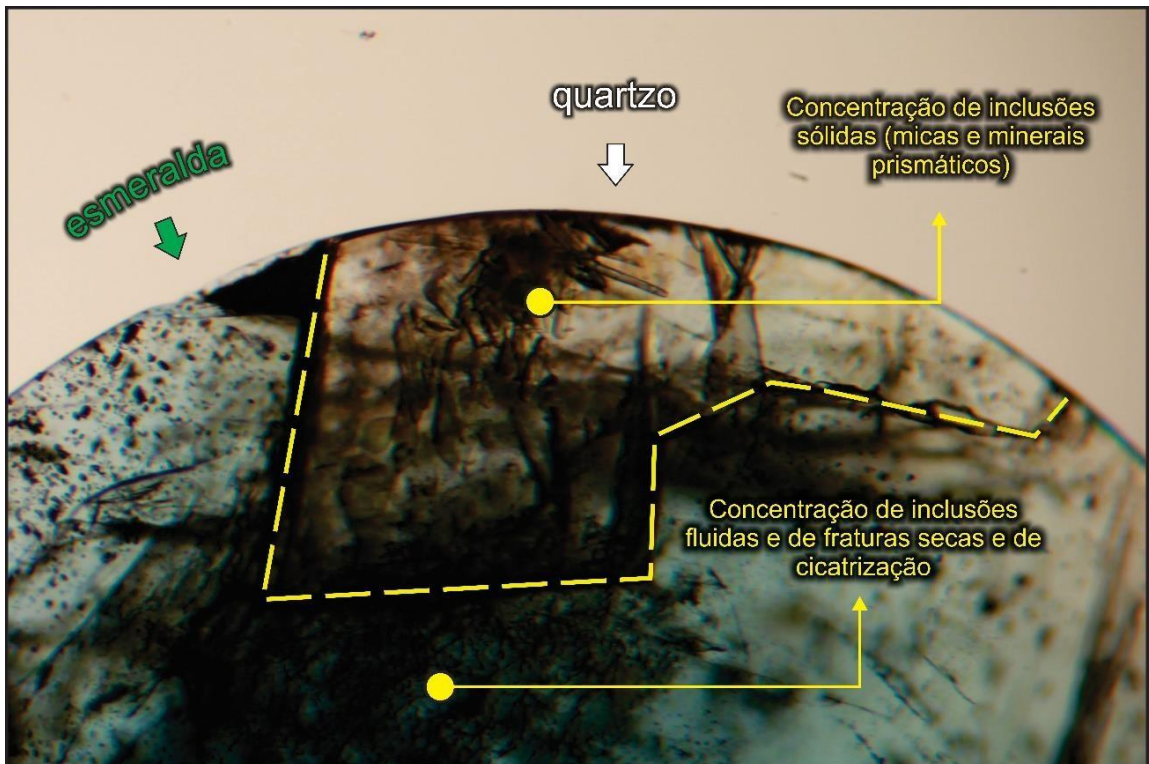
Fonte: Do autor (2018). Amostra ML06. (A) Fraturas de cicatrização contendo inclusões fluidas bifásicas do tipo I-g e monofásicas do tipo I. Aumento 50x (LT). (B) Aspecto *Jardin* gerado pelo padrão de inclusões e fraturas. Aumento 12,5x (ICE).

Figura 27 – Inclusões orientadas de mica em esmeralda de Paraná.



Fonte: Do autor (2018). Amostra ML06. Lamelas de mica subidiomórficas orientadas paralelamente às linhas de crescimento. Aumento 50x (LP).

Figura 28 – Padrão de inclusões em esmeralda e quartzo do depósito de Paraná.

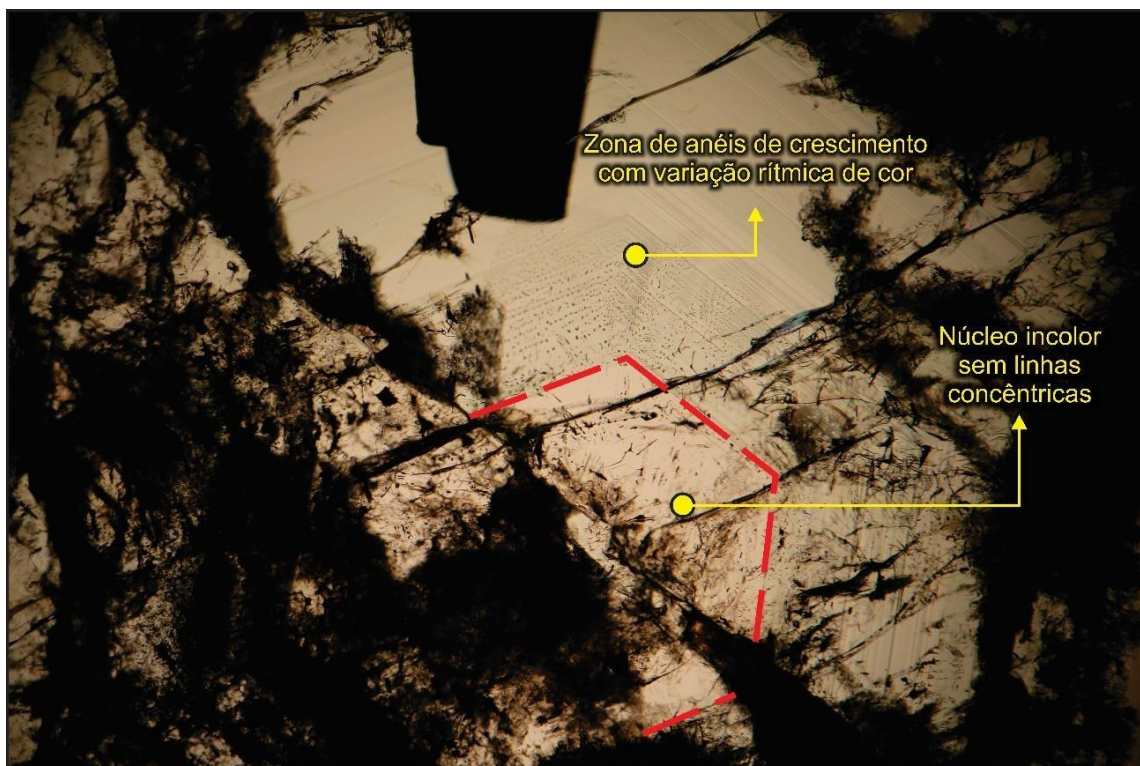


Fonte: Do autor (2018). Amostra ML03. Aglomerado de inclusões minerais em quartzo. É possível observar lamelas de mica e cristais prismáticos alongados não identificados. Aumento 50x (LP).

Zoneamento de cor é observado de forma rítmica e concêntrica em seção bipolarizada cortada perpendicular ao eixo *c* do cristal (ML05). As zonas concêntricas de cores se destacam através de anéis hexagonais de crescimento com diferentes tonalidades de verde (Figura 29). Adicionalmente, zonas de concentração de inclusões fluidas bifásicas são observadas paralelas a esses anéis de crescimento. Essas inclusões estão dispostas ao longo das estrias de cores e concentradas em uma zona intermediária, imediatamente externa à zona central (núcleo) (Figura 30). Schwarz (1987) sugere que este tipo de zoneamento de inclusões indica uma mudança abrupta nas condições físico-químicas do ambiente durante o crescimento do cristal, além disso, a presença de anéis concêntricos de diferentes tonalidades sugere um crescimento interrompido seguido de mudanças periódica da concentração e composição do material nutritivo, o que leva a alteração da natureza química do líquido-mãe, bem como possíveis mudanças nas proporções dos agentes de coloração.

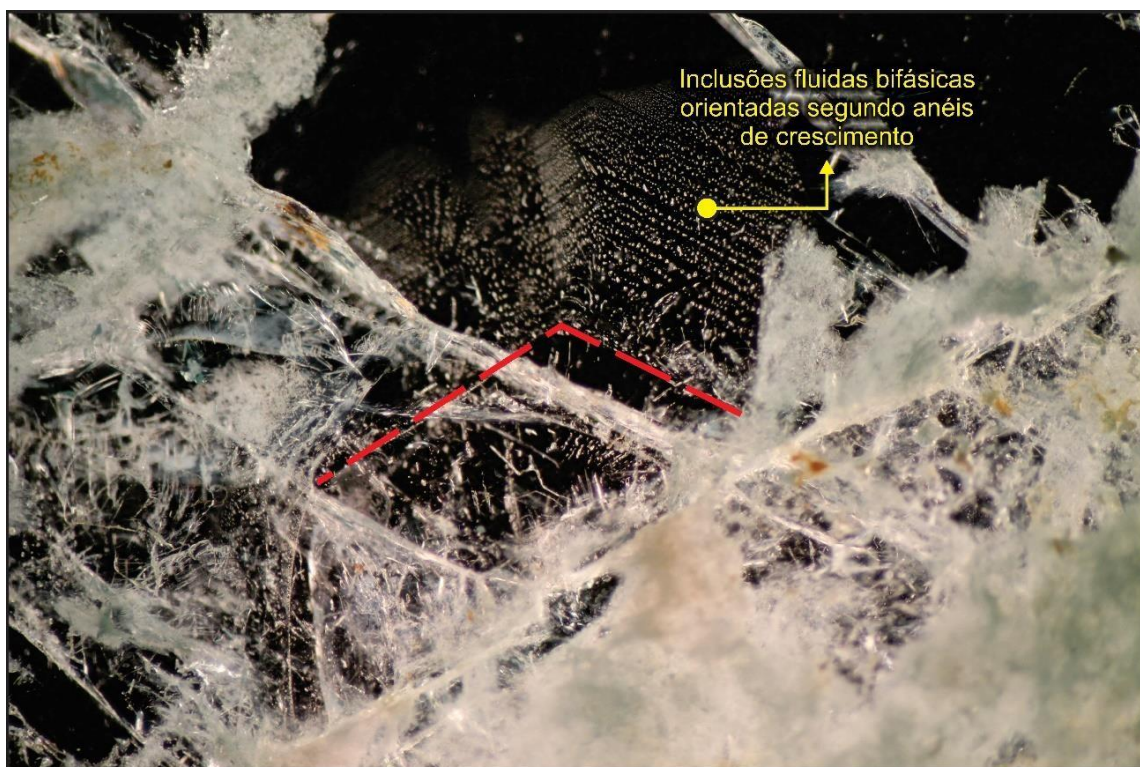
Zonas de concentração de inclusões também são observadas em seções delgadas de cristais de esmeralda através de microscopia eletrônica de varredura. Especificamente, a amostra ML01B-C1B apresenta seção basal de esmeralda com inclusões de quartzo, feldspato potássico e plagioclásio sericitizado (Figura 31), identificados através de análise qualitativa por *EDS* (Figura 32). Esse padrão de orientação, em forma hexagonal, delimita uma zona de núcleo e uma zona externa, indicando, ao menos, dois estágios de crescimento do cristal.

Figura 29 – Aspectos do zoneamento rítmico concêntrico de cor.



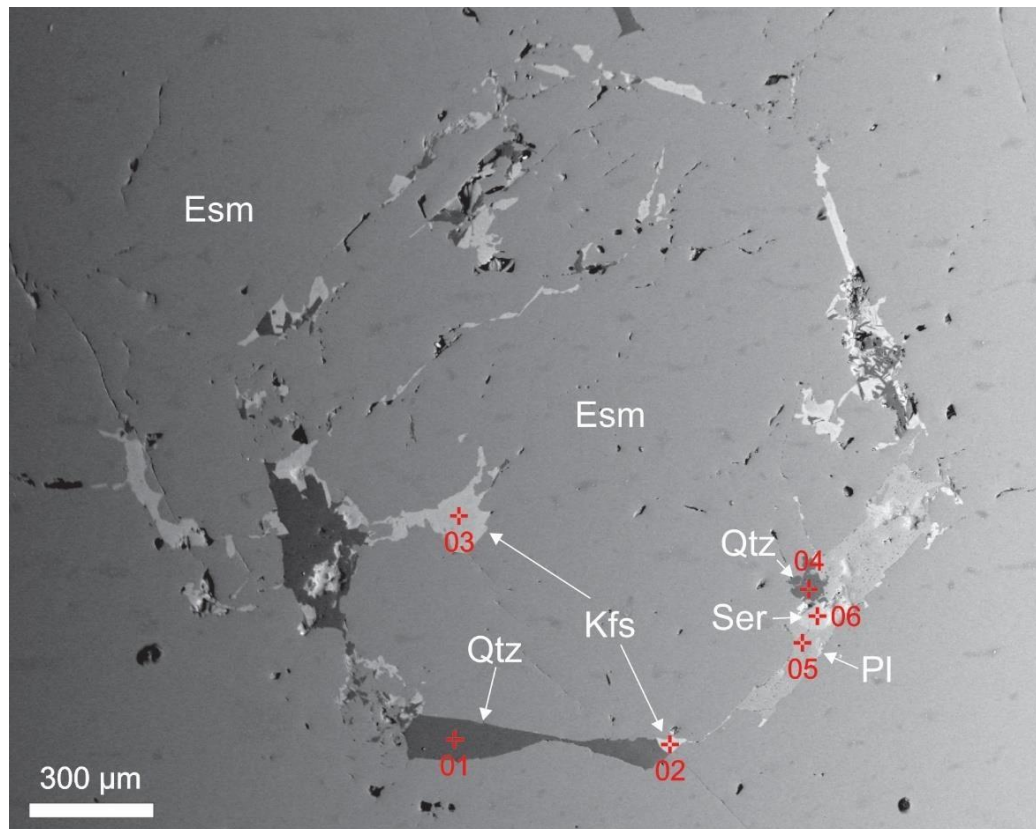
Fonte: Do autor (2018). Amostra ML05. A linha tracejada vermelha separa a zona central dos demais anéis de crescimento evidenciados pelas linhas concêntricas de cores. Aumento 16x (LP).

Figura 30 – Detalhe das inclusões fluidas ao longo dos anéis de crescimento.



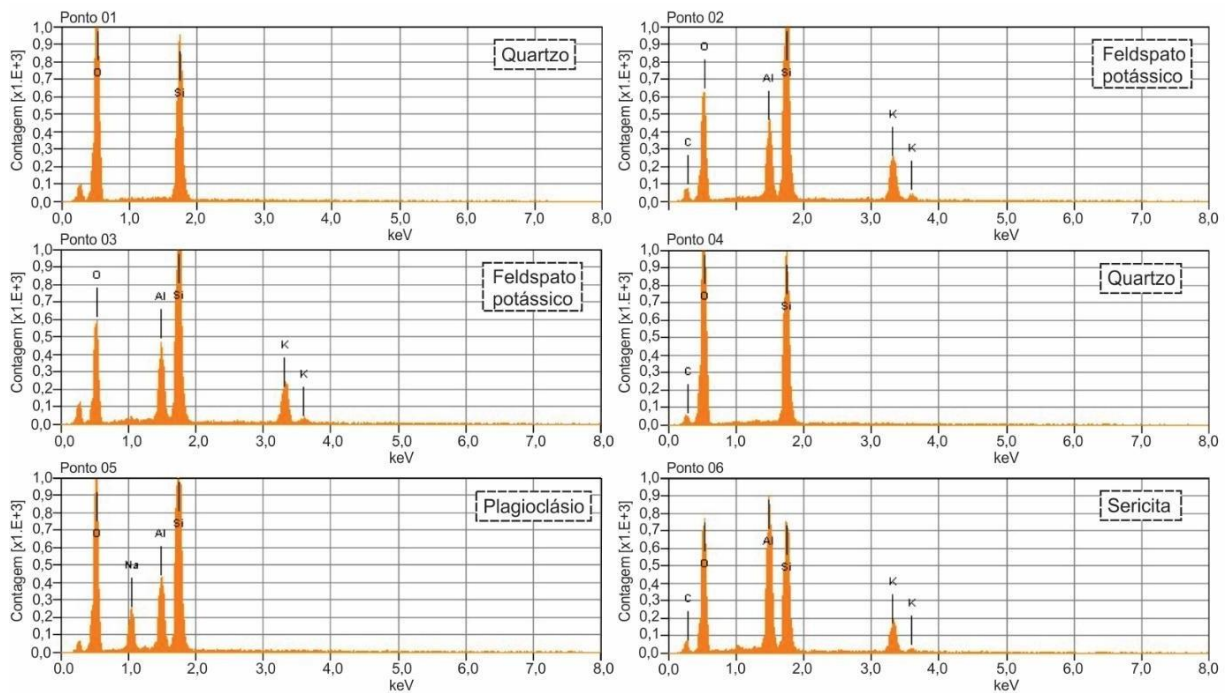
Fonte: Do autor (2018). Amostra ML05. Concentração de inclusões fluidas bifásicas paralelas aos anéis de crescimento na zona externa imediatamente após o núcleo. Aumento 16x (ICE).

Figura 31 – Inclusões minerais em cristal de esmeralda.



Fonte: Do autor (2018). Amostra ML01B. Imagem de composição (COMPO) gerada através de elétrons retroespalhados, e indicação de 6 pontos de análise realizados por EDS. Aumento de 40x. Esm: esmeralda; Qtz: quartzo; Kfs: feldspato potássico; Pl: plagioclásio; Ser: sericita.

Figura 32 – Análise qualitativa por EDS das inclusões minerais em esmeralda.



Fonte: Do autor (2018). Seis pontos realizados na amostra ML01B-C1B. O pico de C aparece em todos os gráficos devido ao recobrimento de carbono realizado antes da análise.

5.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Dados de microsonda eletrônica estão mostrados na Tabela 6. As esmeraldas de Paraná apresentam concentrações moderadas de Fe (média de 0,94% peso de FeO) e relativamente baixas de Cr (média de 0,08% peso de Cr₂O₃) e V (média de 0,02% peso de V₂O₃). As concentrações médias desses três elementos cromóforos em percentagem em peso de óxido podem ser de 1,4x a 2,6x maiores nas amostras que apresentam cor verde azulada mais intensa (e.g. ML05). A taxa de FeO/(Cr₂O₃+V₂O₃) varia de 5,0 a 21,6.

As esmeraldas contêm teor moderado de Mg, com média de 1,15% peso de MgO e larga variação, indo de 0,40% peso a 2,72% peso. Também possuem um relevante conteúdo de Na (média de 1,00% peso de Na₂O) e, conseqüentemente, de H₂O (2,15% em média) calculada através da equação empírica de Marshall et al. (2016), que estabeleceram a seguinte relação: $H_2O = 0,5401 \ln Na_2O + 2,1867$. O teor de Cs também se destaca, apresentando, em média, 0,16% peso de Cs₂O.

Adicionalmente, traços de Li, B, Mn, Ge, Rb, K, Ca, Sc, Ti e Ga foram detectados por LA-ICP-MS em todas as amostras. A análise completa dos elementos menores e traços por LA-ICP-MS é apresentada na Tabela 7. Dentre esses elementos, Mn, Ti, Ga, Ge e B estão presentes em baixíssimos teores, com concentrações médias menores do que 50 ppm. Especificamente, Ge e B apresentam teores médios abaixo de 5 ppm, enquanto P encontra-se abaixo do limite de detecção de 2,5 ppm.

Os valores calculados de átomos por unidade de fórmula na Tabela 6 evidenciam deficiência de Al³⁺ no sítio estrutural Y de coordenação octaédrica, com valores médios de apuf variando de 1,460 a 1,855. Essa deficiência no sítio-Y é compensada pela acomodação dos elementos Fe, Mn, Mg, Cr, V, Ni e Ti. A Figura 33 mostra a relação entre o conteúdo de Al *versus* a soma dos outros cátions do sítio estrutural Y, exibindo uma forte correlação linear negativa, com coeficiente de correlação de Pearson (r) igual a -0,989. Por outro lado, a substituição do Al³⁺ por cátions bivalentes (e.g. Fe²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺ e Ni²⁺) no sítio-Y deve estar associada à substituição de vacâncias nos canais estruturais por cátions monovalentes (e.g. Na⁺, K⁺, Cs⁺) para obtenção do balanceamento de cargas. Como esperado, as esmeraldas de Paraná apresentam uma forte correlação linear positiva entre a soma de cátions bivalentes do sítio-Y *versus* a soma de cátions monovalentes dos canais estruturais, com coeficiente de correlação de Pearson (r) igual a 0,982 (Figura 34).

Tabela 6 – Composição química média das amostras de esmeralda de Paraná por EPMA.

Amostra	EM82C3	ML01AC1	ML01AC2	ML01AC3A	ML01AC3B	ML01AC5	ML01BC1B	ML01BC2
SiO ₂ (% peso)	65,03	63,91	64,84	64,49	64,57	64,32	65,85	66,05
TiO ₂	0,03	0,00	0,00	0,02	0,01	0,09	0,04	0,02
Al ₂ O ₃	14,70	15,44	16,10	15,91	15,25	15,36	15,80	15,98
FeO*	1,57	0,86	0,73	0,70	0,89	0,91	0,86	0,82
MnO	0,02	0,01	0,03	0,04	0,03	0,01	0,02	0,03
MgO	1,50	1,23	0,96	0,84	1,27	1,20	1,26	1,08
Cr ₂ O ₃	0,06	0,09	0,05	0,06	0,14	0,10	0,12	0,10
V ₂ O ₃	0,02	0,03	0,02	0,01	0,04	0,02	0,02	0,01
NiO	0,02	0,00	0,01	0,03	0,02	0,02	0,01	0,02
CaO	0,01	0,03	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02
Na ₂ O	1,35	1,05	0,81	0,73	1,04	1,03	1,11	1,08
K ₂ O	0,04	0,03	0,03	0,08	0,06	0,05	0,03	0,04
Cs ₂ O	0,12	0,10	0,08	0,07	0,16	0,14	0,12	0,12
Cl	0,02	0,02	0,00	0,04	0,01	0,01	0,01	0,01
BeO**	13,41	13,23	13,41	13,31	13,33	13,30	13,62	13,65
H ₂ O [†]	2,35	2,20	2,07	2,01	2,21	2,19	2,24	2,22
Total	100,23	98,22	99,15	98,36	99,02	98,76	101,13	101,25
Si (apuf)	6,055	6,033	6,036	6,049	6,051	6,041	6,037	6,042
Al	1,612	1,718	1,767	1,760	1,684	1,700	1,707	1,723
Fe ²⁺	0,122	0,068	0,057	0,055	0,070	0,071	0,066	0,063
Mn	0,001	0,001	0,002	0,003	0,002	0,001	0,002	0,002
Mg	0,208	0,173	0,133	0,117	0,177	0,168	0,172	0,147
Cr	0,004	0,006	0,003	0,004	0,010	0,008	0,009	0,007
V	0,001	0,002	0,001	0,001	0,003	0,001	0,001	0,001
Ni	0,002	0,000	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,002
Ti	0,002	0,000	0,000	0,002	0,001	0,006	0,003	0,001
<i>Sítio-Y total</i>	<i>1,952</i>	<i>1,969</i>	<i>1,965</i>	<i>1,943</i>	<i>1,948</i>	<i>1,957</i>	<i>1,960</i>	<i>1,946</i>
Ca	0,001	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001	0,002	0,002
Na	0,243	0,191	0,145	0,132	0,188	0,187	0,197	0,191
K	0,005	0,004	0,003	0,010	0,007	0,007	0,004	0,005
Cs	0,005	0,004	0,003	0,003	0,006	0,006	0,005	0,005
<i>R total</i>	<i>0,254</i>	<i>0,202</i>	<i>0,153</i>	<i>0,147</i>	<i>0,203</i>	<i>0,200</i>	<i>0,208</i>	<i>0,202</i>
Be	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000

(continua na próxima página)

Tabela 6 (continuação)

Amostra	ML01BC3A	ML04	ML05	ML07	ML08C1A	ML09AC1	ML09AC2A
SiO ₂ (% peso)	65,82	65,06	63,28	65,01	63,62	64,93	65,48
TiO ₂	0,05	0,05	0,07	0,07	0,05	0,03	0,12
Al ₂ O ₃	15,36	16,95	13,92	16,55	13,03	16,29	17,10
FeO*	0,97	0,50	1,94	0,70	1,41	0,75	0,43
MnO	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03	0,01	0,01
MgO	1,46	0,43	1,70	0,62	2,72	0,62	0,40
Cr ₂ O ₃	0,10	0,08	0,11	0,04	0,06	0,05	0,07
V ₂ O ₃	0,01	0,02	0,04	0,02	0,01	0,02	0,00
NiO	0,00	0,01	0,02	0,02	0,03	0,02	0,00
CaO	0,02	0,01	0,01	0,01	0,09	0,01	0,01
Na ₂ O	1,29	0,51	0,66	0,66	1,81	0,65	0,50
K ₂ O	0,05	0,04	0,13	0,03	0,18	0,03	0,02
Cs ₂ O	0,11	0,16	0,44	0,27	0,24	0,15	0,18
Cl	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00
BeO**	13,60	13,48	13,08	13,47	13,13	13,41	13,57
H ₂ O†	2,32	1,82	2,34	1,96	2,51	1,95	1,81
Total	101,20	99,15	98,42	99,46	98,90	98,95	99,71
Si (apuf)	6,045	6,027	6,043	6,029	6,051	6,047	6,027
Al	1,662	1,850	1,567	1,809	1,460	1,788	1,855
Fe ²⁺	0,075	0,038	0,155	0,054	0,112	0,059	0,033
Mn	0,002	0,002	0,001	0,002	0,002	0,001	0,001
Mg	0,200	0,059	0,242	0,086	0,386	0,086	0,055
Cr	0,007	0,006	0,008	0,003	0,004	0,004	0,005
V	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,000
Ni	0,000	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,000
Ti	0,003	0,004	0,003	0,005	0,003	0,002	0,008
Sítio-Y total	1,950	1,962	1,980	1,963	1,971	1,942	1,958
Ca	0,002	0,001	0,003	0,001	0,009	0,001	0,001
Na	0,230	0,091	0,247	0,118	0,333	0,118	0,089
K	0,005	0,004	0,016	0,004	0,021	0,004	0,002
Cs	0,004	0,006	0,018	0,011	0,010	0,006	0,007
R total	0,242	0,102	0,284	0,133	0,373	0,129	0,100
Be	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000

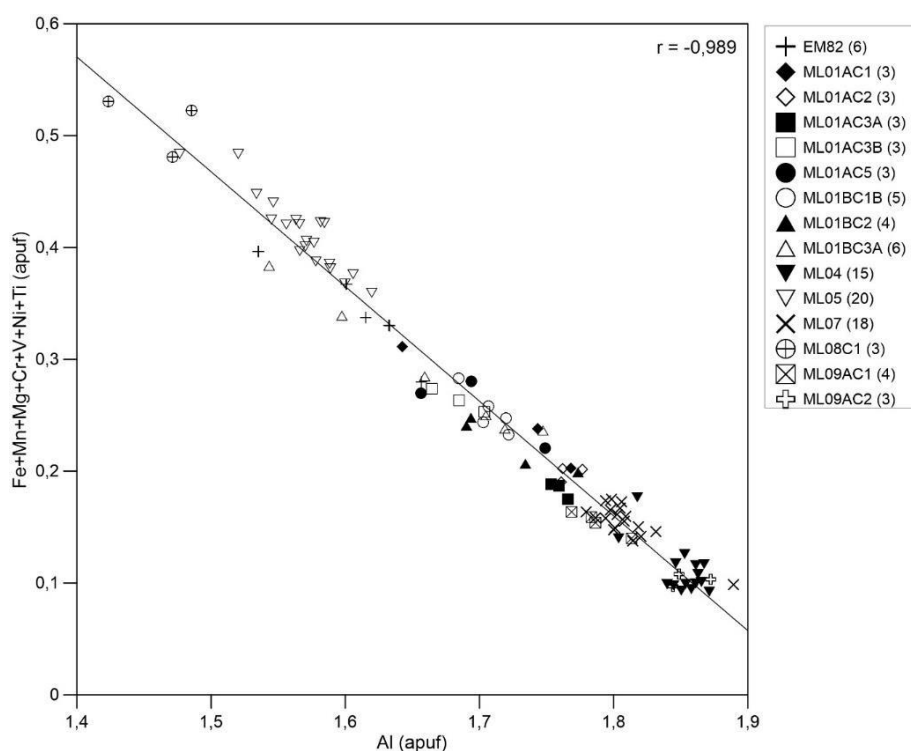
Fonte: Do autor (2018). Média de, no mínimo, três análises por amostra em pontos diferentes. Para análise completa de microsonda eletrônica, incluindo desvio padrão e todos os pontos realizados, ver Anexo E. apuf = átomos por unidade de fórmula. * Ferro total apresentado como FeO. ** BeO calculado por estequiometria, baseando-se em 3 Be e 18 O por unidade de fórmula. † H₂O calculado através da equação $H_2O = 0,5401 \ln Na_2O + 2,1867$ (Marshall et al., 2016).

Tabela 7 – Concentrações de elementos menores e traços da esmeralda de Paraná por LA-ICP-MS.

Amostra	EM-21	ML-01A	ML-01B	ML-01C	ML-02	ML-03
Li (ppm)	125,87	195,83	183,74	217,32	160,98	98,79
B	1,61	2,58	1,62	3,24	2,83	4,41
Ge	0,84	0,58	0,55	0,66	0,48	0,59
Rb	32,76	63,22	78,61	68,78	133,00	140,36
Cs	1.331,27	1.553,11	1.875,86	1.619,03	2.035,79	5.110,79
Na	3.900,05	8.393,88	9.146,13	8.631,43	13.807,80	14.480,79
Mg	3.309,87	8.637,71	9.501,11	8.833,70	16.705,98	19.791,55
P	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
K	250,23	441,88	527,90	470,46	1.415,91	1.811,07
Ca	23,75	69,84	76,60	75,27	342,88	493,74
Sc	23,53	73,99	71,51	82,22	140,23	85,82
Ti	10,03	3,88	3,08	3,48	3,78	44,31
V	52,23	92,80	110,67	106,15	204,07	174,51
Cr	373,55	567,08	616,88	622,99	574,35	149,72
Mn	11,78	30,59	33,02	34,66	50,34	28,41
Fe	3.790,10	5.909,42	6.230,95	6.629,29	11.123,88	12.953,17
Ga	12,18	10,07	10,52	11,47	10,56	11,39
Amostra (cont.)	ML-04*	ML-05*	ML-07*	ML-08	ML-09A	ML-09B
Li (ppm)	381,17	171,02	366,58	86,54	325,22	353,15
B	1,95	2,31	2,79	2,90	2,47	1,96
Ge	0,83	0,85	0,77	0,72	0,59	0,71
Rb	64,99	104,02	107,47	142,14	62,48	72,87
Cs	2.959,10	5.595,66	5.452,48	5.970,31	1.708,37	2.466,92
Na	4.015,59	11.346,26	5.510,30	14.717,93	4.814,85	5.095,99
Mg	2.971,31	12.801,91	4.787,15	19.964,64	3.690,90	3.958,18
P	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
K	254,03	1.350,40	363,01	1.701,44	209,93	213,00
Ca	23,16	229,71	20,63	570,72	21,88	24,89
Sc	23,96	341,94	66,88	121,91	34,33	35,99
Ti	10,08	58,75	14,60	73,47	5,17	9,49
V	44,82	155,49	73,13	169,06	66,06	59,20
Cr	270,17	649,51	275,79	124,75	399,00	501,77
Mn	54,79	86,79	65,18	33,96	54,81	58,12
Fe	3.973,98	14.608,05	6.102,39	12.891,85	4.404,76	4.701,20
Ga	19,99	14,11	27,55	12,69	23,71	24,47

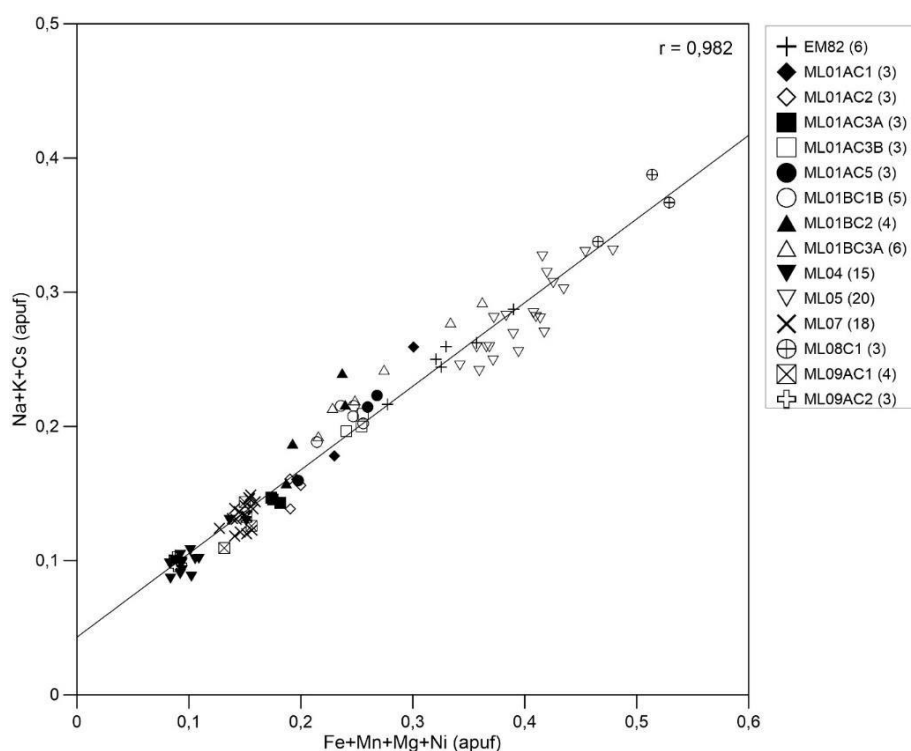
Fonte: Do autor (2018). Todos os dados apresentam média de seis análises em diferentes pontos por amostra. Para análise completa de LA-ICP-MS, incluindo desvio padrão e todos os pontos realizados, ver Anexo F. LD = limite de detecção. *Cristal também analisado quimicamente por EPMA.

Figura 33 – Al versus a soma dos outros cátions no sítio estrutural Y.



Fonte: Do autor (2018). Resultado de 99 pontos analisados em 15 cristais de esmeraldas do depósito de Paraná. Na legenda, encontram-se a nomenclatura da amostra e o número de pontos realizados entre parênteses. Diagrama segundo Groat et al. (2008).

Figura 34 – Cátions bivalentes do sítio-Y versus cátions monovalentes dos canais estruturais.



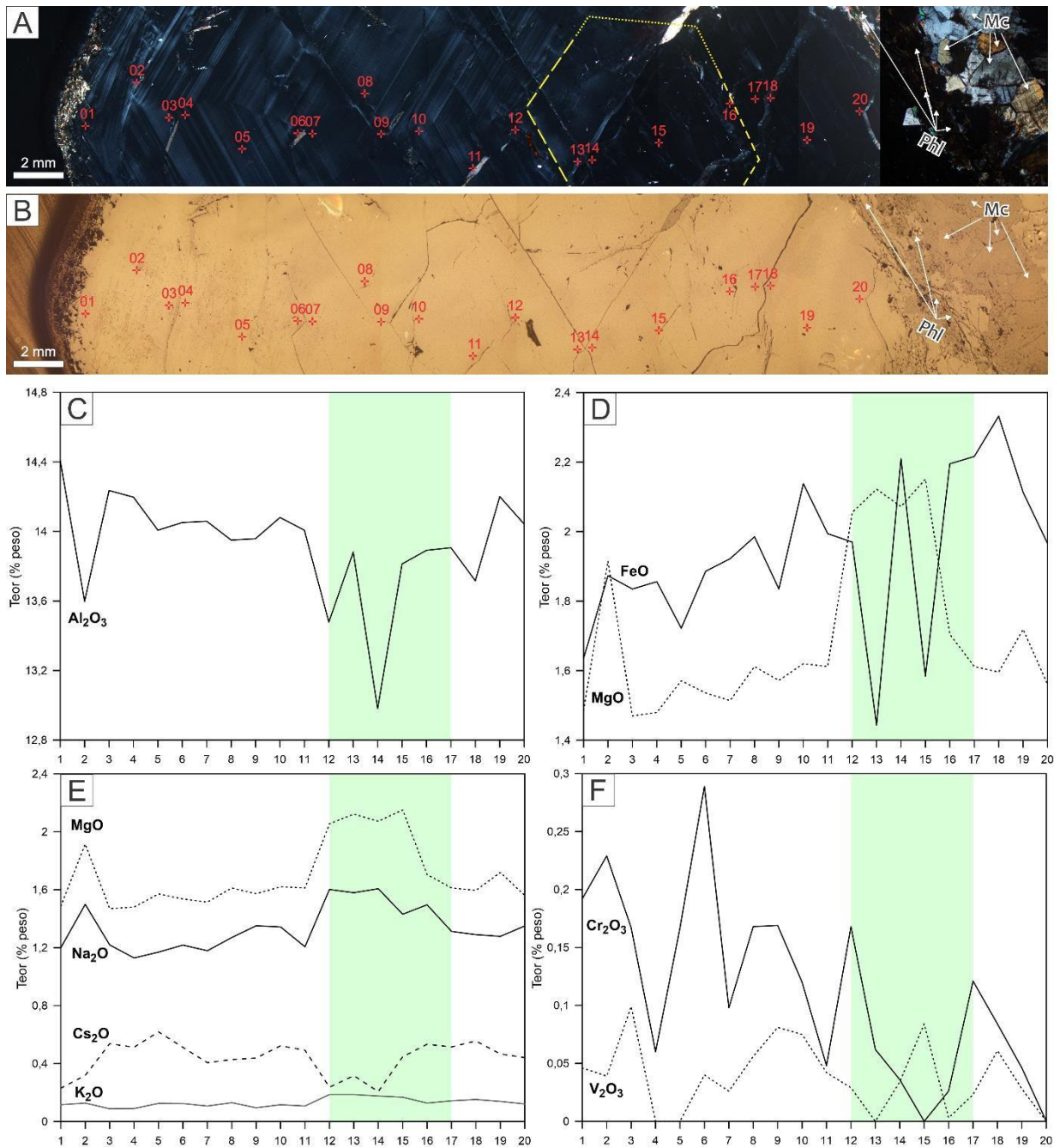
Fonte: Do autor (2018). Resultado de 99 pontos analisados em 15 cristais de esmeraldas do depósito de Paraná. Na legenda, encontram-se a nomenclatura da amostra e o número de pontos realizados entre parênteses. Diagrama segundo Groat et al. (2008).

5.2.1 Zoneamento Químico

Alguns cristais de esmeralda apresentam zoneamento de cor rítmico e concêntrico ao eixo cristalográfico c , melhor visualizado em seções perpendiculares a este eixo. Essa mudança de tonalidade na coloração reflete variações na composição química do cristal. Especificamente, a amostra ML05 apresenta uma zona central incolor e uma zona externa composta por diversos anéis de crescimento com tonalidades variantes de verde (ver Figura 23D, 29 e 30). A Figura 35 apresenta análise de microsonda eletrônica em perfil transversal à seção basal da amostra ML05 (Figura 35A e 35B), evidenciando a variação química rítmica, que possui maior contraste na zona central, entre os pontos de análise 12 e 17.

Nessa zona central, há uma relativa diminuição do teor de Al_2O_3 (Figura 35C), o que permite maior entrada de outros cátions no sítio-Y substituindo o Al^{3+} . O teor de FeO apresenta uma diminuição nos pontos 13 e 15, porém mantém-se elevado nos pontos 14 e 16. Por outro lado, o teor de MgO é claramente mais elevado nessa região, sugerindo que Mg^{2+} exerce um papel fundamental como cátion substituinte do Al^{3+} nessa zona (Figura 35D). Essa substituição permite a entrada de cátions monovalentes nos canais estruturais. Dessa forma, o aumento no teor de MgO é acompanhado pelo aumento na concentração de Na_2O e K_2O , porém apresenta correlação negativa com Cs_2O (Figura 35E). Adicionalmente, enquanto V_2O_3 se comporta de forma errática, o conteúdo de Cr_2O_3 apresenta queda considerável na zona central, sugerindo que o teor de Cr^{3+} influencia diretamente a intensidade da coloração dos cristais de esmeralda (Figura 35F).

Figura 35 – Análise de *EPMA* ao longo de perfil transversal em cristal zonado de esmeralda.



Fonte: Do autor (2018). Fotomicrografia por luz transmitida (nicóis cruzados) (A) e luz refletida (B) de seção basal da amostra ML05 evidenciando zoneamento e pontos analisados por *EPMA* em perfil transversal. A área traçada em amarelo delimita a zona central incolor. O teor em porcentagem em peso de Al₂O₃ (C), FeO, MgO (D), Na₂O, Cs₂O, K₂O (E), Cr₂O₃ e V₂O₃ (F) versus os pontos analisados ao longo do perfil transversal estão dispostos em gráficos binários. O retângulo verde demarca a zona central entre os pontos 12 e 17. Mc: microclina; Phl: flogopita.

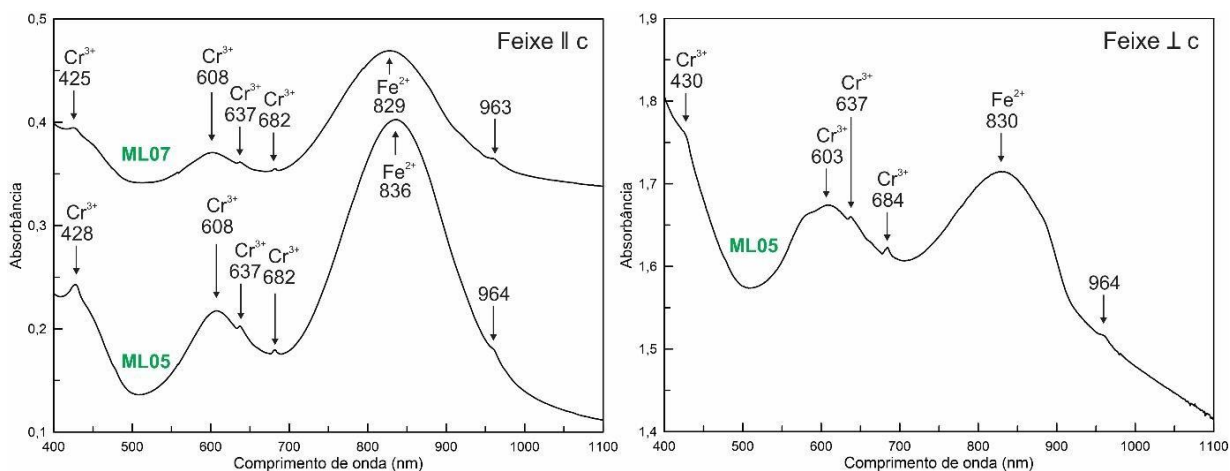
5.3 ESPECTROSCOPIA

Os espectros de absorção (*VNIR* e *FTIR*) e de refletância evidenciaram feições de absorção derivadas de transição eletrônica do Cr^{3+} e Fe^{2+} , bem como feições vibracionais de moléculas de H_2O tipo I e II.

5.3.1 Espectroscopia de absorção *VNIR*

Na região do visível ao infravermelho próximo, os cristais de esmeralda (de 03 amostras representativas) apresentam uma feição de absorção ampla na faixa de 603-608 nm derivada de transição eletrônica do Cr^{3+} no sítio octaédrico Y (transição $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$, Wood e Nassau, 1968). Feições de absorção mais sutis estão presentes nas faixas 425-430 nm, 682-684 nm e em 637 nm, todas indicando presença de Cr^{3+} na estrutura do cristal. Uma segunda feição ampla na faixa de 829-836 nm é atribuída à transição $^5\text{T}_2 \rightarrow ^5\text{E}$ do Fe^{2+} no sítio octaédrico Y (cf. Wood e Nassau, 1968; Rondeau et al., 2008; Zwaan et al., 2012). Os espectros característicos da esmeralda de Paraná podem ser observados na Figura 36.

Figura 36 – Espectro de absorção *VNIR* para esmeraldas de Paraná.



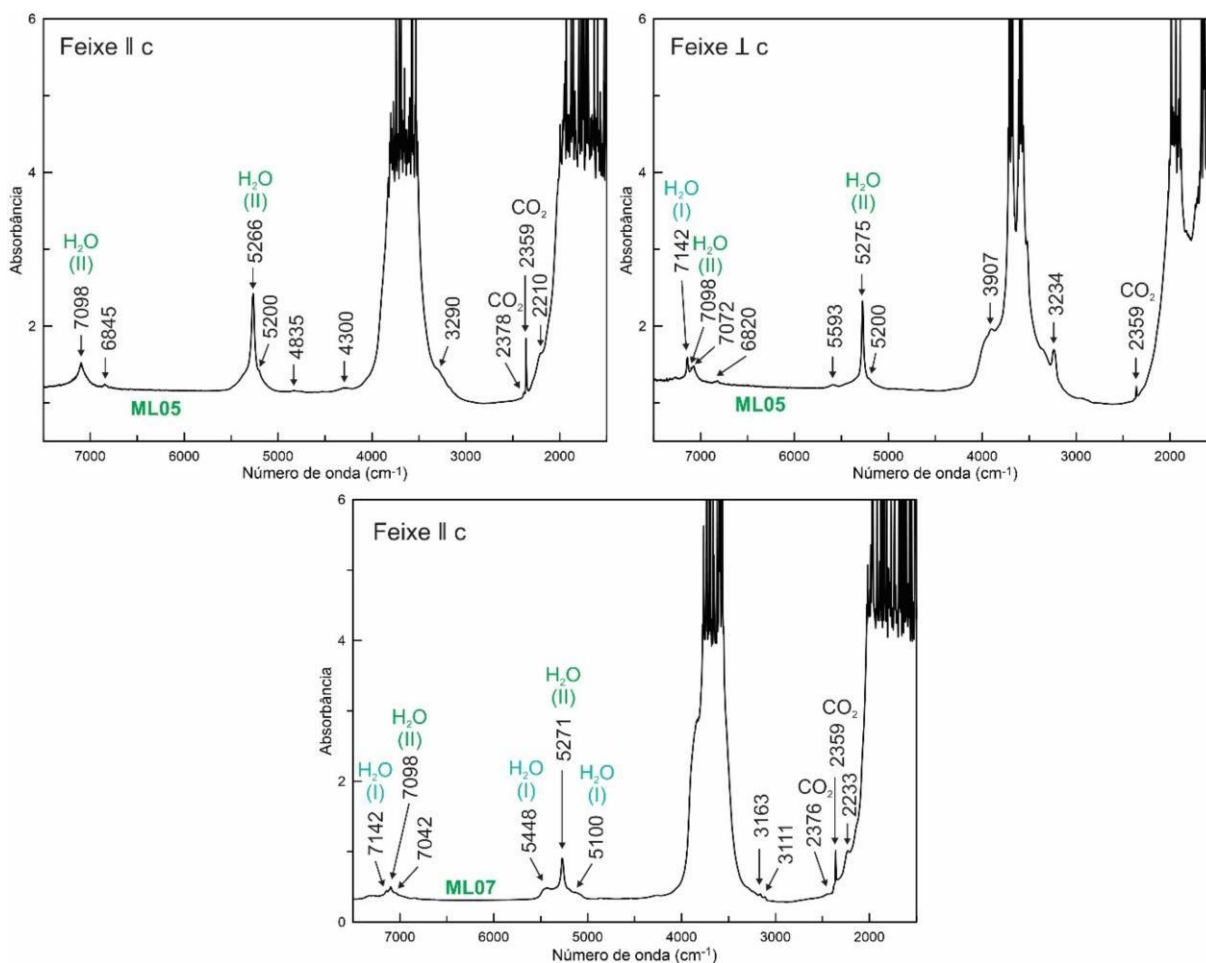
Fonte: Do autor (2018). Os espectros foram obtidos com feixe incidente paralelo ao eixo-c (Feixe || c) perpendicular a eixo-c (Feixe $\perp$ c).

5.3.2 Espectroscopia de absorção *FTIR*

Os espectros de absorção obtidos através de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier estão presentes na Figura 37. Esses espectros

apresentaram feições típicas de esmeraldas que contém álcalis, demonstrando absorções de moléculas de H₂O tipo I e de H₂O tipo II, além de feições relacionadas à presença de CO₂ (cf. Wood e Nassau 1967, 1968; Schmetzer et al., 1997; Rondeau et al., 2008; Zwaan et al., 2012).

Figura 37 – Espectro de absorção da esmeralda de Paraná por FTIR.



Fonte: Do autor (2018). Os espectros foram obtidos com feixe incidente paralelo ao eixo-c (Feixe || c) perpendicular a eixo-c (Feixe ⊥ c).

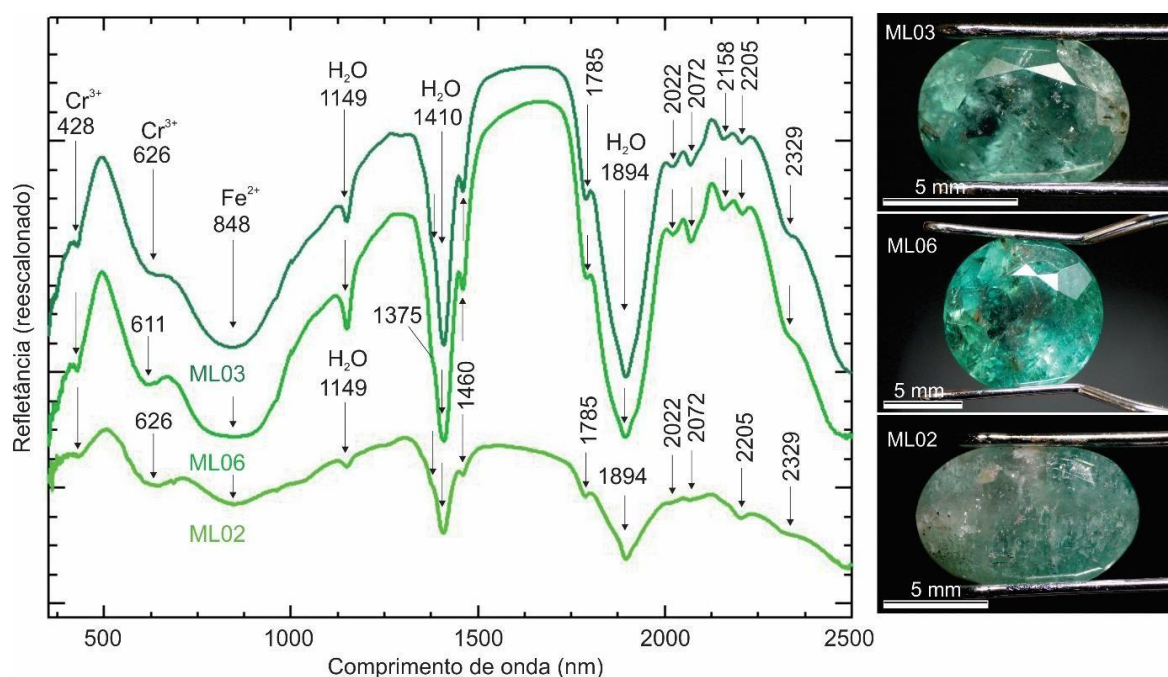
De forma geral, os picos observados em 7.098 cm⁻¹ e 5.275 cm⁻¹ são atribuídos à vibração de moléculas de H₂O tipo II, (i.e., moléculas de água associadas a íons alcalinos nos canais estruturais do berilo; Wood e Nassau, 1968). Feições de absorção sutis em 7.142, 5.448 e 5.100 cm⁻¹ estão associadas à presença de H₂O tipo I, e uma larga faixa entre 4.000 e 3.350 cm⁻¹ ocorre devido à presença de ambos os tipos de moléculas de água. Por fim, uma feição aguda em 2.359 cm⁻¹ indica a presença de CO₂. Rondeau et al. (2008) também atribui a absorção sutil em 2.376-

2.378 cm^{-1} à molécula de CO_2 , sugerindo que essas feições são derivadas de efeito isotópico, ou seja, pela combinação da presença de ^{13}C e ^{18}O .

5.3.3 Espectroscopia de refletância

Espectroscopia de refletância foi utilizada de forma complementar aos métodos espectroscópicos de absorção. A vantagem de ser um método analítico rápido, que não necessita da preparação de amostras em seções bipolidas ou em pó, permite a avaliação espectral de esmeraldas lapidadas (Figura 38) e brutas (Figura 39). Os cristais de esmeralda apresentam, na região do visível ao infravermelho próximo (VNIR), feições de absorção nas faixas de 428-430 nm e 611-629 nm derivadas de transições eletrônicas no Cr^{3+} e uma feição ampla em 840-900 nm relacionada a transições eletrônicas no Fe^{2+} no sítio octaédrico Y (Wood e Nassau, 1968; Rondeau et al., 2008; Zwaan et al., 2012).

Figura 38 – Espectros de refletância médios para amostras lapidadas de esmeralda.

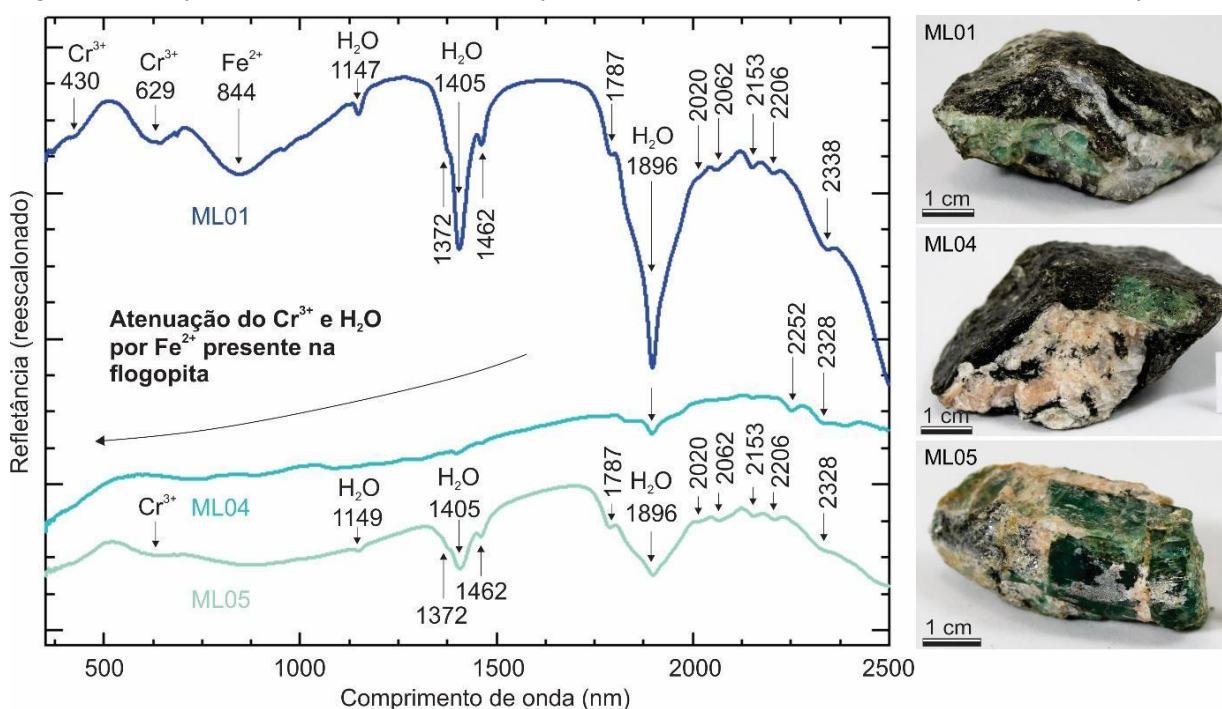


Fonte: Do autor (2018). Média de cinco, quatro e três análises para as amostras ML03, ML06 e ML02, respectivamente.

Na região do infravermelho de ondas curtas (SWIR), as esmeraldas evidenciam uma feição de absorção sutil em 1.145-1.149 nm, três feições profundas na faixa de 1.375 a 1.460 nm e mais três feições profundas entre 1.785 e 2.022 nm, todas

derivadas de processos vibracionais das moléculas de H_2O tipo I e tipo II (cf. Wood e Nassau 1967, 1968; Clark et al., 1990; Schmetzer et al., 1997; Rondeau et al., 2008). Quatro outras feições de absorção entre 2.020 nm e 2.206 nm (Al-OH?) e uma feição em ~ 2.328 nm (Mg-OH?) estão presentes de forma característica, porém, não foram encontrados na literatura científica estudos sobre o processo causador da absorção nesses comprimentos de onda em berilos. Na Figura 39, a ocorrência de flogopita na face dos cristais de esmeralda da amostra ML04 resulta em uma atenuação das feições típicas do Cr^{3+} e da H_2O na região do VNIR devido à ampla curva de absorção do Fe^{2+} presente na flogopita.

Figura 39 – Espectros de refletância médios para amostras brutas de esmeralda em matriz hospedeira.



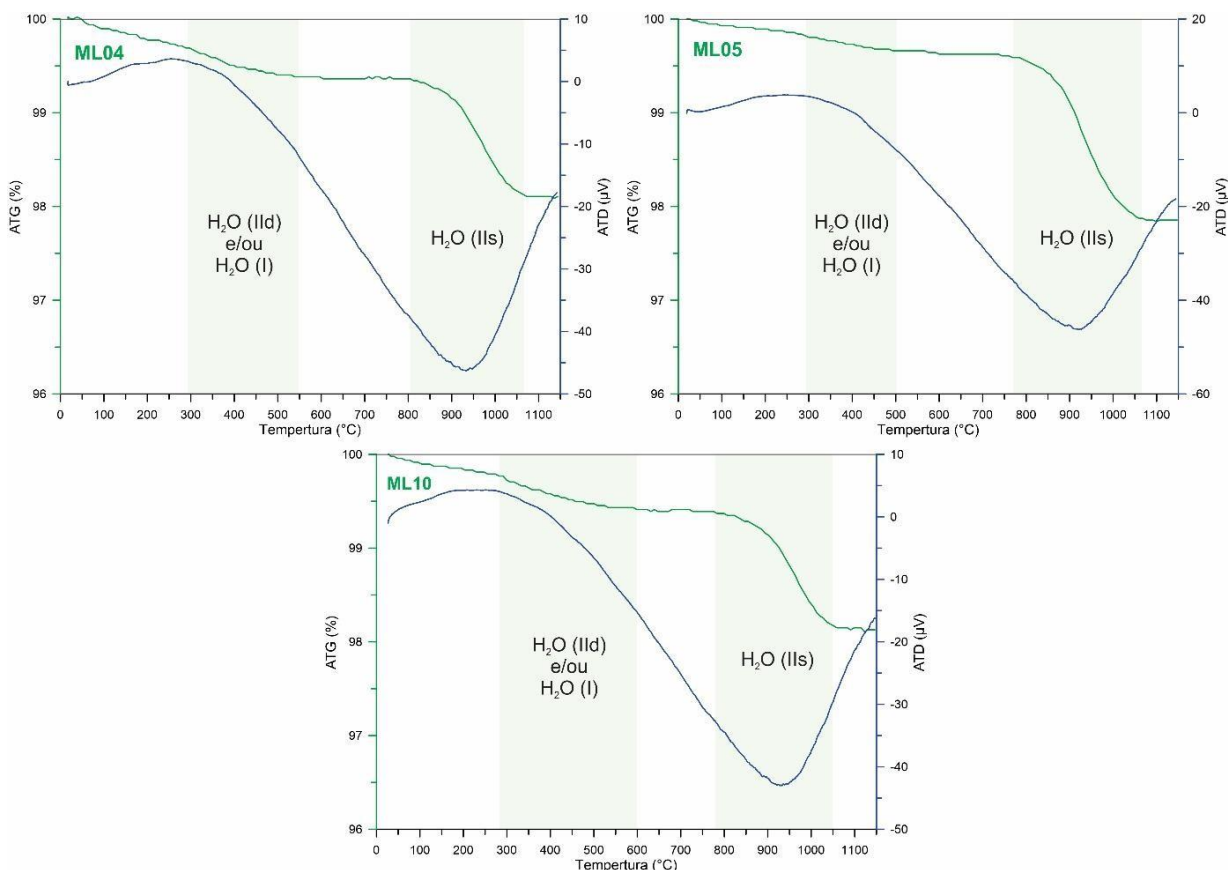
Fonte: Do autor (2018). Média de quatro, duas e seis medidas de refletância para as amostras ML01, ML04 e ML05, respectivamente.

5.4 ANÁLISES TÉRMICAS

Análises termodiferenciais e termogravimétricas foram realizadas nas amostras de esmeralda pulverizadas ML04, ML05 e ML10. A curva de diferenciação termal mostra uma reação endotérmica com pico máximo entre 921-933 °C (Figura 40). Ao menos dois eventos de perda de massa por desidratação foram registrados, aproximadamente, nas faixas de 300-550 e 800-1.050 °C. As amostras apresentam uma perda total de água entre 1,85-2,13% peso. Especificamente, a amostra ML04

perdeu 1,89% peso de água, enquanto a ML10 perdeu 1,85% peso. A amostra ML05 registrou a maior perda total de água, alcançando o valor máximo de 2,13%, o que, a princípio, está de acordo com o maior conteúdo de H_2O calculado através da equação de Marshall et al. (2016) para a amostra ML05 em relação a amostra ML04. Para as três amostras, a perda de água total se deu por volta de 1.050 °C.

Figura 40 – Curvas ATG/TG para amostras de esmeralda pulverizadas.



Fonte: Do autor (2018). Os retângulos verdes delimitam as faixas de perda de moléculas de água dos canais estruturais H_2O IId e/ou H_2O I (retângulo esquerdo) e H_2O IIs (retângulo direito).

De acordo com Fukuda e Shinoda (2008) e Fridrichová et al. (2016), os processos de desidratação possivelmente se iniciam com a saída de H_2O tipo I e/ou H_2O tipo IId (i.e., água duplamente coordenada com cátions alcalinos) para que em seguida, com aumento da temperatura acima de 800° C, seja liberada H_2O tipo IIs (i.e. água coordenada a apenas um cátion alcalino). Essa sequência é resultado da força de ligação de cada tipo de H_2O e do balanço de forças nos canais, tomando como base, cálculos de topologia e valência de ligação (Fridrichová et al., 2016). Sendo assim, foi atribuída, à faixa de 300-550 °C, a perda de H_2O tipo IId e/ou H_2O tipo I, e à faixa de 800-1.050 °C, a perda de H_2O tipo IIs.

6 DISCUSSÃO

A partir dos resultados apresentados neste estudo, é possível subdividir a discussão acerca da esmeralda da região de Paraná nas seguintes categorias: (a) classificação do depósito, (b) espectroscopia de refletância na identificação dos xistos e (c) a esmeralda de Paraná.

6.1 ACERCA DA CLASSIFICAÇÃO DO DEPÓSITO

Classicamente, os depósitos de esmeralda associados a biotita xistos ou flogopita xistos apresentam uma origem metassomática devido à interação de fluidos ricos em Be com rochas máfico-ultramáficas ou suas derivadas metamórficas (Giuliani et al., 1990; Walton, 2004; Groat et al., 2008). A esmeralda do Depósito de Paraná encontra-se associada a veios e vênulas quartzo-feldspáticas interfoliados a xistos de composição básica (48,96% peso de SiO₂, em média), ricos em magnésio (13,33% peso médio de MgO) e ferro (8,56% peso médio de FeO). Os xistos encontrados no depósito variam de flogopita xistos a actinolita-flogopita xistos e flogopita-fengita xistos, hospedados em gnaisses milonitizados ao longo da Zona de Cisalhamento Portalegre. A ausência de rochas ultrabásicas e/ou metaultrabásicas, tais como dunitos, piroxenitos, talco-serpentinitos entre outros, na região, sugere que as lentes metabásicas de anfibolitos, que ocorrem nas proximidades da ZCPA, sejam as principais candidatas à fonte fornecedora de Cr-Fe-V, ideia corroborada por Souza et al. (2017), em relatório do mapeamento regional da Folha Pau dos Ferros (SB.24-Z-A-II). No entanto, até o desenvolvimento desta pesquisa, a relação de campo anfibolito-xisto ainda não pôde ser comprovada.

Injeções pegmatíticas ao longo da ZCPA são as prováveis fontes fornecedoras de Be. A presença de diques pegmatíticos enriquecidos em albita (albitito) na região do depósito de Pitombeiras sugere uma modificação metassomática (dessilicificação) de pegmatitos graníticos (Walton, 2004). Esses chamados pegmatitos dessilicificados são comuns a diversas ocorrências de esmeralda brasileiras (e.g. Giuliani et al., 1990; Giuliani et al., 1997).

Adicionalmente, a variação composicional dos xistos entre actinolita-flogopita xistos, flogopita xistos e flogopita-fengita xistos, inclusive com relictos de flogopita nos cristais de actinolita e fengita, sugere possíveis variações do processo metassomático.

Entretanto, a distribuição destes xistos ocorre de forma errática ao longo do depósito, e não como zonas bem definidas. Demais implicações petrogenéticas acerca da formação dos xistos e da mineralização de esmeralda fogem do escopo deste trabalho e podem ser abordadas no futuro, combinando, inclusive estudos isotópicos e geocronológicos.

O esquema para classificação de depósitos de esmeralda mais utilizado e proposto por Schwarz e Giuliani (2001) e Schwarz et al. (2001), que separa os depósitos em dois grandes grupos (Tipo I, relacionado a intrusões graníticas e Tipo II, controlado por estruturas tectônicas), não pode ser corretamente aplicado ao Depósito de Paraná, visto que injeções pegmatíticas e quartzo-feldspáticas estão diretamente conectadas à ocorrência de esmeralda nos xistos hospedeiros, bem como a estruturação da Zona de Cisalhamento Portalegre é um importante controle estrutural para o xisto e pode ter canalizado fluidos hidrotermais contendo berílio dos pegmatitos. Sendo assim, este depósito caracteriza-se como de tipo misto entre os tipos I e II, i.e., depósito metassomático relacionado a intrusões pegmatíticas e controlado por estruturas tectônicas.

6.2 ACERCA DA ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA NA IDENTIFICAÇÃO DOS XISTOS

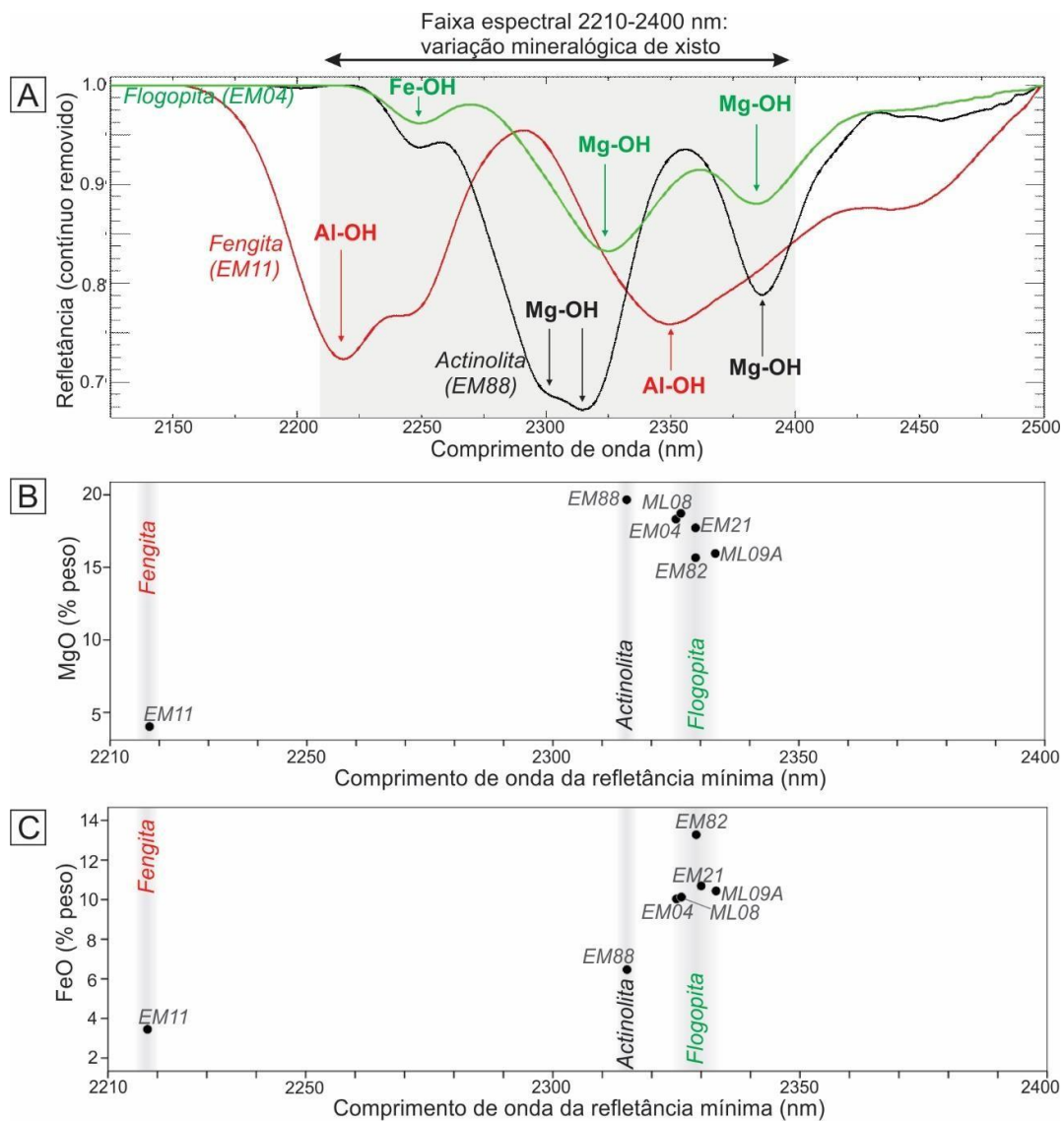
Por tratar-se de um método rápido, não destrutivo e que não necessita de preparação de amostra, a espectroscopia de refletância mostrou-se uma ferramenta poderosa na identificação da variação mineralógica dos xistos do Depósito de Paraná. De forma geral, flogopita xistos, actinolita-flogopita xistos e flogopita-fengita xistos podem ser diferenciados através de feições de absorção distintivas na faixa espectral de 2.210 a 2.400 nm da região do infravermelho de ondas curtas, refletindo o conteúdo e a composição química das principais mineralogias (Figura 41A).

As Figuras 41B e 41C demonstram a relação entre o comprimento de onda da refletância mínima e o conteúdo de MgO (% peso) e FeO (% peso) para espectros representativos dos xistos de Paraná, com predominância espectral das micas (flogopita e fengita) e do anfibólio (actinolita). Nesse caso, xistos com predominância de fengita, apresentam refletância mínima em 2.218 nm, devido à feição de absorção profunda relacionada à vibração de moléculas Al-OH, enquanto que, flogopita xistos puros irão apresentar esses valores centralizados na faixa de aproximadamente 2.330

nm, devido à absorção Mg-OH, variando para 2.325 nm com o aumento do teor (% peso) de MgO nas flogopitas. Por fim, amostras com actinolita apresentam comprimento de onda de refletância mínima centralizados em aproximadamente 2.315 nm (Mg-OH).

Um refinamento da relação direta entre os conteúdos de MgO e FeO e o comprimento de onda da refletância mínima para micas e anfibólios nos xistos de Paraná, pode ser realizado, no futuro, com a adição de dados analíticos de química mineral.

Figura 41 – Relação entre comprimento de onda da refletância mínima e conteúdo (% peso) de MgO e FeO para amostras representativas de xistos do Depósito de Paraná.



Fonte: Do autor (2018). (A) Espectros representativos contendo fengita, actinolita e flogopita. (B) Relação entre comprimento de onda da refletância mínima e conteúdo (% peso) de MgO. (C) Relação entre comprimento de onda da refletância mínima e conteúdo (% peso) de FeO.

6.3. ACERCA DA ESMERALDA DE PARANÁ

Os índices de refração da esmeralda de Paraná apresentam-se relativamente altos, porém, dentro da variação esperada para a maioria das esmeraldas naturais, onde o índice de refração ordinário é da faixa de 1,570-1,600 e o índice de refração extraordinário está entre 1,564-1,593 (Schwarz, 1987). A influência individual dos fatores que geram um aumento nos índices de refração é de difícil distinção (Černý e Hawthorne, 1976; Schwarz, 1987), porém, a presença de água estrutural, íons alcalinos (especialmente Na e Cs) e o teor elevado de Fe e Mg parecem ser os principais candidatos à elevação dos índices na esmeralda de Paraná.

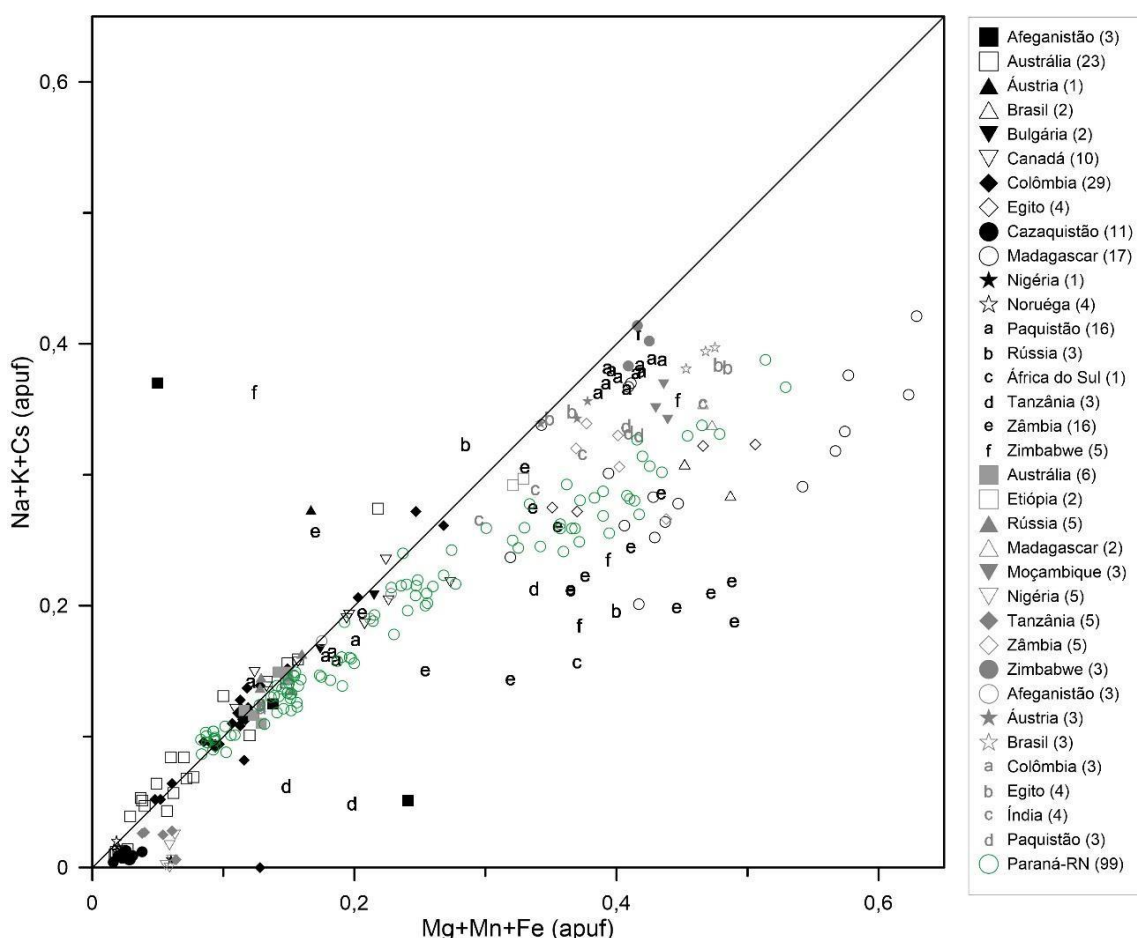
A ausência de reação ao serem observadas sob filtro *Chelsea* é uma característica típica de esmeraldas com teores elevados de Fe, a exemplo das esmeraldas da África do Sul e da Índia (Webster, 1975).

O padrão de inclusões é caracteristicamente composto por inclusões fluidas bifásicas do tipo l-g e as principais inclusões sólidas são cristais de flogopita orientados paralelos à tubos de crescimento. Quartzo e feldspatos também foram observados. A ausência de inclusões de pirita distingue estas das esmeraldas baianas de Socotó e Carnaíba, por exemplo (cf. Schwarz, 1987). Adicionalmente, a ausência de inclusões de anfibólio é uma característica distintiva, visto que é um mineral comumente encontrado como inclusões sólidas em esmeraldas de diversos outros depósitos relacionados a xistos no Brasil e no mundo (Schwarz, 1987; Schwarz, 1998; Zwaan et al., 2005; Zwaan et al., 2012). Entretanto, essas características internas se assemelham às esmeraldas potiguaras de Fazenda Bonfim (Zwaan et al., 2012). Fraturas de cicatrização e fraturas secas são observadas constantemente, e a intensa deformação gerada pela Zona de Cisalhamento Portalegre, contribui notoriamente para a presença de cristais pouco desenvolvidos, de tamanhos milimétricos.

De acordo com a subdivisão empírica para as faixas de concentração de Cr_2O_3 , FeO, MgO e Na_2O , proposta por Schwarz (1987), a esmeralda de Paraná possui teores baixos de cromo, médio a alto de ferro e médio a baixo de magnésio e sódio. Os principais cátions trivalentes que substituem o Al^{3+} são Cr^{3+} , V^{3+} e possivelmente Fe^{3+} , enquanto que substituições heterovalentes são caracterizadas pela entrada, principalmente, de Fe^{2+} e Mg^{2+} no sítio octaédrico, acompanhado da entrada de cátions monovalentes nos sítios de canais (especialmente Na^+). A Figura 42 compara a correlação entre cátions monovalentes e bivalentes do Depósito de Paraná com

demais depósitos no mundo, compilado de Groat et al. (2008) e Aurisicchio et al. (2018). Os pontos que se situam à direita da linha 1:1 indicam que parte do ferro presente na esmeralda seja férrico (Fe^{3+}) (Groat et al., 2008).

Figura 42 – Cátions bivalentes do sítio-Y *versus* cátions monovalentes dos canais estruturais para esmeraldas de Paraná e do mundo.

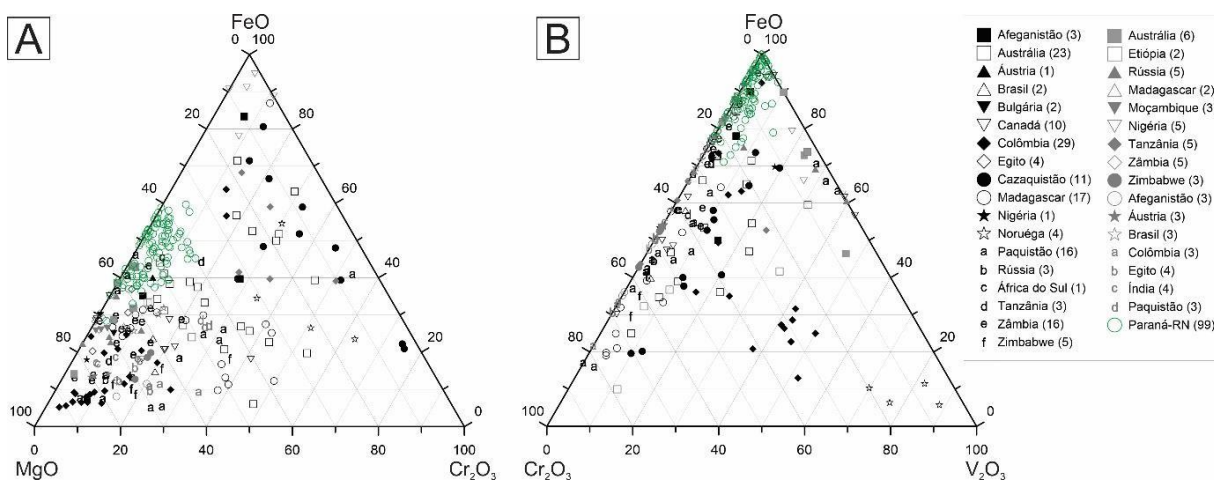


Fonte: Do autor (2018). Resultado mostrado para 210 análises da literatura e 99 análises da esmeralda de Paraná. O número de análises por local encontra-se entre parênteses. Símbolos em preto foram compilados de Groat et al. (2008). Fontes dos dados: Kovaloff (1928), Zambonini e Caglioto (1928), Leitmeier (1937), Otero Muñoz e Barriga Villalba (1948), Simpson (1948), Gübelin (1958), Vlasov e Kutakova (1960), Martin (1962), Petrusenko et al. (1966), Beus e Mineev (1972), Garstone (1981), Hanni e Klein (1982), Graziani et al. (1983), Kozłowski et al. (1988), Hammarstrom (1989), Ottaway (1991), Schwarz (1991), Abdallah e Mohamed (1999), Gavrilenko e Pérez (1999), Alexandrov et al. (2001), Groat et al. (2002), Marshall et al. (2004), Vapnik et al. (2005, 2006), Zwaan et al. (2005), Gavrilenko et al. (2006) e Zwaan (2006). Símbolos em cinza foram compilados de Aurisicchio et al. (2018) (Cs não analisado). Diagrama segundo Groat et al. (2008).

Na Figura 43A estão inseridos os principais substituintes para Al octaédrico para esmeraldas de diversos depósitos no mundo. Globalmente, magnésio é o substituinte dominante. No caso das esmeraldas de Paraná, ferro e magnésio são os principais substituintes para o alumínio do sítio octaédrico, em proporções

semelhantes. Na Figura 43B estão inseridas as proporções relativas dos principais elementos cromóforos responsáveis pela variação na cor da esmeralda. Os cristais da região de Paraná estão dentre as esmeraldas com maiores concentrações relativas de ferro.

Figura 43 – Diagramas ternários composicionais para esmeraldas de Paraná e do mundo.

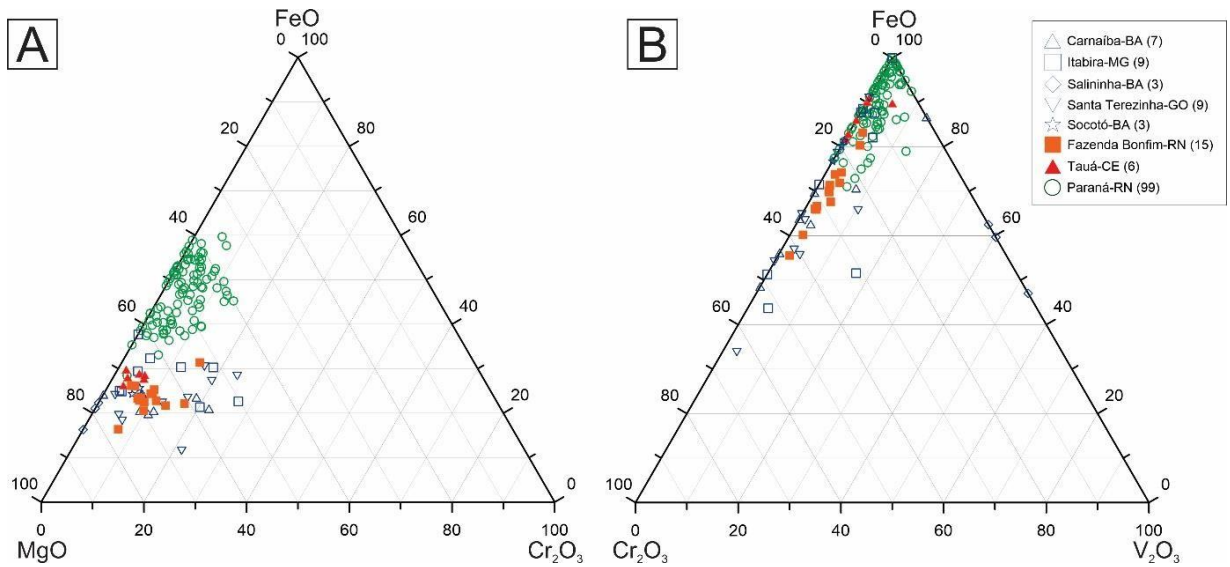


Fonte: Do autor (2018). Concentrações em % peso para relação MgO-FeO-Cr₂O₃ (A) e FeO-Cr₂O₃-V₂O₅ (B). Símbolos em preto foram compilados de Groat et al. (2008). As fontes dos dados são as mesmas da Figura 42. Símbolos em cinza compilados de Aurisicchio et al. (2018). Diagramas segundo Hammarstrom (1989).

A relação entre as esmeraldas de Paraná e demais esmeraldas brasileiras estão presentes na Figura 44. De forma geral, podem ser individualizadas pelas concentrações proporcionais de FeO e MgO (Figura 44A) e pelo maior teor de FeO em relação a Cr₂O₃ (Figura 44B).

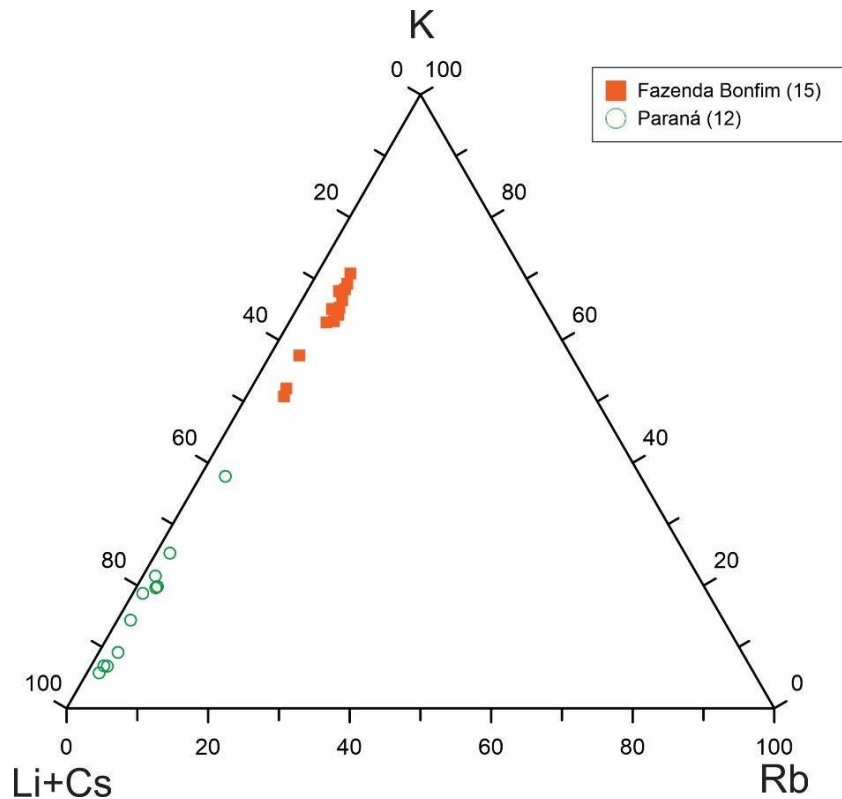
Zwaan et al. (2012) propôs uma separação para as esmeraldas de Fazenda Bonfim (RN) de outras esmeraldas em depósitos de xisto associados a pegmatitos através da concentração em ppm de Li *versus* Ga e diagrama ternário Li+Cs, K e Rb. O depósito Fazenda Bonfim assemelha-se com o de Paraná por estar associado a flogopita xistos e intrusões graníticas, além de apresentar uma forte influência de estruturas tectônicas (Zwaan et al., 2012; Santiago, 2017). As esmeraldas potigües podem ser individualizadas através de análises por LA-ICP-MS devido ao alto teor de Cs+Li (Figura 45) dos cristais de Paraná, especialmente pelos altos valores em ppm de Cs. O diagrama binário Li *versus* Ga demonstra certa individualização, com concentração de Ga relativamente menor para as esmeraldas de Paraná, porém, amostras com Li pouco mais elevado apresentam aumento no teor de Ga (Figura 46).

Figura 44 – Diagramas ternários composicionais para esmeraldas brasileiras.



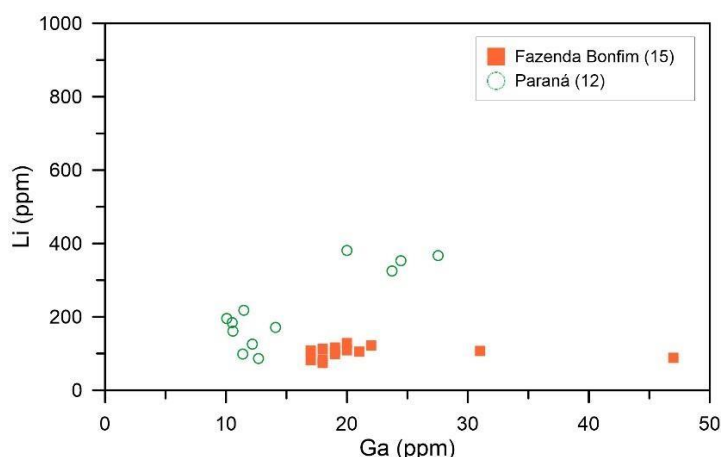
Fonte: Do Autor (2018). Resultado para 52 análises em esmeraldas de depósitos brasileiros e 99 análises da esmeralda de Paraná. Símbolos em laranja e vermelho são depósitos localizados na Província Borborema. Dados de Fazenda Bonfim-RN compilados de Zwaan et al. (2012). Demais dados compilados de Schwarz (1987). Fonte dos dados: Graziani e Lucchesi (1979), Hänni (1982), Hänni e Kerez (1983), Eidt e Schwarz (1987), Hänni et al. (1987), Schwarz (1987). Diagramas segundo Hammarstrom (1989).

Figura 45 – Diagrama ternário K, Li+Cs e Rb para esmeraldas potigües.



Fonte: Do autor (2018). Valores médios em ppm obtidos por LA-ICP-MS para 12 amostras de Paraná e 15 amostras de Fazenda Bonfim. Dados de Fazenda Bonfim-RN compilados de Zwaan et al. (2012). Diagrama segundo Zwaan et al. (2012).

Figura 46 – Diagrama binário Li versus Ga para esmeraldas potiguaras.



Fonte: Do autor (2018). Valores médios obtidos por LA-ICP-MS para 12 amostras de Paraná e 15 amostras de Fazenda Bonfim. Dados de Fazenda Bonfim-RN compilados de Zwaan et al. (2012). Diagrama segundo Zwaan et al. (2012).

Os espectros de absorção da esmeralda de Paraná são típicos de esmeraldas- Cr^{3+} (Schmetzer et al., 1974; Zwaan, 2006), com feições amplas em aproximadamente 428 e 608 nm e pequenos picos em 637 e 683 nm, causados pela absorção do Cr^{3+} . Sendo assim, a baixa absorção na região do verde e as feições de absorção derivadas de transição eletrônica no cromo produzem a coloração verde destas esmeraldas, o que pode ser corroborado pela diminuição do teor de cromo em núcleos de coloração pálida em cristais zonados. A presença de ampla feição de absorção Fe^{2+} em ~830 nm não influencia a cor pois, o pico de absorção encontra-se fora da região do espectro de luz visível (cf. Zwaan, 2006). Os espectros obtidos para a amostra ML05 em cortes paralelo e perpendicular ao eixo *c* mostram pequenas variações na centralização das faixas de absorção e variações expressivas nos valores relativos de absorbância, reflexo do forte dicroísmo dessas esmeraldas.

Os espectros *FTIR* foram típicos para esmeraldas que contém elementos alcalinos (cf. Zwaan et al., 2012), com picos de absorção expressivos relacionados à presença de H_2O Tipo I e Tipo II. Os teores elevados de Na e ampla perda de água nas análises térmicas associados, principalmente, a moléculas H_2O Tipo IIs, sugerem que a presença de H_2O Tipo II nos canais estruturais seja bem mais expressiva do que H_2O Tipo I. Adicionalmente, é de se esperar pouco de CO_2 nesses sítios.

7 CONCLUSÃO

A geologia do depósito de esmeralda da região de Paraná apresenta características semelhantes à de depósitos tipo-xisto clássicos, com formação de vênulos quartzo-feldspáticos esmeraldíferos hospedados em flogopita-xistos e actinolita-flogopita xistos, devido à provável interação metassomática entre pegmatitos graníticos contendo Be e rochas máficas. Entretanto, a influência da Zona de Cisalhamento Portalegre no controle estrutural dos xistos e dos corpos pegmatitos sugere um depósito do tipo misto, relacionado a intrusões graníticas e controlado por estruturas tectônicas.

O contato direto entre as rochas fornecedoras Cr-Fe-V e o xisto hospedeiro não foi observado durante as campanhas de campo; no entanto, a presença de albitito sugere infiltração de fluidos e possível dessilicificação dos corpos pegmatíticos. Adicionalmente, a composição básica do xisto hospedeiro, o baixo teor de cromo e vanádio nos cristais de esmeralda e a ausência de rochas ultrabásicas/metaultrabásicas nessa região, dão indícios de que lentes metabásicas de anfibolitos sejam os principais candidatos a fornecedores de elementos cromóforos.

O método de espectroscopia de refletância se mostrou eficaz na caracterização e individualização espectral das diversas litologias encontradas no depósito, especialmente na região do infravermelho de ondas curtas, na faixa de 2.000-2.500 nm, onde a mineralogia máfica principal apresenta feições de absorção distintivas derivadas de vibrações moleculares de Al-OH, Fe-OH e Mg-OH. Contudo, espectros de amostras intemperizadas ou contendo minerais alterados requerem uma maior atenção devido ao aumento na intensidade da absorção Al-OH, podendo gerar interpretações ambíguas. Em todo o caso, sugere-se balizar as análises espectroscópicas com estudos petrográficos.

As esmeraldas de Paraná analisadas apresentam coloração verde a verde azulada e diferentes intensidades de saturação. Possuem índice de refração elevado em torno de 1,580-1,590 e distinguem-se de esmeraldas de diversas localidades pela ausência de reação sob observação através do filtro *Chelsea*, elevada concentração de inclusões fluidas bifásicas e fraturas de cicatrização, uma quantidade relativamente pequena e restrita de inclusões sólidas e, propriedades químicas específicas, com alto teor de FeO em concentrações semelhantes à de MgO, baixo teor de Cr₂O₃ e

conteúdos significativos de Na_2O e Cs_2O . Essa assinatura química, com destaque para o elevado conteúdo de FeO , possibilita a distinção dessas esmeraldas em comparação a esmeraldas de diversos depósitos mundiais. Da mesma forma, altas concentrações de Cs distinguem as esmeraldas de Paraná das demais esmeraldas potiguares de Fazenda Bonfim.

Apesar de o teor elevado de FeO , a presença de Cr^{3+} na estrutura cristalina, evidenciada tanto na espectroscopia de absorção quanto na espectroscopia de refletância, é o principal fator gerador da cor verde intensa dos cristais de berilo. Adicionalmente, a assinatura espectral da esmeralda, associada à presença de elementos alcalinos em concentrações relevantes e aos resultados obtidos por análises térmicas, indicam que moléculas de H_2O Tipo IIs sejam os principais voláteis nos canais estruturais.

Futuras pesquisas acerca das mineralizações de esmeralda na região de Paraná poderão envolver diversas ramificações do estudo genético de depósitos, incluindo detalhamento estrutural, controle da mineralização e o entendimento do comportamento das rochas hospedeiras ao longo da Zona de Cisalhamento Portalegre. Adicionalmente, o estudo microtermométrico das inclusões em esmeralda e dados isotópicos de oxigênio e hidrogênio poderão fornecer informações de proveniência do fluido e das condições físico-químicas do ambiente de formação da esmeralda. Essas técnicas associadas a métodos de datação (e.g., Ar-Ar na flogopita), por exemplo, poderão estabelecer um modelo genético decisivo para o Depósito de Paraná dentro do contexto da evolução tectônica da Província Borborema.

REFERÊNCIAS

- ABDALLA, H.M.; MOHAMED, F.H. Mineralogical and geochemical investigation of emerald and beryl mineralisation, Pan-African Belt of Egypt: genetic and exploration aspects. *Journal of African Earth Sciences*, v. 28, p. 581–598, 1999.
- ALEXANDROV, P.; GIULIANI, G.; ZIMMERMANN, J.L. Mineralogy, age and fluid geochemistry of the Rila Emerald deposits, Bulgaria. *Economic Geology*, v. 96, p. 1469–1476, 2001.
- ALMEIDA, F.F.M.; HASHUI, Y.; BRITO NEVES, B.B.; FUCK, R.A. Brazilian structural provinces: an introduction. *Earth Sciences Reviews*, v. 17, ed. 1-2, p. 1-29, 1981.
- ANGELIM, L.A.A. (Ed). *Geologia e Recursos Minerais do Estado do Rio Grande do Norte*. Recife: CPRM/FAPER: 2006. 1 mapa, colorido. Escala 1:500.000.
- ARAÚJO NETO, J.F. *Mapeamento geológico da região de Caiçara (RN), Nordeste do Brasil: limites dos Terrenos Rio Piranhas e Jaguaribeano, Província Borborema*. 2016. Monografia de Conclusão de Curso – Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE.
- ARTIOLI, G.; RINALDI, R.; STAHL, K.; ZANAZZI, P.F. Structure refinements of beryl by single-crystal neutron and X-ray diffraction. *American Mineralogist*, v. 78, p. 762–768, 1993.
- AURISICCHIO, C.; FIORAVANTI, G.; GRUBESSI, O.; ZANAZZI, P. Reappraisal of the crystal chemistry of bery. *American Mineralogist*, v. 73, p. 826-837, 1988.
- AURISICCHIO, C.; CONTE, A.M.; MEDEGHINI, L.; OTTOLINI, L.; DE VITO, C. Major and trace element geochemistry of emerald from several deposits: Implications for genetic models and classification schemes. *Ore Geology Reviews*. v. 94, p. 351-366, 2018.
- BAKAKIN, V.V.; BELOV, N.V. Crystal chemistry of beryl. *Geochemistry*, v. 5, p. 484-500, 1962.
- BARRETO, S.B. *Caracterização químico-mineralógica dos berilos de Tenente Ananias – RN*. 1991. Dissertação de Mestrado - Instituto de Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE.
- BARRETO, S.B.; MULLER, A.; ARAUJO NETO, J.F.; BEZERRA, J.P.S.; SOUZA, I.M.B.A.; FRANÇA, R.H.M.; SANTOS, L.C.M.L. Vieirópolis Pegmatite Field, Northwest of Paraíba State, Brazil: New Occurrences of Amazonite Pegmatites. In: Jacobson, M. I. (ed.), *Second Eugene E. Foord Pegmatite Symposium: Abstracts, Short Papers, Posters and Program*. Denver: Friends of Mineralogy, Colorado Chapter, 2016, p. 24-26.
- BARTON, M.D.; YOUNG, S. Non-pegmatitic deposits of beryllium: mineralogy, geology, phase equilibria and forigin. In: Grew, E.S. (ed.), *Beryllium: Mineralogy,*

Petrology, and Geochemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 50, p. 591–691, 2002.

BEURLIN, H.; BARRETO, S.; MARTIN, R.; MELGAREJO, J.; DA SILVA, M.R.R.; SOUZA NETO, J.A.; The Borborema Pegmatite Province, NE-Brazil revisited. *Estudos Geológicos*, v. 19, n. 2, p. 62-66, 2009.

BEUS, A.A.; MINEEV, D.A. *Some Geological and Geochemical Features of the Muzo-Coscuez Emerald Zone, Cordillera Oriental, Colombia*. Empresa Colombiana de Minas, 1972, 55 p.

BEZERRA, J.P.S. *Mapeamento geológico na região de Vieirópolis, Paraíba (PB), Terreno Rio Piranhas, Província Borborema, Nordeste do Brasil*. 2016. Monografia de Conclusão de Curso. Centro de Tecnologia e Geociências – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE.

BLENKINSOP, T. G.; TRELOAR, P.J. Geometry, classification and kinematics of S-C and S-C' fabrics in the Mushandike area, Zimbabwe. *Journal of Structural Geology*, v. 17, p. 397-408, 1995.

BRAGG, W.; WEST, J. The structure of beryl. $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$. *Proceedings of the Royal Society*, v. 111, p. 691-714, 1926.

BRITO NEVES, B.B.; SANTOS, E.J.; VAN SCHMUS, W.R. Tectonic History of the Borborema Province. In: CORDANI, U.G.; MILANI, E.J.; TOMAZ FILHO, A.; CAMPOS, D.A. *Tectonic Evolution of South America*. Rio de Janeiro: 31st International Geological Congress, 2000, p. 151-182.

BRITO NEVES, B.B.; FUCK, R.A.; PIMENTEL, M.M. The Brasiliano collage in South America: a review. *Brazilian Journal of Geology*, v. 44, n. 3, p. 493-518, 2014.

CAVALCANTI NETO, M.T.O.; BARBOSA, R.V.N. 2007. As esmeraldas de Lajes, Caiçara do Rio dos Ventos e São Tomé/RN. *Holos*, v. 2, p. 92–104.

ČERNÝ, P.; HAWTHORNE, F.C. Refractive indexes versus alkali contents in beryl: general limitations and applications to some pegmatitic types. *Canadian Mineralogist*, v. 4, n. 14, p. 491 – 497, 1976.

CLARK, R.N.; ROUSH, T.L. Reflectance spectroscopy: quantitative analysis techniques for remote sensing applications. *Journal of Geophysical Research*, v. 89, n. B7, p. 6329-6340, 1984.

CLARK, R.N.; KING, T.V.V.; KLEJWA, M.; SWAYZE, G.A. High spectral resolution reflectance spectroscopy of minerals. *Journal of Geophysical Research*, v. 95, n. B8, p. 12.653-12.680, 1990.

CLARK, R.N. Spectroscopy of rocks and minerals, and principles of spectroscopy. In: RENCZ, A.N. (ed.), *Manual of remote sensing: Remote Sensing for the Earth Science*. Vol. 3, New York: John Wiley and Sons, 1999, p. 3-58.

CLARK, R.N.; SWAYZE, G.A.; LIVO, K.E.; KOKALY, R.F.; SUTLEY, S.J.; DALTON, J.B.; MCDUGAL, R.R.; GENT, C.A. Imaging spectroscopy: Earth and planetary remote sensing with the USGS Tetracorder and expert systems. *Journal of Geophysical Research*, v. 108, n. E12, p. 5-44, 2003.

DYAR, M.D. Mossbauer spectra of biotite from metapelites. *American Mineralogist*, v. 75, p. 656-666, 1990.

EIDT, T.; SCHWARZ, D. Die Smaragde von Carnaíba, Bahia, Brasilien; Vorkommen und Charakteristika. *Z. Dt. Gemmol. Ges.* v. 36, n. ¾, 1987.

FAYE, G.H. The optical absorption spectrum of tetrahedrally bonded Fe³⁺ in orthoclase. *The Canadian Mineralogist*, v. 10, p.112-117, 1969.

FERREIRA, C.A.; SANTOS, E.J. *Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil, Jaguaribe SE. Folha SB.24-Z*. Brasília: CPRM. 2000. 1 mapa, colorido. Escala 1:500.000.

FERSMANN, A. Geochemische Migration der Elemente. *Abhandlungen zur praktischen Geologie und Bergwirtschaftslehre*, v. 18, p. 74-118, 1929.

FRIDRICHOVÁ, J.; BACÍK, P.; BIZOVSKÁ, V.; LIBOWITZKY, E.; ŠKODA, R.; UHER, P.; OZDÍN, D.; ŠTEVKO, M. Spectroscopic and bond-topological investigation of interstitial volatiles in beryl from Slovakia. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 43, p. 419– 437, 2016.

FUKUDA, J.; SHINODA, K.; Coordination of water molecules with Na⁺ cations in a beryl channel as determined by polarized IR spectroscopy. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 35, p. 347-357, 2008.

GARSTONE, J.D. The geological setting and origin of emeralds from Menzies, Western Australia. *Journal of the Royal Society of Western Australia*, v. 64, p. 53–64, 1981.

GAVRILENKO, E.V.; PÉREZ, B.C. Characterisation of emeralds from the Delbegetey deposit, Kazakhstan. In: STANLEY, C.J., et al. (ed.), *Mineral Deposits: Processes to Processing*, Rotterdam: Balkema, 1999, p. 1097–1100.

GAVRILENKO, E.V.; PÉREZ, B.C.; BOLIBAR, R.; CASTROVIEJO GARCIA DEL AMO, D. Emeralds from the Delbegetey deposit (Kazakhstan): mineralogical characteristics and fluid inclusion study. *Mineralogical Magazine*, v. 70, p. 159–173, 2006.

GIBBS, G V.; BRECK, D.W; Meagher, E.P. Structural refinement of hydrous and anhydrous synthetic beryl and emerald. Al₂Be₃Si₆O₁₈Al_{1.9} Cr_{0.1}Be₃Si₆O₁₈. *Lithos*, v. 1, p. 275-285, 1968.

GIULIANI, G.; SILVA, L.J.H.D.; COUTO, P. Origin of emerald deposits of Brazil. *Mineral. Deposita*, v. 25, p. 57-64, 1990.

GIULIANI, G.; CHEILLETZ, A.; ARBOLEDA, C.; CARRILLO, V.; RUEDA, F.; BAKER, J.H. An evaporitic origin of the parent brines of Colombian emeralds: fluid inclusion and sulphur isotope evidence. *European Journal of Mineralogy*, v. 7, p. 151–165, 1995.

GIULIANI, G.; FRANCE-LANORD, C.; ZIMMERMANN, J.L.; CHEILLETZ, A.; ARBOLEDA, C.; CHAROY, B.; COGET, P.; FONTAN, F.; GIARD, D. Fluid composition, δD of channel H_2O , and $\delta^{18}O$ of lattice oxygen in beryls: genetic implications for Brazilian, Colombian, and Afghanistani emerald deposits. *International Geology Reviews*, v. 39, p. 400-424, 1997.

GIULIANI, G.; CHAUSSIDON, M.; SCHUBNEL, H.J.; PIAT, D.H.; ROLLION-BARD, C.; FRANCE-LANORD, C.; GIARD, D.; DE NARVAEZ, D.; RONDEAU, B. Oxygen isotopes and emerald trade routes since antiquity. *Science*, v. 287, p. 631–633, 2000.

GIULIANI, G.; JARNOT, M.; NEUMEIER, G.; OTTAWAY, T.; SINKANKAS, J.; STAEBLER, G. (eds). Emerald – The Most Valuable Beryl; the Most Precious Gemstone. *ExtraLapis English No. 2, Lapis International*, LLC East Hampton, CT, 2002, 102 p.

GOMES, J.R.C.; VASCONCELOS, A.M.; TORRES, P.F.M. *Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil, Jaguaribe SW. Folha SB.24-Y*. Brasília: CPRM. 2000. 1 mapa, colorido. Escala 1:500.000.

GRAZIANI, G.; LUCCHESI, S. Einschlusse und Genese eines Vanadiumberyllis von Salininha/BA, Brasilien. *Z. Dt. Gemmol. Ges.*, v. 28, n. 3, p. 134-145, 1979.

GRAZIANI, G.; GUBELIN, E.; LUCCHESI, S. The genesis of an emerald from the Kitwe District, Zambia. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, p. 175–186, 1983.

GROAT, L.A.; MARSHALL, D.D.; GIULIANI, G.; MURPHY, D.C.; PIERCEY, S.J.; JAMBOR, J.L.; MORTENSEN, J.K.; ERCIT, T.S.; GAULT, R.A.; MATTEY, D.P.; SCHWARZ, D.; MALUSKI, H.; WISE, M.A.; WENGZYNOWSKI, W.; EATON, D.W. Mineralogical and geochemical study of the Regal Ridge Emerald Showing, Southeastern Ukon. *The Canadian Mineralogist*, v. 40, n. 5, p. 1313-1338, 2002.

GROAT, L.A.; GIULIANI, G.; MARSHALL, D.D.; TURNER, D. Emerald deposits and occurrences: a review. *Ore Geology Reviews*, v. 34, p. 87-112, 2008.

GRUNDMANN, G.; MORTEANI, G. Emerald mineralization during regional metamorphism; the Habachtal (Austria) and Leydsdorp (Transvaal, South Africa) deposits. *Economic Geology*, v. 84, p. 1835-1849, 1989.

GRUNDMANN, G.; MORTEANI, G. Emerald formation during regional metamorphism: the Zabara, Sikeit and Um Kabu deposits (Eastern Desert, Egypt). *International Conference on Geoscientific Research in Northeast Africa*, Proceedings, p. 495–498, 1993.

GUBELIN, E.J. Emeralds from Sandawana. *Journal of Gemmology*, v. 6, p. 340–354, 1958.

HAMMARSTROM, J.M. Mineral chemistry of emeralds and some minerals from Pakistan and Afghanistan: an electron microprobe study. In: KAZMI, A.H.; SNEE, I.W. *Emeralds of Pakistan: Geology, Gemology and Genesis*. Nova Iorque: Van Nostrand Reinhold, 1989, p. 125-150.

HÄNNI, H.A. A contribution to the separability of natural and synthetic emeralds. *Journal of Gemmology*, v. 18, n. 2, p. 71-77, 1982.

HÄNNI, H.A.; KLEIN, H.H. Ein Smaragdorkommen in Madagaskar. *Zeitschrift der Deutschen Gemmologischen Gesellschaft*, v. 21, p. 71–77, 1982.

HÄNNI, H.A.; KEREZ, C.J. Neues vom Smaragd-Vorkommen von Sta. Terezinha de Goiás, Brasilien. *Z. Dt. Gemmol. Ges.*, v. 32, n. 1, p. 50-58, 1983.

HÄNNI, H.A.; SCHWARZ, D.; FISHCER, M. Die Smaragde der Belmont Mine bei Itabira, Minas Gerais, Brasilien; Vorkommen und Charakteristika. *Z. Dt. Gemmol. Ges.*, v. 36, n. ½, p. 33-49, 1987.

HAWTHORNE, F.C.; OBERTI, R.; HARLOW, G.E.; MARESCH, W.V.; MARTIN, R.F.; SCHUMACHER, J.C.; WELCH, M.D. Nomenclature of the amphibole supergroup. *American Mineralogist*, v. 97, p. 2031-2048, 2012.

JARDIM DE SÁ, E.F. *A Faixa Seridó (Província Borborema, NE do Brasil) e o seu significado geodinâmico na Cadeia Brasileira/Pan-Africana*. 1994. Tese de Doutorado – Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, DF.

JOCHUM, K.P.; WEIS, U.; STOLL, B.; KUZMIN, D.; YANG, Q.; RACZEK, I.; JACOB, D.E.; STRACKE, A.; BIRBAUM, K.; FRICK, D.A.; GÜNTHER, D.; ENZWEILER, J. Determination of reference values for NIST SRM 610-617 glasses following ISO guidelines. *Geostandards and Geoanalytical Research*, v. 35, p. 397–429, 2011.

KAZMI, A.H.; SNEE, L.W. Geology of the world emerald deposits: a brief review. In: KAZMI, A.H.; SNEE, L.W. (eds.), *Emeralds of Pakistan – Geology, Gemology and Genesis, Geological Survey of Pakistan*. Elite Publishers Limited, Karachi, Pakistan and Van Nostrand Reinhold Company, New York, U.S.A., p. 13–38, 1989.

KEELING, J.L. Review of a new theory on emerald formation in schist-hosted deposits. *Australian Gemmologist*, v. 17, n. 11, p. 440–442, 1991.

KIEVLENKO, E.Y. *Geology of Gems* (English edition). A. Soregaroli (ed.), *Ocean Pictures Ltd.*, Littleton, CO, U.S.A. 2003, 432 p.

KLEIN, C.; DUTROW, B. *Manual de ciência dos minerais*. Tradução e revisão técnica: Rualdo Menegat. 23ª edição. Porto Alegre: Bookman, 2012. 716p.

KOVALOFF, P. Geologist's report on Somerset emeralds. *South African Mining and Engineering Journal*, v. 39, p. 101–103, 1928.

KOZLOWSKI, A.; METZ, P.; ESTRADA JARAMILLO, H.A. Emeralds from Somondoco, Colombia: chemical composition, fluid inclusions and origin. *Neues Jahrbuch für Mineralogie. Abhandlungen*. v. 159, p. 23–49, 1988.

LEAKE, B.E.; WOOLLEY, A.R.; ARPS, C.E.S.; BIRCH, W.D.; GILBERT, M.C.; GRICE, J.D.; HAWTHORNE, F.C.; KATO, A.; KISCH, H.J.; KRIVOVICHEV, V.G.; LINTHOUT, K.; LAIRD, K.; MANDARINO, J.A.; MARESCH, W.V.; NICKEL, E.H.; SCHUMACHER, J.C.; SMITH, D.C.; STEPHENSON, N.C.N.; UNGARETTI, L.; WHITTAKER, E.J.W.; YOUZHI, G. Nomenclature of amphiboles: report of the Subcommittee on Amphiboles of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. *The Canadian Mineralogist*, v. 35, p. 219-246, 1997.

LEITMEIER, H. Das Smaragdorkommen in Habachtal in Salzburg und seine Mineralien. *Tschermak's Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, v. 49, p. 245–368, 1937.

LIRA SANTOS, G. *Mapeamento geológico da região a leste de Major Sales (RN), Nordeste do Brasil: Limite dos terrenos Jaguaribeano e Rio Piranhas-Seridó, Província Borborema*. 2017 Monografia de Conclusão de Curso. Centro de Tecnologia e Geociências – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE.

MALVERN PANALYTICAL. *FieldSpec 4 Standard-Res Spectroradiometer*. Disponível em: <https://www.asdi.com/products-and-services/fieldspec-spectroradiometers/fieldspec-4-standard-res/>. Acesso em: 19 jul. 2018.

MARSHALL, D.D.; GROAT, L.A.; FALCK, H.; DOUGLAS, H.; GIULIANI, G. Fluid inclusions from the Lened emerald occurrence; Northwest Territories, Canada: implications for Northern Cordilleran Emeralds. *Canadian Mineralogist*, v. 42, p. 1523–1539, 2004.

MARSHALL, D.; DOWNES, P.J.; ELLIS, S.; GREENE, R.; LOUGHREY, L.; JONES, P. Pressure–temperature–fluid constraints for the Poona emerald deposits, Western Australia: fluid Inclusion and stable isotope studies. *Minerals*, v. 6, n. 4, p. 130-152, 2016.

MARTIN, H.J. Some observations on southern Rhodesian emeralds and chrysoberyls. *Journal of the Chamber of Mines*, v. 4, p. 34–38, 1962.

MEDEIROS, V. C. (org.). *Geologia e Recursos Minerais da Folha Sousa SB.24-Z-A. Escala 1:250.000. Estados da Paraíba, Rio Grande do Norte e Ceará*. Recife: CPRM – Serviço Geológico do Brasil. 2008. Relatório Técnico, 312p.

MONIER, G.; ROBERT, J. Evolution of the miscibility gap between muscovite and biotite solid solutions with increasing lithium content: an experimental study in the system $K_2O-Li_2O-MgO-FeO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-HF$ at 600 ~ 2 kbar P_{H_2O} : comparison with natural lithium micas. *Mineralogical Magazine*, v. 50, p. 641-651, 1986.

MORAES, J. F. S. *Gemas do Estado do Rio Grande do Norte*. Recife: CPRM – Serviço Geológico do Brasil. 1999. Relatório Técnico, 72p.

NASCIMENTO, M.A.L.; GALINDO, A.C.; MEDEIROS, V.C. Ediacaran to Cambrian magmatic suites in the Rio Grande do Norte domain, extreme Northeastern Borborema Province (NE of Brazil): Current Knowledge. *Journal of South American Earth Science*, v. 58, p. 281-299, 2015.

NEVES, S.P.; BRUGUIER, O.; SILVA, J.M.R.; BOSCH, D.; ALCANTARA, V.C.; LIMA, C.M. The age distributions of detrital zircons in metasedimentary sequences in eastern Borborema Province (NE Brazil): Evidence for intracontinental sedimentation and orogenesis? *Precambrian Research*, v. 175, p. 187-205, 2009.

NEVES, S.P. Constraints from zircon geochronology on the tectonic evolution of the Borborema Province (NE Brazil): Widespread intracontinental Neoproterozoic reworking of a Paleoproterozoic accretionary orogen. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 58, p. 150-164, 2015.

NEVES, S.P.; SILVA, J.M.R.; BRUGUIER, O. Geometry, kinematics and geochronology of the Sertânia Complex (central Borborema Province, NE, Brazil): accessing the role of accretionary versus intraplate processes during West Gondwana assembly. *Precambrian Research*, v. 298, p. 552-571, 2017.

NÓBREGA, M. A. *Evolução estrutural e termocronológica meso-cenozóica da Zona de Cisalhamento Portalegre, Nordeste do Brasil*. 2004. Dissertação de Mestrado - Centro de Ciências Exatas e da Terra – UFRN, Natal, RN.

NWE, Y.Y., GRUNDMANN, G. Evolution of metamorphic fluids in shear zones: the record from the emeralds of Habachtal, Tauern window, Austria. *Lithos*, v. 25, p. 281–304, 1990.

OLIVEIRA, R.G. *Arcabouço geofísico, isostasia e causas do magmatismo cenozóico da Província Borborema e de sua Margem Continental (NE do Brasil)*. 2008. Tese de doutorado - Centro de Ciência Exatas e da Terra, Universidade do Rio Grande do Norte, Natal, RN.

OTERO MUÑOZ, G.; BARRIGA VILLALBA, A.M. *Esmeraldas de Colombia*. Bogota: Banco de la Republica, 1948, 133p.

OTTAWAY, T.L. *The Geochemistry of the Muzo Emerald Deposit, Colombia*. Dissertação de Mestrado - University of Toronto, Toronto, Canada, 1981. 216 p.

PADILHA, A.L.; VITORELLO, Í.; PÁDUA, M.B.; FUCK, R.A. Deep magnetotelluric signatures of the early Neoproterozoic Cariris Velhos tectonic event within the Transversal sub-province of the Borborema Province, NE Brazil. *Precambrian Research*, v. 275, p. 70-83, 2016.

PETRUSENKO, S.; ARNAUDOV, V.; KOSTOV, I. Emerald pegmatite from the Urdini Lakes, Rila Mountains. *Annuaire de l'Université de Sofia, Faculté de Géologie et Géographie*, v. 59, p. 247–268, 1966.

POLLI, G.; SABIONI, A.C.S.; FERREIRA, A.C.M.; DEREPPE, J.-M.; ROESER, H.M.P. Comportamento físico-químico do berilo a altas temperaturas. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 36, n. 4, p. 593-602, 2006.

PONTUAL, S., MERRY, N., GAMSON, P. *Spectral interpretation - Field manual. GMEX. Spectral Analysis guides for mineral exploration*. AusSpec International Pty. Ltd., Victoria. 2008. 189 p.

RIEDER, M.; CAVAZZINI, G.; D'YAKONOV, Y.S.; FRANK-KAMENETSKII, V.A.; GOTTARDI, G.; GUGGENHEIM, S.; KOVAL, P.V.; MULLER, G.; NEIVA, A.M.R.; RADOSLOVICH, E.W.; ROBERT, J.; SASSI, F.P.; TAKEDA, H.; WEISS, Z.; WONES, D.R. Nomenclature of the Micas. *The Canadian Mineralogist*, v. 36, p. 905-912, 1998.

RONDEAU, B.; FRITSCH, E.; PEUCAT, J.; NORDRUM, F.S.; GROAT, L. Characterization of Emeralds from a historical deposit: Byrud (Eidsvoll), Norway. *Gems and Gemology*, v. 44, n. 2, p. 108-122, 2008.

RUDNICK, R.L.; GAO, S. The composition of the continental crust. In: Rudnick, R.L. (ed.), *The Crust. Treatise on Geochemistry*, v. 3, p. 1–64, 2003.

SANTIAGO, J.S. *Mineralização de esmeralda durante a orogênese brasileira no Nordeste do Brasil: O caso do depósito da Fazenda Bonfim, estado do Rio Grande do Norte*. 2017. Dissertação de Mestrado – Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, DF.

SANTOS, E.J. Ensaio preliminar sobre terrenos e tectônica acrescionária na Província Borborema. In: *39º Congresso Brasileiro de Geologia*. Anais, Salvador, Bahia. 1996. p. 47-50.

SANTOS, E.J.; SOUZA NETO, J.A.; SILVA, M.R.R.; BEURLIN, H.; CAVALCANTI, J.A.D.; SILVA, M.G.; DIAS, V.M.; COSTA, A.F.; SANTOS, L.C.M.L.; SANTOS, R.B. Metalogênese das porções norte e central da Província Borborema. In: SILVA, M.G.; ROCHA NETO, M.B.; JOST, H.; KUYUMIJAN, R.M. *Metalogênese das províncias tectônicas brasileiras*. Belo Horizonte: CPRM, 2014. p. 343-388.

SANTOS L.C.M.L.; DANTAS, E.L.; VIDOTTI, R.M.; CAWOOD, P.A.; SANTOS, E.J.; FUCK, R.A.; LIMA, H.M. Two-stage terrane assembly in Western Gondwana: Insights from structural geology and geophysical data of central Borborema Province, NE Brazil. *Journal of Structural Geology*, v. 103, p.167-184, 2017.

SCHMETZER, K.; BERDESINSKI, W.; BANK, H. Über die Mineralart Beryll, ihre Farben und Absorptionsspektren. *Zeitschr. Gemmolog. Gesellsch*, v. 23, n. 1, p. 5–39, 1974.

SCHMETZER, K.; KIEFERT, L.; BERNHARDT, H.; BEILI, Z. Characterization of chinese hydrothermal synthetic emerald. *Gems and Gemology*, v. 33, n. 4, p. 276-291, 1997.

SCHWARZ, D. *Esmeraldas: inclusões em gemas*. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Imprensa Universitária. 1987, 439p.

SCHWARZ, D.; HANNI, H.A.; MARTIN, F.L.; FISCHER, M. The emeralds of Fazenda Boa Esperança, Tauá, Ceará, Brazil: occurrence and properties. *Journal of Gemmology*, v. 2, n. 3, p. 168-179, 1988.

SCHWARZ, D. Australian emeralds. *Australian Gemmologist*, v. 17, p. 488–497, 1991.

SCHWARZ D. The importance of solid and fluid inclusions for the characterization of natural and synthetic emeralds. In D. Giard, (ed.) *L'émeraude, Association Française de Gemmologie*, p. 71–80, 1998.

SCHWARZ, D.; GIULIANI, G. Emerald deposits a review. *Australian Gemmologist*, v. 21, p. 17-23, 2001.

SCHWARZ, D.; GIULIANI, G.; GRUNDMANN, G.; GLAS, M. Die Entstehung der Smaragde, ein vieldiskutiertes Thema. In: SCHWARZ, D., HOCHLITNER, R. (eds.), Smaragd, der kostbarste Beryll, der teuerste Edelstein. *Extra Lapis*, v. 21, p. 68–73, 2001.

SCOTT, K.M.; YANG, K. Spectral reflectance studies of white micas. *Exploration and Mining Report*, p. 35, 1997.

SIMANDL, G.J.; PARADIS, S.; BIRKETT, T. Schist-hosted emeralds. In: SIMANDL, G.J., HORA, Z.D., LEFEBURE, D.V. (eds.), Selected British Columbia Mineral Deposit Profiles. *Industrial Minerals*, v. 3, British Columbia Ministry of Energy and Mines. Open File. 1999 (a), p.10-137.

SIMANDL, G.J., PARADIS, S., BIRKETT, T. Colombia-type emeralds. In: SIMANDL, G.J., HORA, Z.D., LEFEBURE, D.V. (eds.), Selected British Columbia Mineral Deposit Profiles. *Industrial Minerals*, v. 3, British Columbia Ministry of Energy and Mines. Open File. 1999 (b), p.10-137.

SIMPSON, E.S. Minerals of Western Australia. *Perth Government Printer*, v. 1, p. 195–207, 1948.

SINKANKAS, J. Emerald and other beryls. Radnor Pennsylvania. *Chilton Book Company*. 1981. p. 542-548.

SOUZA, I.M.B.A. *Mapeamento geológico da região de Paraná (RN), Domínio Rio Grande do Norte, Nordeste do Brasil*. 2017. Monografia de Conclusão de Curso. Centro de Tecnologia e Geociências – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE.

SOUZA, L.C. (org.). Geologia e Recursos Minerais da Folha Pau dos Ferros SB.24-Z-A-II. Escala 1:100.000. Estados do Rio Grande do Norte. Recife: CPRM - Serviço Geológico do Brasil/Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2017. Relatório Técnico, 109p.

SPEER, J.A. Micas in igneous rocks. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 13, n. 1, p. 299-356, 1984.

THOMPSON, A.J.B.; HAUFF, P.L.; ROBITAILLE, A.J. Alteration mapping in exploration: application of short-wave infrared (SWIR) spectroscopy. *Society of Economic Geologists Newsletter*, v. 39, p. 15-17, 1999.

TINDLE, A.G.; WEBB, P.C. Estimation of lithium contents in trioctahedral micas using microprobe data: application to micas from granitic rocks. *European Journal of Mineralogy*, v. 2, p. 595-610, 1990.

TISCHENDORF, G.; FORSTER, H.-J.; GOTTESMANN, B. The correlation between lithium and magnesium in trioctahedral micas: improved equations for Li₂O estimation from MgO data. *Mineralogical Magazine*, v. 63, n. 1, p. 57-74, 1999.

TISCHENDORF, G.; FORSTER, H.-J.; GOTTESMANN, B. Minor- and trace-element composition of trioctahedral micas: a review. *Mineralogical Magazine*, v. 65, n. 2, p. 249-276, 2001.

VAN SCHMUS, W.R.; OLIVEIRA, E.P.; SILVA FILHO, A.F.; TOTEU, S.F.; PENAYE, J.; GUIMARÃES, I.P. Proterozoic links between the Borborema Province, NE Brazil and the Central African Fold Belt. *Geological Society Special Publications*, v. 294, p. 69-99, 2008.

VAN SCHMUS, W.R.; KOZUCH, M.; BRITO NEVES, B.B. Precambrian history of the Zona Transversal of the Borborema Province, NE Brazil: Insights from Sm-Nd and U-Pb geochronology. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 31, p. 277-252, 2011.

VAPNIK, Y.; SABOT, B.; MOROZ, I. Fluid inclusions in Ianapera emerald, Southern Madagascar. *International Geology Reviews*, v. 47, p. 647-662, 2005.

VAPNIK, Y.; MOROZ, I.; ELIEZRI, I. Formation of emeralds at pegmatite-ultramafic contacts based on fluid inclusions in Kianjavato emerald, Mananjary deposits, Madagascar. *Mineralogical Magazine*, v. 70, p. 414-158, 2006.

VASCONCELOS, F.J.C. *Ocorrência de esmeralda em Pitombeiras, município de Paraná, Estado do Rio Grande do Norte*. 1984. Especialização em Gemologia - Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG.

VLASOV, K.A.; KUTAKOVA, E.I. *Izumrudnye Kopi*. Moscou: Moscow Akademiya Nauk SSSR. 1960, 252 p.

WALTON, L. *Exploration criteria for gemstone deposits and their application to Yukon geology*. Exploration and Geological Services Division, Yukon Region, Indian and Northern Affairs Canada, Open File, 1996, 130 p.

WALTON, L. *Exploration criteria for coloured gemstone deposits in the Yukon*. Yukon. Yukon Geological Survey. 2004. 184 p.

WEBSTER, R. *Gems, their sources, descriptions and identification*. Third edition, London: Butterworth and Co. publishers. 938 p.

WOOD, D.L.; NASSAU, K. Infrared spectra of foreign molecules in beryl. *Journal of Chemical Physics*, v. 47, p. 2220-2228, 1967.

WOOD, D.L.; NASSAU, K. The characterization of beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy. *The American Mineralogist*, v. 53, 777–800, 1968.

ZAMBONINI, F.; CAGLIOTO, V. Ricerche chimiche sulla roosterite di San Piero in Campo (Isola d'Elba) e sui berilli in generale. *Gazzetta Chimica Italiana*, v. 58, p. 131–152, 1928.

ZWAAN, J.C.; SEIFERT, A.; VRÁNA, S.; LAURS, B.M.; ANCKAR, B.; SIMMONS, W.B.; FALSTER, A.U.; LUSTENHOUWER, W.J.; MUHLMEISTER, S.; KOIVULA, J.I.; GARCIA-GUILLERMINET, H. Emeralds from the Kafubu area, Zambia. *Gems and Gemology*, v. 41, p. 116-148, 2005.

ZWAAN, J.C. Gemmology, geology and origin of the Sandawana emerald deposits, Zimbabwe. *Scripta Geologica*, v. 131, p.1-211, 2006.

ZWAAN, J.C.; JACOB, D.E.; Haeger, T.; Cavalcanti Neto, M.T.O.; Kanis, J. Emeralds from the Fazenda Bonfim Region, Rio Grande do Norte, Brazil. *Gems and Gemology*, v. 48, n. 1, p. 2–17, 2012.

ANEXO A – ANÁLISE GEOQUÍMICA DE ROCHA TOTAL POR ICP-MS E ICP-ES

Analito	Unidade	LDM	EM-21 (flogopita xisto)	EM-86 (flogopita xisto)	EM-90 (flogopita xisto)	EM-114 (flogopita xisto)
SiO ₂	%	0,01	45,67	48,46	52,36	49,35
TiO ₂	%	0,01	0,58	0,70	0,70	0,49
Al ₂ O ₃	%	0,01	14,20	13,50	11,03	14,58
Fe ₂ O ₃	%	0,04	10,84	8,07	7,83	7,51
MgO	%	0,01	14,55	12,90	12,91	12,94
CaO	%	0,01	0,89	2,68	4,50	1,76
Na ₂ O	%	0,01	0,49	1,08	1,02	2,00
K ₂ O	%	0,01	9,64	7,09	5,52	7,84
P ₂ O ₅	%	0,01	0,55	1,11	1,09	0,75
MnO	%	0,01	0,18	0,13	0,13	0,13
Cr ₂ O ₃	%	0,002	0,14	0,11	0,14	0,12
PF	%	-5,1	1,5	3,4	2,0	1,7
Ba	ppm	1,0	1206	1936	1608	2154
Ni	ppm	20,0	633	456	460	512
Be	ppm	1,0	300	55	99	124
Co	ppm	0,2	46	46	45	41
V	ppm	8,0	86	95	110	80

PF = perda ao fogo; LDM = limite de detecção do método.

ANEXO B – ANÁLISE QUÍMICA DE FLOGOPITA POR EPMA

Amostra	EM04								EM11								EM21			
	1	2	3	4	5	6	MÉDIA	DP	1	2	3	4	5	MÉDIA	DP	1	2	3	4	
SiO ₂	40,17	39,72	40,62	39,07	38,71	40,59	39,81	0,73	42,65	41,11	41,28	40,14	41,71	41,38	0,82	39,01	39,61	40,33	38,66	
TiO ₂	0,74	1,02	0,89	0,78	0,46	0,55	0,74	0,19	0,03	0,90	0,38	0,77	0,76	0,57	0,32	0,78	0,94	0,74	0,59	
Al ₂ O ₃	12,48	12,46	12,74	11,84	12,31	12,60	12,40	0,28	14,03	13,69	13,59	13,20	13,86	13,67	0,28	12,88	13,24	13,35	13,03	
FeO	9,88	10,38	10,35	9,29	10,26	10,06	10,04	0,37	9,63	10,11	9,58	9,26	10,00	9,72	0,31	10,34	9,86	11,10	10,49	
MnO	0,11	0,32	0,24	0,15	0,22	0,15	0,20	0,07	0,29	0,51	0,47	0,40	0,38	0,41	0,08	0,21	0,11	0,29	0,15	
MgO	18,43	17,76	18,28	18,56	18,33	18,55	18,32	0,27	15,36	15,25	15,01	15,37	15,18	15,23	0,13	16,80	17,41	17,18	16,39	
CaO	0,01	0,03	0,03	0,07	0,06	0,06	0,04	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,03	0,00	0,00	0,02	
Na ₂ O	0,08	0,07	0,06	0,07	0,08	0,08	0,07	0,01	0,07	0,11	0,04	0,07	0,10	0,08	0,02	0,12	0,14	0,09	0,37	
K ₂ O	10,04	9,97	10,07	10,01	10,33	10,15	10,10	0,12	10,33	10,15	10,02	10,36	9,99	10,17	0,15	10,02	10,09	10,34	9,92	
F	4,73	4,73	4,70	5,07	4,77	4,62	4,77	0,14	6,55	6,26	6,23	6,20	6,23	6,30	0,13	4,81	4,89	4,74	4,50	
Cl	0,01	0,06	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,05	0,03	0,00	0,21	
Cr ₂ O ₃	0,13	0,11	0,28	0,12	0,13	0,15	0,15	0,06	0,00	0,12	0,03	0,08	0,00	0,05	0,05	0,07	0,20	0,15	0,26	
NiO	0,09	0,00	0,15	0,08	0,06	0,14	0,08	0,05	0,06	0,12	0,02	0,08	0,04	0,06	0,03	0,09	0,09	0,07	0,13	
Li ₂ O	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,00	0,03	0,03	0,03	0,04	
H ₂ O	1,74	1,70	1,81	1,48	1,64	1,83	1,70	0,12	0,93	1,02	0,98	0,95	1,05	0,99	0,04	1,59	1,63	1,77	1,68	
Subtotal	98,64	98,37	100,25	96,62	97,36	99,54	98,46	1,22	99,99	99,38	97,70	96,92	99,38	98,67	1,16	96,84	98,26	100,19	96,45	
O=F,Cl	1,99	2,01	1,98	2,14	2,01	1,95	2,01	0,06	2,76	2,63	2,63	2,61	2,63	2,65	0,05	2,04	2,07	2,00	1,94	
Total	96,65	96,36	98,27	94,48	95,36	97,60	96,45		97,23	96,75	95,08	94,30	96,75	96,02		94,80	96,20	98,19	94,50	
Si	6,048	6,023	6,029	6,028	5,958	6,057	6,024	0,032	6,333	6,182	6,283	6,190	6,242	6,246	0,057	6,019	5,999	6,016	5,999	
Al ^{IV}	1,952	1,977	1,971	1,972	2,042	1,943	1,976	0,032	1,667	1,818	1,717	1,810	1,758	1,754	0,057	1,981	2,001	1,984	2,001	
Al ^{VI}	0,263	0,249	0,257	0,181	0,191	0,273	0,236	0,036	0,789	0,609	0,722	0,588	0,687	0,680	0,074	0,361	0,362	0,363	0,382	
Ti	0,084	0,117	0,099	0,091	0,053	0,062	0,084	0,022	0,003	0,102	0,044	0,089	0,086	0,065	0,036	0,090	0,108	0,083	0,069	
Cr	0,015	0,014	0,033	0,014	0,015	0,017	0,018	0,007	0,000	0,014	0,004	0,010	0,000	0,005	0,005	0,009	0,024	0,018	0,032	
Fe ²⁺	1,244	1,316	1,285	1,199	1,320	1,255	1,270	0,042	1,196	1,272	1,219	1,194	1,252	1,227	0,031	1,335	1,248	1,384	1,361	
Mn	0,014	0,041	0,031	0,020	0,029	0,019	0,025	0,009	0,037	0,065	0,061	0,052	0,049	0,053	0,010	0,027	0,014	0,037	0,020	
Mg	4,138	4,015	4,043	4,269	4,206	4,127	4,132	0,087	3,401	3,418	3,406	3,532	3,386	3,428	0,053	3,863	3,930	3,821	3,790	
Ni	0,011	0,000	0,018	0,009	0,007	0,016	0,010	0,006	0,007	0,014	0,003	0,009	0,005	0,008	0,004	0,011	0,011	0,008	0,016	
Li	0,014	0,017	0,015	0,014	0,015	0,014	0,015	0,001	0,027	0,028	0,030	0,028	0,028	0,028	0,001	0,021	0,018	0,019	0,023	
Ca	0,002	0,005	0,005	0,011	0,009	0,010	0,007	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,001	0,001	0,005	0,000	0,000	0,004	
Na	0,023	0,022	0,017	0,021	0,022	0,023	0,021	0,002	0,019	0,031	0,013	0,022	0,028	0,023	0,007	0,036	0,040	0,025	0,110	
K	1,928	1,929	1,907	1,969	2,028	1,933	1,949	0,040	1,957	1,946	1,944	2,037	1,907	1,958	0,043	1,972	1,949	1,967	1,964	
OH	1,745	1,715	1,794	1,521	1,681	1,820	1,714	0,098	0,922	1,024	0,997	0,974	1,046	0,993	0,043	1,638	1,651	1,764	1,736	
F	2,253	2,268	2,206	2,476	2,319	2,180	2,282	0,097	3,078	2,975	3,000	3,024	2,951	3,006	0,044	2,349	2,342	2,236	2,210	
Cl	0,002	0,016	0,000	0,004	0,000	0,000	0,004	0,006	0,000	0,001	0,003	0,001	0,003	0,002	0,001	0,014	0,007	0,000	0,054	

DP = Desvio Padrão

Amostra	EM21						EM82						EM08					
	5	6	7	8	MEDIA	DP	1	2	3	4	5	MEDIA	DP	1	2	3	MEDIA	DP
SiO ₂	38,14	40,20	39,39	39,87	39,40	0,71	39,16	39,35	39,49	39,58	39,96	39,51	0,27	39,10	38,67	39,12	38,96	0,21
TiO ₂	1,04	0,57	0,63	0,69	0,75	0,16	1,13	1,05	0,86	0,84	1,15	1,01	0,13	0,77	0,92	0,75	0,81	0,08
Al ₂ O ₃	13,11	13,43	13,30	13,24	13,20	0,17	13,51	13,07	13,30	13,14	12,72	13,15	0,26	13,41	13,04	13,32	13,25	0,16
FeO	10,32	11,23	11,01	11,21	10,69	0,48	13,53	13,56	13,63	12,88	12,79	13,28	0,36	10,42	9,62	10,35	10,13	0,36
MnO	0,05	0,25	0,17	0,23	0,18	0,07	0,24	0,27	0,23	0,19	0,30	0,24	0,03	0,10	0,17	0,20	0,15	0,04
MgO	17,08	17,19	16,68	16,97	16,96	0,31	15,49	15,30	15,60	15,77	16,14	15,66	0,28	18,47	18,90	18,78	18,72	0,18
CaO	0,01	0,00	0,01	0,04	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,02	0,02	0,01
Na ₂ O	0,12	0,08	0,14	0,08	0,14	0,09	0,05	0,08	0,06	0,08	0,05	0,07	0,01	0,12	0,12	0,16	0,13	0,02
K ₂ O	9,95	10,14	9,89	9,94	10,04	0,14	9,91	10,01	10,09	9,94	9,91	9,97	0,07	10,00	9,87	9,93	9,93	0,05
F	4,57	4,90	4,60	4,72	4,72	0,14	4,08	4,06	4,10	4,21	4,54	4,20	0,18	2,47	2,51	2,67	2,55	0,09
Cl	0,01	0,01	0,03	0,03	0,05	0,06	0,04	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
Cr ₂ O ₃	0,12	0,18	0,24	0,23	0,18	0,06	0,11	0,17	0,08	0,18	0,13	0,14	0,04	0,34	0,14	0,27	0,25	0,08
NiO	0,18	0,12	0,02	0,12	0,10	0,04	0,02	0,01	0,04	0,00	0,06	0,03	0,02	0,09	0,08	0,04	0,07	0,02
Li ₂ O	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,00	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00
H ₂ O	1,70	1,68	1,74	1,73	1,69	0,06	2,01	2,02	2,02	1,95	1,82	1,96	0,07	2,82	2,76	2,73	2,77	0,04
Subtotal	96,43	100,02	97,90	99,14	98,15	1,43	99,34	98,99	99,53	98,82	99,61	99,26	0,31	98,13	96,82	98,35	97,77	0,67
O=F,Cl	1,92	2,07	1,95	2,00	2,00	0,05	1,73	1,71	1,73	1,78	1,91	1,77	0,07	1,04	1,06	1,12	1,07	0,04
Total	94,50	97,95	95,95	97,15	96,16		97,61	97,29	97,81	97,04	97,70	97,49		97,09	95,77	97,23	96,70	
Si	5,910	6,010	6,006	6,010	5,996	0,033	5,936	5,989	5,977	6,013	6,030	5,989	0,032	5,875	5,874	5,869	5,873	0,003
Al ^{IV}	2,090	1,990	1,994	1,990	2,004	0,033	2,064	2,011	2,023	1,987	1,970	2,011	0,032	2,125	2,126	2,131	2,127	0,003
Al ^{VI}	0,304	0,378	0,397	0,363	0,364	0,025	0,350	0,335	0,351	0,365	0,292	0,338	0,025	0,249	0,208	0,224	0,227	0,017
Ti	0,122	0,065	0,073	0,078	0,086	0,019	0,128	0,121	0,097	0,096	0,131	0,115	0,015	0,087	0,105	0,085	0,092	0,009
Cr	0,014	0,022	0,029	0,027	0,022	0,007	0,014	0,021	0,010	0,022	0,015	0,016	0,005	0,040	0,017	0,032	0,030	0,010
Fe ²⁺	1,337	1,404	1,404	1,414	1,361	0,051	1,716	1,726	1,725	1,637	1,614	1,684	0,048	1,310	1,222	1,299	1,277	0,039
Mn	0,007	0,031	0,022	0,030	0,024	0,009	0,031	0,034	0,029	0,025	0,038	0,031	0,004	0,013	0,021	0,025	0,020	0,005
Mg	3,944	3,830	3,790	3,813	3,847	0,056	3,501	3,472	3,519	3,571	3,630	3,539	0,056	4,138	4,280	4,200	4,206	0,058
Ni	0,022	0,015	0,002	0,014	0,012	0,006	0,003	0,001	0,005	0,000	0,008	0,003	0,003	0,011	0,009	0,005	0,008	0,003
Li	0,020	0,019	0,022	0,020	0,020	0,002	0,027	0,028	0,027	0,026	0,024	0,026	0,001	0,014	0,013	0,013	0,013	0,001
Ca	0,002	0,000	0,001	0,006	0,002	0,002	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,004	0,003	0,003	0,001
Na	0,036	0,022	0,041	0,024	0,041	0,027	0,016	0,024	0,018	0,024	0,014	0,019	0,004	0,035	0,034	0,046	0,038	0,005
K	1,967	1,933	1,923	1,910	1,948	0,022	1,916	1,944	1,948	1,925	1,907	1,928	0,016	1,917	1,912	1,901	1,910	0,007
OH	1,760	1,680	1,772	1,740	1,718	0,050	2,032	2,048	2,037	1,974	1,835	1,985	0,079	2,828	2,792	2,733	2,784	0,039
F	2,238	2,317	2,220	2,251	2,271	0,053	1,957	1,952	1,962	2,024	2,165	2,012	0,081	1,171	1,206	1,266	1,215	0,039
Cl	0,002	0,003	0,008	0,008	0,012	0,016	0,011	0,000	0,001	0,002	0,000	0,003	0,004	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000

Amostra	ML09A						ML09B						
	1	2	3	4	MEDIA	DP	1	2	3	4	5	MEDIA	DP
SiO ₂	40,35	40,41	40,71	38,40	39,97	0,92	40,98	40,76	41,14	39,64	40,78	40,66	0,53
TiO ₂	0,44	1,44	0,96	1,56	1,10	0,44	1,01	1,04	0,86	0,98	0,71	0,92	0,12
Al ₂ O ₃	13,48	13,46	13,09	11,78	12,95	0,69	13,32	13,20	14,00	12,66	13,23	13,28	0,43
FeO	10,72	10,40	10,39	10,24	10,44	0,17	10,60	10,05	10,04	9,59	10,05	10,07	0,32
MnO	0,80	0,63	0,63	0,62	0,67	0,07	0,76	0,79	0,70	0,73	0,83	0,76	0,05
MgO	16,11	15,96	16,44	15,31	15,96	0,41	16,67	15,73	16,40	15,96	16,12	16,18	0,33
CaO	0,00	0,03	0,02	0,01	0,02	0,01	0,03	0,00	0,00	0,05	0,02	0,02	0,02
Na ₂ O	0,16	0,11	0,12	0,17	0,14	0,03	0,11	0,43	0,14	0,19	0,10	0,20	0,12
K ₂ O	10,14	10,12	10,00	9,76	10,00	0,15	10,04	9,81	9,89	9,94	10,20	9,97	0,14
F	4,93	4,97	5,23	4,61	4,93	0,22	5,00	4,94	4,99	4,91	5,03	4,97	0,04
Cl	0,05	0,00	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03	0,39	0,01	0,00	0,00	0,09	0,15
Cr ₂ O ₃	0,06	0,21	0,23	0,06	0,14	0,08	0,04	0,08	0,01	0,07	0,12	0,06	0,04
NiO	0,06	0,07	0,11	0,13	0,09	0,03	0,01	0,06	0,11	0,06	0,13	0,07	0,04
Li ₂ O	0,04	0,04	0,04	0,05	0,04	0,00	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,00
H ₂ O	1,62	1,64	1,51	1,59	1,59	0,05	1,66	1,53	1,68	1,55	1,60	1,60	0,06
Subtotal	98,95	99,49	99,50	94,29	98,06	2,19	100,28	98,86	100,01	96,36	98,94	98,89	1,38
O=F,Cl	2,09	2,09	2,21	1,94	2,08	0,09	2,11	2,17	2,10	2,07	2,12	2,11	0,03
Total	96,87	97,39	97,30	92,34	95,98		98,17	96,69	97,91	94,29	96,82	96,78	
Si	6,094	6,057	6,106	6,097	6,089	0,019	6,090	6,148	6,099	6,127	6,141	6,121	0,023
Al ^{IV}	1,906	1,943	1,894	1,903	1,911	0,019	1,910	1,852	1,901	1,873	1,859	1,879	0,023
Al ^{VI}	0,494	0,435	0,420	0,302	0,414	0,070	0,423	0,495	0,546	0,433	0,489	0,478	0,045
Ti	0,049	0,162	0,108	0,186	0,126	0,053	0,113	0,118	0,096	0,114	0,080	0,104	0,014
Cr	0,007	0,025	0,028	0,007	0,017	0,010	0,004	0,010	0,001	0,008	0,014	0,008	0,004
Fe ²⁺	1,354	1,304	1,303	1,360	1,330	0,027	1,317	1,268	1,245	1,240	1,266	1,267	0,027
Mn	0,102	0,079	0,080	0,084	0,086	0,009	0,095	0,101	0,088	0,095	0,106	0,097	0,006
Mg	3,627	3,566	3,676	3,624	3,623	0,039	3,693	3,536	3,624	3,676	3,619	3,630	0,055
Ni	0,007	0,008	0,014	0,016	0,011	0,004	0,001	0,007	0,013	0,007	0,016	0,009	0,005
Li	0,024	0,025	0,022	0,029	0,025	0,003	0,021	0,026	0,022	0,025	0,024	0,024	0,002
Ca	0,000	0,005	0,003	0,002	0,002	0,002	0,005	0,000	0,000	0,008	0,003	0,003	0,003
Na	0,047	0,032	0,034	0,051	0,041	0,008	0,033	0,127	0,041	0,057	0,028	0,057	0,036
K	1,954	1,934	1,912	1,977	1,944	0,024	1,902	1,886	1,870	1,959	1,959	1,915	0,037
OH	1,632	1,643	1,513	1,683	1,617	0,063	1,644	1,543	1,660	1,600	1,602	1,610	0,041
F	2,354	2,357	2,481	2,313	2,377	0,063	2,349	2,357	2,338	2,400	2,398	2,368	0,026
Cl	0,014	0,000	0,006	0,005	0,006	0,005	0,007	0,100	0,002	0,000	0,000	0,022	0,039

ANEXO C – ANÁLISE QUÍMICA DE FENGITA E MUSCOVITA POR EPMA

Amostra	EM11								EM01										
	1	2	3	4	5	6	MÉDIA	DP	1	2	3	4	5	6	7	8	9	MÉDIA	DP
SiO ₂	47,17	45,67	46,82	46,97	47,43	45,52	46,60	0,73	45,49	45,47	45,35	46,03	45,37	45,75	45,64	45,01	44,34	45,38	0,45
TiO ₂	0,33	0,21	0,61	0,22	0,30	0,27	0,32	0,13	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,15	0,00	0,02	0,00	0,03	0,05
Al ₂ O ₃	26,34	25,69	26,49	26,53	26,30	26,24	26,26	0,27	37,04	37,36	36,75	36,34	36,44	36,46	36,55	35,81	36,11	36,54	0,44
FeO	3,52	3,31	3,49	3,36	3,48	3,53	3,45	0,08	0,71	0,47	0,44	0,25	0,31	0,42	0,61	0,69	0,52	0,49	0,15
MnO	0,18	0,05	0,08	0,16	0,15	0,16	0,13	0,05	0,07	0,08	0,20	0,47	0,22	0,34	0,09	0,07	0,10	0,18	0,13
MgO	4,29	3,97	3,99	4,13	3,89	3,85	4,02	0,15	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,01	0,02	0,02	0,03	0,01	0,01
CaO	0,03	0,04	0,00	0,03	0,00	0,02	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,01
Na ₂ O	0,22	0,40	0,24	0,21	0,24	0,19	0,25	0,07	0,51	0,35	0,36	0,71	0,46	0,43	0,37	0,28	0,39	0,43	0,12
K ₂ O	10,63	10,26	10,34	10,37	10,75	10,57	10,49	0,17	9,89	10,49	10,72	10,13	10,37	10,06	10,35	10,59	10,61	10,36	0,26
F	3,03	2,67	2,58	2,96	2,88	2,64	2,79	0,17	0,06	0,17	0,13	0,30	0,19	0,13	0,05	0,13	0,17	0,15	0,07
Cl	0,00	0,03	0,01	0,00	0,03	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01
Cr ₂ O ₃	0,00	0,11	0,06	0,05	0,00	0,37	0,10	0,13	0,11	0,10	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,05	0,00	0,03	0,04
NiO	0,00	0,04	0,10	0,00	0,03	0,00	0,03	0,04	0,01	0,03	0,00	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03
Li ₂ O	0,87	0,75	0,73	0,85	0,82	0,75	0,79	0,05	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
H ₂ O	2,91	2,94	3,10	2,93	2,97	2,99	2,97	0,06	4,45	4,40	4,39	4,33	4,35	4,40	4,43	4,33	4,29	4,37	0,05
Subtotal	99,51	96,12	98,62	98,77	99,28	97,09	98,23	1,22	98,45	98,94	98,35	98,60	97,77	98,24	98,11	97,00	96,60	98,00	0,72
O=F,Cl	1,28	1,13	1,09	1,25	1,22	1,11	1,18	0,07	0,02	0,07	0,05	0,13	0,08	0,06	0,02	0,06	0,07	0,06	0,03
Total	98,24	94,99	97,54	97,52	98,06	95,97	97,05		98,42	98,86	98,30	98,47	97,69	98,18	98,09	96,94	96,52	97,94	
Si	6,500	6,505	6,488	6,503	6,546	6,439	6,497	0,032	6,095	6,077	6,105	6,171	6,132	6,147	6,142	6,146	6,087	6,123	0,031
Al ^{IV}	1,500	1,495	1,512	1,497	1,454	1,561	1,503	0,032	1,905	1,923	1,895	1,829	1,868	1,853	1,858	1,854	1,913	1,877	0,031
Al ^{VI}	2,777	2,819	2,816	2,832	2,823	2,813	2,814	0,017	3,943	3,961	3,937	3,913	3,938	3,921	3,940	3,910	3,929	3,933	0,015
Ti	0,034	0,022	0,063	0,023	0,031	0,028	0,034	0,014	0,010	0,000	0,000	0,000	0,000	0,015	0,000	0,002	0,000	0,003	0,005
Cr	0,000	0,012	0,006	0,005	0,000	0,041	0,011	0,014	0,011	0,010	0,000	0,000	0,005	0,000	0,000	0,005	0,000	0,004	0,004
Fe ²⁺	0,405	0,394	0,405	0,389	0,402	0,417	0,402	0,009	0,080	0,052	0,050	0,028	0,035	0,048	0,068	0,078	0,060	0,055	0,017
Mn	0,021	0,005	0,010	0,018	0,018	0,019	0,015	0,006	0,008	0,009	0,022	0,053	0,026	0,039	0,011	0,008	0,012	0,021	0,015
Mg	0,881	0,842	0,823	0,853	0,801	0,812	0,835	0,027	0,000	0,000	0,001	0,000	0,005	0,002	0,003	0,004	0,007	0,002	0,002
Ni	0,000	0,004	0,011	0,000	0,003	0,000	0,003	0,004	0,001	0,004	0,000	0,000	0,000	0,009	0,000	0,000	0,000	0,001	0,003
Li	0,481	0,432	0,405	0,471	0,456	0,424	0,445	0,027	0,000	0,000	0,000	0,010	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003
Ca	0,005	0,007	0,000	0,005	0,000	0,003	0,003	0,003	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,001	0,001
Na	0,059	0,109	0,063	0,056	0,065	0,053	0,067	0,019	0,134	0,091	0,095	0,184	0,120	0,113	0,097	0,073	0,103	0,112	0,030
K	1,869	1,865	1,828	1,832	1,892	1,906	1,865	0,029	1,690	1,788	1,841	1,732	1,788	1,724	1,777	1,844	1,857	1,782	0,055
OH	2,679	2,792	2,870	2,704	2,735	2,819	2,766	0,067	3,975	3,925	3,946	3,868	3,919	3,943	3,979	3,940	3,925	3,936	0,031
F	1,321	1,201	1,129	1,296	1,258	1,181	1,231	0,067	0,025	0,071	0,054	0,128	0,080	0,055	0,021	0,057	0,075	0,063	0,030
Cl	0,000	0,008	0,001	0,000	0,007	0,000	0,003	0,003	0,000	0,003	0,000	0,004	0,000	0,002	0,000	0,003	0,000	0,001	0,002

DP = Desvio Padrão

ANEXO D – ANÁLISE QUÍMICA DE ACTINOLITA POR EPMA

Amostra	EM88															MÉDIA	DP
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15		
SiO ₂	57,07	56,94	57,47	57,58	57,19	57,04	56,71	56,41	56,70	56,83	57,03	57,16	56,70	56,86	57,28	57,00	0,30
TiO ₂	0,15	0,07	0,04	0,00	0,00	0,14	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,06	0,20	0,00	0,00	0,05	0,06
Al ₂ O ₃	1,33	1,23	0,84	0,82	0,61	1,17	1,40	1,35	1,20	0,99	1,18	0,92	1,39	0,56	0,51	1,03	0,30
Cr ₂ O ₃	0,01	0,23	0,00	0,08	0,10	0,04	0,12	0,08	0,01	0,02	0,09	0,12	0,05	0,00	0,15	0,07	0,06
NiO	0,09	0,10	0,06	0,11	0,06	0,10	0,09	0,12	0,04	0,11	0,08	0,06	0,06	0,04	0,01	0,07	0,03
FeO	5,67	6,53	5,84	6,16	3,92	6,31	6,63	6,09	6,49	6,45	4,98	5,18	6,36	6,47	4,58	6,02	0,79
Fe ₂ O ₃	1,55	0,46	0,69	0,00	2,33	0,00	0,11	0,72	0,00	0,00	1,24	1,00	0,00	0,00	1,76	0,46	0,74
MnO	0,19	0,30	0,18	0,15	0,12	0,25	0,26	0,04	0,15	0,22	0,28	0,34	0,23	0,34	0,34	0,23	0,08
MgO	19,87	19,30	19,96	19,95	20,33	19,16	19,29	19,55	19,33	19,58	19,99	19,93	19,38	19,77	20,05	19,69	0,34
CaO	12,98	12,81	12,81	12,84	12,25	12,65	12,82	12,77	12,77	13,18	12,69	12,62	12,75	12,98	12,36	12,75	0,22
Na ₂ O	0,21	0,22	0,18	0,24	0,28	0,23	0,23	0,28	0,26	0,18	0,20	0,21	0,31	0,19	0,21	0,23	0,04
K ₂ O	0,08	0,05	0,04	0,07	0,07	0,09	0,09	0,09	0,05	0,04	0,08	0,08	0,09	0,08	0,07	0,07	0,02
F	0,00	0,09	0,00	0,04	0,07	0,10	0,03	0,01	0,00	0,05	0,09	0,00	0,00	0,00	0,08	0,04	0,04
Cl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
H ₂ O	2,18	2,11	2,16	2,14	2,12	2,09	2,13	2,14	2,14	2,12	2,12	2,15	2,15	2,14	2,11	2,13	0,02
Subtotal	101,38	100,45	100,27	100,19	99,44	99,37	99,89	99,66	99,18	99,76	100,05	99,85	99,67	99,41	99,48	99,86	0,53
O=F,Cl	0,00	0,04	0,00	0,02	0,03	0,04	0,01	0,01	0,00	0,02	0,04	0,00	0,00	0,00	0,03	0,02	0,02
Total	101,38	100,42	100,27	100,17	99,41	99,32	99,88	99,66	99,18	99,74	100,01	99,85	99,67	99,41	99,45	99,84	
Si	7,849	7,914	7,961	7,985	7,954	7,982	7,917	7,887	7,954	7,941	7,913	7,946	7,918	7,972	7,980	7,941	0,037
Al ^{IV}	0,151	0,086	0,039	0,015	0,046	0,018	0,083	0,113	0,046	0,059	0,087	0,054	0,082	0,028	0,020	0,059	0,037
Al ^{VI}	0,064	0,115	0,099	0,119	0,054	0,175	0,147	0,110	0,152	0,104	0,106	0,097	0,146	0,065	0,063	0,111	0,035
Ti	0,016	0,007	0,004	0,000	0,000	0,014	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,006	0,021	0,000	0,000	0,005	0,007
Cr	0,001	0,025	0,000	0,009	0,011	0,004	0,013	0,009	0,001	0,002	0,010	0,013	0,005	0,000	0,016	0,008	0,007
Ni	0,010	0,011	0,007	0,013	0,007	0,011	0,010	0,013	0,004	0,012	0,008	0,007	0,006	0,005	0,001	0,008	0,003
Fe ²⁺	0,652	0,759	0,677	0,714	0,455	0,738	0,775	0,712	0,761	0,754	0,578	0,602	0,743	0,759	0,533	0,702	0,094
Fe ³⁺	0,161	0,048	0,072	0,000	0,244	0,000	0,011	0,076	0,000	0,000	0,130	0,104	0,000	0,000	0,184	0,049	0,077
Mn	0,022	0,036	0,021	0,018	0,014	0,029	0,030	0,005	0,018	0,026	0,032	0,041	0,027	0,040	0,040	0,027	0,010
Mg	4,074	3,998	4,121	4,124	4,215	3,998	4,015	4,075	4,042	4,078	4,136	4,130	4,035	4,132	4,163	4,091	0,062
Ca	1,912	1,907	1,902	1,907	1,825	1,897	1,917	1,913	1,920	1,972	1,887	1,879	1,908	1,949	1,844	1,903	0,035
Na	0,055	0,060	0,049	0,065	0,075	0,063	0,063	0,075	0,070	0,049	0,054	0,056	0,085	0,051	0,056	0,062	0,010
K	0,014	0,009	0,007	0,013	0,013	0,015	0,016	0,016	0,009	0,007	0,015	0,014	0,016	0,014	0,012	0,013	0,003
OH	2,000	1,959	2,000	1,984	1,969	1,955	1,986	1,994	1,998	1,977	1,962	1,996	1,999	1,998	1,964	1,983	0,016
F	0,000	0,041	0,000	0,016	0,029	0,044	0,014	0,004	0,000	0,023	0,038	0,000	0,000	0,000	0,036	0,016	0,017
Cl	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,002	0,000	0,002	0,002	0,000	0,000	0,004	0,001	0,002	0,000	0,001	0,001

DP = Desvio Padrão * Fe²⁺/Fe³⁺ estimado assumindo soma dos cátions, exceto Ca, Na e K, igual a 13.

ANEXO E – ANÁLISE QUÍMICA DE ESMERALDA POR EPMA

Amostra	EM82 C3								ML01A C1					VL01A C2				
	1	2	3	4	5	6	Média	DP	1	2	3	Média	DP	1	2	3	Média	DP
SiO ₂	65,57	65,23	64,67	65,00	64,49	65,24	65,03	0,37	64,20	63,83	63,70	63,91	0,21	64,71	65,19	64,61	64,84	0,25
TiO ₂	0,02	0,07	0,00	0,00	0,06	0,00	0,03	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al ₂ O ₃	15,20	14,77	14,53	14,89	13,83	14,95	14,70	0,44	15,97	14,72	15,64	15,44	0,53	16,00	16,14	16,16	16,10	0,07
FeO	1,25	1,51	1,59	1,56	1,91	1,60	1,57	0,19	0,65	1,09	0,86	0,86	0,18	0,61	0,75	0,83	0,73	0,09
MnO	0,00	0,01	0,06	0,03	0,00	0,00	0,02	0,02	0,00	0,01	0,03	0,01	0,01	0,05	0,02	0,02	0,03	0,02
MgO	1,28	1,50	1,61	1,49	1,71	1,40	1,50	0,14	1,04	1,51	1,14	1,23	0,20	0,97	1,02	0,90	0,96	0,05
Cr ₂ O ₃	0,00	0,07	0,12	0,01	0,00	0,13	0,06	0,06	0,06	0,10	0,10	0,09	0,02	0,00	0,03	0,11	0,05	0,05
V ₂ O ₃	0,03	0,03	0,01	0,00	0,03	0,00	0,02	0,01	0,02	0,05	0,01	0,03	0,02	0,00	0,01	0,05	0,02	0,02
NiO	0,06	0,00	0,05	0,00	0,00	0,04	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,01	0,02
CaO	0,00	0,02	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,02	0,01	0,05	0,03	0,02	0,00	0,03	0,02	0,02	0,01
Na ₂ O	1,18	1,30	1,38	1,38	1,51	1,35	1,35	0,10	0,86	1,36	0,92	1,05	0,22	0,86	0,81	0,75	0,81	0,04
K ₂ O	0,01	0,05	0,06	0,03	0,07	0,04	0,04	0,02	0,01	0,05	0,04	0,03	0,02	0,02	0,06	0,00	0,03	0,02
Cs ₂ O	0,12	0,12	0,12	0,18	0,10	0,09	0,12	0,03	0,08	0,10	0,13	0,10	0,02	0,08	0,09	0,07	0,08	0,01
Cl	0,01	0,01	0,10	0,00	0,01	0,00	0,02	0,03	0,02	0,00	0,03	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
BeO	13,51	13,46	13,35	13,43	13,26	13,48	13,41	0,08	13,30	13,19	13,20	13,23	0,05	13,37	13,49	13,39	13,41	0,05
H ₂ O	2,27	2,33	2,36	2,36	2,41	2,35	2,35	0,04	2,10	2,35	2,14	2,20	0,11	2,10	2,07	2,03	2,07	0,03
Total	100,49	100,47	100,02	100,34	99,40	100,67	100,23		98,32	98,36	97,97	98,22		98,81	99,70	98,94	99,15	
Si	6,063	6,054	6,047	6,046	6,075	6,045	6,055	0,011	6,030	6,045	6,025	6,033	0,009	6,044	6,036	6,028	6,036	0,007
Ti	0,001	0,005	0,000	0,000	0,005	0,000	0,002	0,002	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Al	1,657	1,615	1,601	1,632	1,535	1,633	1,612	0,038	1,768	1,642	1,743	1,718	0,054	1,761	1,762	1,777	1,767	0,007
Fe ²⁺	0,097	0,117	0,124	0,121	0,150	0,124	0,122	0,016	0,051	0,086	0,068	0,068	0,015	0,048	0,058	0,065	0,057	0,007
Mn	0,000	0,001	0,005	0,002	0,000	0,000	0,001	0,002	0,000	0,001	0,002	0,001	0,001	0,004	0,002	0,001	0,002	0,001
Mg	0,176	0,207	0,225	0,206	0,240	0,194	0,208	0,020	0,145	0,214	0,160	0,173	0,029	0,135	0,140	0,124	0,133	0,007
Cr	0,000	0,005	0,009	0,001	0,000	0,010	0,004	0,004	0,004	0,007	0,007	0,006	0,001	0,000	0,002	0,008	0,003	0,003
V	0,002	0,002	0,001	0,000	0,002	0,000	0,001	0,001	0,001	0,003	0,001	0,002	0,001	0,000	0,000	0,003	0,001	0,001
Ni	0,004	0,000	0,004	0,000	0,000	0,003	0,002	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,001	0,001
Ca	0,000	0,001	0,002	0,000	0,001	0,000	0,001	0,001	0,002	0,001	0,005	0,003	0,002	0,000	0,003	0,002	0,002	0,001
Na	0,211	0,233	0,250	0,249	0,275	0,242	0,243	0,019	0,156	0,250	0,168	0,191	0,042	0,155	0,146	0,135	0,145	0,008
K	0,001	0,006	0,008	0,003	0,008	0,004	0,005	0,003	0,001	0,006	0,005	0,004	0,002	0,003	0,007	0,000	0,003	0,003
Cs	0,005	0,005	0,005	0,007	0,004	0,004	0,005	0,001	0,003	0,004	0,005	0,004	0,001	0,003	0,004	0,003	0,003	0,000
Be	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	0,000	3,000	3,000	3,000	3,000	0,000	3,000	3,000	3,000	3,000	0,000

DP = Desvio Padrão

Amostra	ML01A C3A					ML01A C3B					ML01A C5					ML01B C1B			
	1	2	3	Média	DP	1	2	3	Média	DP	1	2	3	Média	DP	1	2	3	4
SiO ₂	64,58	64,61	64,26	64,49	0,16	64,55	64,74	64,42	64,57	0,13	64,11	64,37	64,47	64,32	0,15	65,76	66,53	65,76	66,09
TiO ₂	0,00	0,00	0,07	0,02	0,03	0,02	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,26	0,00	0,09	0,12	0,18	0,00	0,00	0,03
Al ₂ O ₃	15,93	16,00	15,81	15,91	0,08	15,44	15,29	15,02	15,25	0,17	15,28	15,85	14,94	15,36	0,38	15,57	15,90	15,91	15,86
FeO	0,73	0,66	0,70	0,70	0,02	0,83	0,95	0,90	0,89	0,05	0,99	0,78	0,96	0,91	0,09	0,87	0,86	0,87	0,85
MnO	0,03	0,07	0,00	0,04	0,03	0,00	0,00	0,08	0,03	0,04	0,03	0,00	0,00	0,01	0,01	0,03	0,00	0,00	0,07
MgO	0,83	0,83	0,86	0,84	0,01	1,25	1,29	1,25	1,27	0,02	1,31	0,98	1,31	1,20	0,16	1,36	1,26	1,08	1,28
Cr ₂ O ₃	0,07	0,02	0,08	0,06	0,03	0,11	0,12	0,18	0,14	0,03	0,12	0,06	0,13	0,10	0,03	0,16	0,10	0,25	0,11
V ₂ O ₃	0,00	0,00	0,04	0,01	0,02	0,05	0,00	0,08	0,04	0,03	0,05	0,00	0,00	0,02	0,03	0,06	0,02	0,00	0,02
NiO	0,08	0,00	0,00	0,03	0,04	0,01	0,00	0,04	0,02	0,02	0,05	0,00	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,03
CaO	0,00	0,02	0,04	0,02	0,02	0,00	0,00	0,03	0,01	0,02	0,00	0,02	0,02	0,01	0,01	0,00	0,02	0,03	0,03
Na ₂ O	0,72	0,74	0,72	0,73	0,01	1,00	1,03	1,08	1,04	0,04	1,15	0,83	1,09	1,03	0,14	1,10	1,18	1,01	1,16
K ₂ O	0,08	0,08	0,09	0,08	0,00	0,08	0,06	0,05	0,06	0,02	0,06	0,02	0,09	0,05	0,03	0,02	0,05	0,04	0,04
Cs ₂ O	0,08	0,05	0,08	0,07	0,01	0,13	0,18	0,16	0,16	0,02	0,16	0,15	0,12	0,14	0,02	0,13	0,08	0,11	0,12
Cl	0,01	0,02	0,08	0,04	0,03	0,02	0,00	0,02	0,01	0,01	0,03	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00
BeO	13,33	13,34	13,27	13,31	0,03	13,34	13,36	13,28	13,33	0,03	13,28	13,34	13,27	13,30	0,03	13,61	13,74	13,60	13,68
H ₂ O	2,01	2,03	2,01	2,01	0,01	2,19	2,20	2,23	2,21	0,02	2,26	2,09	2,23	2,19	0,08	2,24	2,27	2,19	2,27
Total	98,49	98,48	98,12	98,36		99,01	99,22	98,82	99,02		98,88	98,74	98,65	98,76		101,08	102,00	100,83	101,65
Si	6,050	6,050	6,047	6,049	0,001	6,043	6,053	6,056	6,051	0,006	6,030	6,027	6,066	6,041	0,017	6,035	6,045	6,039	6,033
Ti	0,000	0,000	0,005	0,002	0,002	0,002	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000	0,019	0,000	0,006	0,009	0,012	0,000	0,000	0,002
Al	1,759	1,766	1,753	1,760	0,005	1,704	1,685	1,665	1,684	0,016	1,694	1,749	1,656	1,700	0,038	1,684	1,703	1,722	1,707
Fe ²⁺	0,057	0,052	0,055	0,055	0,002	0,065	0,074	0,071	0,070	0,004	0,078	0,061	0,076	0,071	0,007	0,067	0,065	0,067	0,065
Mn	0,002	0,006	0,000	0,003	0,002	0,000	0,000	0,006	0,002	0,003	0,002	0,000	0,000	0,001	0,001	0,002	0,000	0,000	0,005
Mg	0,116	0,116	0,120	0,117	0,002	0,175	0,180	0,175	0,177	0,002	0,184	0,137	0,184	0,168	0,022	0,187	0,171	0,148	0,174
Cr	0,005	0,001	0,006	0,004	0,002	0,008	0,009	0,013	0,010	0,002	0,009	0,004	0,010	0,008	0,002	0,012	0,007	0,018	0,008
V	0,000	0,000	0,002	0,001	0,001	0,003	0,000	0,005	0,003	0,002	0,003	0,000	0,000	0,001	0,002	0,003	0,001	0,000	0,001
Ni	0,006	0,000	0,000	0,002	0,003	0,001	0,000	0,003	0,001	0,001	0,004	0,000	0,000	0,001	0,002	0,000	0,000	0,000	0,002
Ca	0,000	0,002	0,004	0,002	0,002	0,000	0,000	0,003	0,001	0,002	0,000	0,002	0,002	0,001	0,001	0,000	0,002	0,003	0,003
Na	0,130	0,135	0,132	0,132	0,002	0,182	0,186	0,198	0,188	0,007	0,210	0,151	0,199	0,187	0,026	0,195	0,207	0,179	0,206
K	0,010	0,010	0,010	0,010	0,000	0,010	0,007	0,005	0,007	0,002	0,007	0,003	0,010	0,007	0,003	0,002	0,005	0,004	0,005
Cs	0,003	0,002	0,003	0,003	0,001	0,005	0,007	0,006	0,006	0,001	0,006	0,006	0,005	0,006	0,001	0,005	0,003	0,004	0,005
Be	3,000	3,000	3,000	3,000	0,000	3,000	3,000	3,000	3,000	0,000	3,000	3,000	3,000	3,000	0,000	3,000	3,000	3,000	3,000

Amostra	ML04																	ML05	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Média	DP	1	2
SiO ₂	65,43	64,88	64,85	65,05	64,96	65,41	64,91	64,57	64,93	64,87	65,07	65,24	65,20	65,26	65,34	65,06	0,24	63,32	63,07
TiO ₂	0,15	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	0,00	0,00	0,23	0,14	0,00	0,06	0,00	0,05	0,07	0,00	0,00
Al ₂ O ₃	16,80	16,43	17,03	16,90	17,04	17,14	16,76	16,88	16,88	16,94	17,17	17,15	16,89	17,01	17,22	16,95	0,19	14,41	14,24
FeO	0,59	0,71	0,51	0,67	0,55	0,50	0,44	0,48	0,44	0,42	0,48	0,43	0,43	0,40	0,39	0,50	0,09	1,64	1,84
MnO	0,06	0,02	0,00	0,00	0,01	0,04	0,01	0,10	0,08	0,00	0,00	0,00	0,09	0,03	0,00	0,03	0,03	0,00	0,01
MgO	0,73	0,55	0,45	0,41	0,41	0,38	0,42	0,42	0,38	0,42	0,40	0,36	0,36	0,36	0,41	0,43	0,09	1,49	1,47
Cr ₂ O ₃	0,17	0,05	0,11	0,08	0,04	0,07	0,05	0,13	0,01	0,03	0,05	0,11	0,06	0,13	0,07	0,08	0,04	0,19	0,17
V ₂ O ₃	0,05	0,00	0,01	0,04	0,05	0,01	0,03	0,01	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,03	0,00	0,02	0,02	0,05	0,10
NiO	0,01	0,04	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,04	0,00	0,01	0,00	0,00	0,04	0,01	0,01	0,01	0,02	0,00	0,00
CaO	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02	0,01
Na ₂ O	0,70	0,65	0,54	0,49	0,44	0,48	0,46	0,50	0,50	0,46	0,51	0,49	0,49	0,43	0,50	0,51	0,07	1,20	1,22
K ₂ O	0,03	0,02	0,05	0,07	0,04	0,06	0,03	0,04	0,05	0,02	0,02	0,02	0,04	0,03	0,05	0,04	0,02	0,12	0,09
Cs ₂ O	0,05	0,26	0,14	0,14	0,13	0,15	0,19	0,17	0,22	0,14	0,13	0,17	0,14	0,15	0,15	0,16	0,04	0,23	0,54
Cl	0,01	0,01	0,01	0,04	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
BeO	13,60	13,41	13,47	13,48	13,46	13,55	13,41	13,41	13,43	13,42	13,53	13,54	13,48	13,51	13,55	13,48	0,06	13,09	13,05
H ₂ O	1,99	1,95	1,85	1,80	1,74	1,79	1,76	1,81	1,81	1,76	1,82	1,81	1,80	1,73	1,81	1,82	0,07	2,28	2,29
Total	100,37	98,99	99,09	99,18	98,91	99,62	98,47	98,70	98,71	98,51	99,50	99,46	99,03	99,16	99,49	99,15		98,03	98,08
Si	6,007	6,043	6,014	6,029	6,025	6,027	6,046	6,014	6,039	6,036	6,006	6,019	6,041	6,034	6,024	6,027	0,013	6,039	6,037
Ti	0,010	0,000	0,006	0,000	0,000	0,000	0,000	0,010	0,000	0,000	0,016	0,010	0,000	0,004	0,000	0,004	0,005	0,000	0,000
Al	1,818	1,804	1,861	1,846	1,863	1,861	1,840	1,853	1,850	1,858	1,867	1,865	1,845	1,854	1,871	1,850	0,018	1,620	1,606
Fe ²⁺	0,045	0,055	0,040	0,052	0,042	0,039	0,035	0,037	0,034	0,033	0,037	0,033	0,033	0,031	0,030	0,038	0,007	0,130	0,147
Mn	0,005	0,001	0,000	0,000	0,001	0,003	0,001	0,008	0,006	0,000	0,000	0,000	0,007	0,002	0,000	0,002	0,003	0,000	0,000
Mg	0,100	0,077	0,062	0,057	0,057	0,052	0,058	0,058	0,052	0,059	0,055	0,050	0,050	0,049	0,056	0,059	0,013	0,211	0,210
Cr	0,012	0,004	0,008	0,006	0,003	0,005	0,004	0,010	0,001	0,002	0,004	0,008	0,004	0,010	0,005	0,006	0,003	0,014	0,013
V	0,003	0,000	0,001	0,003	0,003	0,000	0,002	0,001	0,000	0,000	0,005	0,000	0,000	0,002	0,000	0,001	0,001	0,003	0,006
Ni	0,001	0,003	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,003	0,000	0,001	0,000	0,000	0,003	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000
Ca	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,000	0,000	0,002	0,001	0,001	0,000	0,000	0,001	0,001	0,002	0,001
Na	0,124	0,117	0,096	0,088	0,078	0,086	0,083	0,090	0,090	0,082	0,091	0,088	0,087	0,078	0,089	0,091	0,013	0,222	0,226
K	0,003	0,002	0,006	0,008	0,004	0,007	0,003	0,005	0,006	0,002	0,002	0,003	0,005	0,003	0,006	0,004	0,002	0,014	0,011
Cs	0,002	0,010	0,005	0,005	0,005	0,006	0,008	0,007	0,009	0,006	0,005	0,006	0,005	0,006	0,006	0,006	0,002	0,009	0,022
Be	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	0,000	3,000	3,000

Amostra	ML07		VL08 C1A						ML09A C1						ML09A C2					
	Média	DP	1	2	3	Média	DP	1	2	3	4	Média	DP	1	2	3	Média	DP		
SiO ₂	65,01	0,35	63,54	63,89	63,42	63,62	0,20	64,75	65,20	65,00	64,78	64,93	0,18	65,88	65,07	65,48	65,48	0,33		
TiO ₂	0,07	0,08	0,00	0,14	0,00	0,05	0,07	0,00	0,03	0,02	0,05	0,03	0,02	0,22	0,14	0,00	0,12	0,09		
Al ₂ O ₃	16,55	0,25	13,30	13,16	12,62	13,03	0,29	16,19	16,34	16,56	16,07	16,29	0,18	17,15	16,86	17,29	17,10	0,18		
FeO	0,70	0,09	1,21	1,50	1,53	1,41	0,14	0,76	0,78	0,81	0,66	0,75	0,06	0,40	0,43	0,46	0,43	0,03		
MnO	0,03	0,04	0,01	0,03	0,04	0,03	0,01	0,02	0,01	0,02	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,00	0,01	0,01		
MgO	0,62	0,07	2,95	2,43	2,79	2,72	0,21	0,68	0,61	0,48	0,71	0,62	0,09	0,40	0,38	0,43	0,40	0,02		
Cr ₂ O ₃	0,04	0,05	0,11	0,07	0,00	0,06	0,04	0,01	0,00	0,07	0,13	0,05	0,05	0,07	0,00	0,13	0,07	0,05		
V ₂ O ₃	0,02	0,02	0,02	0,00	0,02	0,01	0,01	0,04	0,01	0,03	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01		
NiO	0,02	0,03	0,00	0,00	0,08	0,03	0,04	0,00	0,07	0,01	0,00	0,02	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
CaO	0,01	0,01	0,10	0,05	0,11	0,09	0,03	0,02	0,00	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00		
Na ₂ O	0,66	0,06	1,90	1,68	1,85	1,81	0,09	0,63	0,64	0,57	0,77	0,65	0,07	0,54	0,47	0,50	0,50	0,03		
K ₂ O	0,03	0,01	0,22	0,18	0,13	0,18	0,04	0,04	0,08	0,01	0,00	0,03	0,03	0,01	0,03	0,02	0,02	0,01		
Cs ₂ O	0,27	0,13	0,31	0,18	0,22	0,24	0,06	0,20	0,19	0,14	0,09	0,15	0,05	0,17	0,22	0,15	0,18	0,03		
Cl	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,02	0,00	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01		
BeO	13,47	0,07	13,18	13,16	13,05	13,13	0,06	13,37	13,46	13,44	13,37	13,41	0,04	13,66	13,46	13,59	13,57	0,08		
H ₂ O	1,96	0,05	2,53	2,47	2,52	2,51	0,03	1,94	1,95	1,88	2,05	1,95	0,06	1,85	1,77	1,81	1,81	0,03		
Total	99,46		99,38	98,94	98,38	98,90		98,65	99,37	99,09	98,71	98,95		100,40	98,86	99,86	99,71			
Si	6,029	0,010	6,020	6,062	6,069	6,051	0,022	6,050	6,049	6,039	6,051	6,047	0,005	6,024	6,039	6,017	6,027	0,009		
Ti	0,005	0,005	0,000	0,010	0,000	0,003	0,005	0,000	0,002	0,002	0,004	0,002	0,001	0,015	0,009	0,000	0,008	0,006		
Al	1,809	0,023	1,485	1,471	1,423	1,460	0,027	1,783	1,786	1,813	1,769	1,788	0,016	1,849	1,844	1,872	1,855	0,012		
Fe ²⁺	0,054	0,007	0,096	0,119	0,122	0,112	0,011	0,059	0,061	0,063	0,051	0,059	0,004	0,030	0,033	0,035	0,033	0,002		
Mn	0,002	0,003	0,001	0,002	0,003	0,002	0,001	0,002	0,001	0,001	0,000	0,001	0,001	0,001	0,002	0,000	0,001	0,001		
Mg	0,086	0,010	0,416	0,344	0,398	0,386	0,031	0,095	0,084	0,066	0,099	0,086	0,013	0,055	0,053	0,058	0,055	0,002		
Cr	0,003	0,004	0,008	0,005	0,000	0,004	0,003	0,001	0,000	0,005	0,010	0,004	0,004	0,005	0,000	0,010	0,005	0,004		
V	0,001	0,001	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000	0,002	0,001	0,002	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000		
Ni	0,002	0,002	0,000	0,000	0,006	0,002	0,003	0,000	0,005	0,001	0,000	0,002	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		
Ca	0,001	0,001	0,011	0,005	0,012	0,009	0,003	0,002	0,000	0,002	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,000		
Na	0,118	0,010	0,348	0,309	0,342	0,333	0,017	0,114	0,116	0,103	0,140	0,118	0,013	0,095	0,084	0,089	0,089	0,005		
K	0,004	0,002	0,027	0,022	0,016	0,021	0,005	0,004	0,009	0,001	0,000	0,004	0,003	0,001	0,003	0,002	0,002	0,001		
Cs	0,011	0,005	0,012	0,007	0,009	0,010	0,002	0,008	0,008	0,005	0,003	0,006	0,002	0,007	0,009	0,006	0,007	0,001		
Be	3,000	0,000	3,000	3,000	3,000	3,000	0,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	0,000	3,000	3,000	3,000	3,000	0,000		

ANEXO F – ANÁLISE QUÍMICA DE ESMERALDA POR LA-ICP-MS

Amostra		EM 21								ML 01A							
Elemento	LD	1	2	3	4	5	6	Média	DP	1	2	3	4	5	6	Média	DP
Li	0,21	102,7	110,3	111,5	135,4	143,8	151,4	125,9	18,5	164,8	178,9	227,9	194,8	228,4	180,1	195,8	24,5
B	1,85	1,1	1,6	1,7	1,8	1,8	1,6	1,6	0,2	3,1	2,8	2,8	2,1	2,3	2,4	2,6	0,4
Ge	0,14	0,7	0,7	0,7	0,8	1,0	1,0	0,8	0,1	0,6	0,5	0,5	0,6	0,7	0,6	0,6	0,1
Rb	0,07	27,0	29,2	31,4	33,9	33,3	41,8	32,8	4,7	72,4	70,6	64,7	48,5	56,3	66,8	63,2	8,4
Cs	0,01	1229,1	1294,2	1397,8	1315,4	1462,9	1288,3	1331,3	77,1	1713,4	1875,0	1715,1	1095,1	1275,6	1644,5	1553,1	274,1
Na	67,55	4187,3	3481,5	3634,3	3653,9	4021,5	4421,7	3900,0	335,6	9300,7	8794,4	9220,6	7274,0	6673,6	9099,9	8393,9	1031,0
Mg	1,00	3109,3	3410,6	3382,5	3030,4	3357,9	3568,5	3309,9	183,9	10133,6	9525,9	9941,4	7220,9	6102,3	8902,1	8637,7	1485,0
P	2,50	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	-	<LD	3,2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	-
K	76,44	307,3	233,5	232,2	230,8	257,3	240,3	250,2	27,0	570,3	571,2	538,6	411,3	354,5	205,2	441,9	133,6
Ca	3,17	23,6	24,6	20,3	15,4	24,5	34,1	23,8	5,6	79,1	75,5	72,2	91,4	56,3	44,7	69,8	15,3
Sc	0,01	18,4	17,6	25,1	56,8	11,3	11,9	23,5	15,6	90,4	83,5	85,6	25,0	75,7	83,8	74,0	22,3
Ti	0,89	4,1	4,1	3,6	19,3	13,0	16,1	10,0	6,4	3,3	2,9	3,0	6,6	5,2	2,2	3,9	1,5
V	0,02	50,7	42,1	59,1	85,7	36,9	39,0	52,2	16,7	108,5	106,2	110,0	43,9	84,8	103,4	92,8	23,4
Cr	0,05	629,7	570,0	647,9	147,5	130,2	115,8	373,5	243,7	653,3	642,2	689,9	357,7	423,0	636,3	567,1	127,5
Mn	0,04	11,7	11,0	11,2	14,7	11,7	10,4	11,8	1,4	38,9	32,3	33,5	24,2	25,8	28,8	30,6	5,0
Fe	0,65	3604,3	3343,5	3553,4	5010,6	3738,9	3489,9	3790,1	558,6	6559,3	6122,9	6818,7	4743,1	5236,5	5976,0	5909,4	720,2
Ga	0,03	11,7	10,5	12,2	16,4	11,1	11,2	12,2	2,0	10,6	10,6	10,9	7,7	10,0	10,6	10,1	1,1

LD = Limite de Detecção. DP = Desvio Padrão.

Amostra	ML 01B								ML 01C							
	1	2	3	4	5	6	Média	DP	1	2	3	4	5	6	Média	DP
Li	177,1	177,0	180,8	170,9	201,7	195,0	183,7	10,9	251,6	183,4	266,0	208,0	197,6	197,4	217,3	30,5
B	0,4	1,6	1,5	2,1	2,0	2,1	1,6	0,6	4,2	3,0	3,0	3,4	3,0	2,8	3,2	0,5
Ge	0,3	0,6	0,6	0,5	0,6	0,7	0,6	0,1	0,7	0,6	0,6	0,7	0,7	0,7	0,7	0,1
Rb	75,9	79,8	76,0	75,5	80,7	83,7	78,6	3,0	68,6	86,5	73,5	51,8	49,8	82,5	68,8	14,0
Cs	1799,4	1955,2	2009,8	1696,5	1929,3	1864,9	1875,9	104,3	1627,0	1951,5	1769,7	1138,4	1217,9	2009,7	1619,0	336,1
Na	8727,2	9189,3	8399,3	9640,8	9541,3	9379,0	9146,1	445,4	8915,4	9626,9	9649,0	6726,0	7964,6	8906,7	8631,4	1021,3
Mg	9173,8	9494,1	9032,8	10010,7	9513,1	9782,2	9501,1	333,0	8821,6	10565,6	10060,9	6094,6	8094,9	9364,5	8833,7	1462,6
P	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	-	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	-
K	590,4	610,8	532,8	620,0	296,0	517,5	527,9	110,5	301,3	641,2	379,8	390,9	498,7	610,9	470,5	124,4
Ca	102,3	88,6	87,0	65,7	57,8	58,1	76,6	17,0	46,6	110,0	63,9	65,1	73,6	92,5	75,3	20,6
Sc	65,9	68,1	64,5	70,6	79,2	80,7	71,5	6,3	90,9	89,6	92,2	55,2	80,3	85,2	82,2	12,7
Ti	3,4	3,0	2,7	3,1	2,9	3,4	3,1	0,3	2,5	2,8	2,6	4,3	5,7	2,8	3,5	1,2
V	105,1	115,6	103,9	110,9	114,7	113,9	110,7	4,6	108,3	113,8	109,5	91,5	103,4	110,4	106,2	7,2
Cr	631,3	602,5	582,0	635,0	655,1	595,3	616,9	25,4	602,1	698,6	708,4	582,8	554,0	592,1	623,0	58,9
Mn	33,3	38,5	35,9	33,5	28,3	28,6	33,0	3,7	35,0	42,3	35,7	25,6	33,0	36,4	34,7	5,0
Fe	5963,0	6252,7	6184,1	6559,2	6272,8	6154,0	6231,0	177,9	6880,3	7211,4	6895,5	5539,8	6350,9	6897,7	6629,3	549,1
Ga	10,3	10,5	10,1	10,4	11,1	10,8	10,5	0,3	12,2	11,4	12,2	10,5	11,2	11,4	11,5	0,6

Amostra	ML 02								ML 03							
	1	2	DP	4	5	6	Média	DP	1	2	3	4	5	6	Média	DP
Li	163,6	156,0	7,0	179,3	150,4	157,1	161,0	9,1	86,6	97,8	107,7	102,1	104,2	94,2	98,8	7,0
B	2,1	2,5	0,5	3,2	3,2	3,4	2,8	0,5	5,4	3,8	4,2	4,7	4,2	4,2	4,4	0,5
Ge	0,5	0,5	0,0	0,5	0,4	0,5	0,5	0,0	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,0
Rb	123,8	126,2	8,9	144,2	133,3	130,6	133,0	7,2	147,9	146,9	131,1	136,6	128,0	151,7	140,4	8,9
Cs	1650,3	1696,8	362,1	2414,8	2192,4	2110,8	2035,8	274,0	4983,8	5223,8	4842,0	5752,4	5254,9	4607,8	5110,8	362,1
Na	13621,3	13699,8	456,0	13800,5	14470,8	13507,3	13807,8	310,9	13985,2	14112,3	14025,6	14958,6	14705,8	15097,3	14480,8	456,0
Mg	17368,4	17284,3	353,0	17129,9	16151,3	15698,0	16706,0	617,4	19850,5	19817,6	19202,2	19618,6	19868,8	20391,7	19791,6	353,0
P	<LD	2,6	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	-	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	-
K	1444,2	1478,0	214,5	1346,2	1267,8	1402,5	1415,9	92,6	2289,9	1717,6	1713,8	1719,7	1691,5	1733,9	1811,1	214,5
Ca	396,0	429,2	64,5	335,0	247,9	291,3	342,9	60,9	621,8	521,6	453,1	444,8	433,0	488,2	493,7	64,5
Sc	139,6	146,7	7,0	147,2	139,6	120,4	140,2	9,5	90,0	93,6	89,8	83,4	71,8	86,2	85,8	7,0
Ti	2,8	4,8	24,7	3,5	4,1	3,8	3,8	0,6	51,5	17,5	15,4	33,9	63,8	83,8	44,3	24,7
V	193,5	199,6	7,9	204,8	217,6	204,8	204,1	7,3	177,3	177,9	179,2	181,0	157,4	174,2	174,5	7,9
Cr	572,7	566,4	15,3	670,8	528,8	462,3	574,3	69,5	131,5	137,9	157,7	155,0	139,4	176,8	149,7	15,3
Mn	51,4	54,9	1,9	47,5	44,7	51,8	50,3	3,3	31,7	27,5	28,6	27,8	25,6	29,3	28,4	1,9
Fe	10836,9	11264,1	491,3	11389,2	10843,4	11278,3	11123,9	214,1	13221,8	12650,8	12964,4	13145,2	12083,1	13653,7	12953,2	491,3
Ga	10,7	10,3	0,4	10,8	10,4	10,6	10,6	0,2	11,1	11,9	10,9	11,5	11,0	11,9	11,4	0,4

Amostra	ML 04								ML 05							
	1	2	3	4	5	6	Média	DP	1	2	3	4	5	6	Média	DP
Li	411,9	420,6	405,1	357,5	348,3	343,6	381,2	31,9	170,9	223,7	167,8	166,4	146,8	150,5	171,0	25,2
B	2,2	1,9	1,9	2,0	1,9	1,9	2,0	0,1	2,6	2,3	1,9	2,0	2,7	2,4	2,3	0,3
Ge	0,9	0,9	0,9	0,8	0,7	0,8	0,8	0,1	0,8	1,2	0,9	0,7	0,7	0,7	0,9	0,2
Rb	63,9	63,9	64,9	65,2	66,6	65,4	65,0	0,9	113,2	117,5	98,1	99,3	108,3	87,6	104,0	10,1
Cs	2737,8	2789,0	2757,4	3309,8	3213,0	2947,6	2959,1	225,9	6771,3	4553,2	5989,7	5833,5	4437,5	5988,7	5595,7	834,3
Na	3935,5	3915,3	4038,8	3931,6	4097,6	4174,6	4015,6	96,7	11668,0	12890,5	10612,0	10510,6	11555,1	10841,4	11346,3	819,0
Mg	2885,8	2898,9	3023,6	3067,0	2912,5	3040,1	2971,3	73,8	12834,8	15604,8	12053,2	11557,5	13019,6	11741,5	12801,9	1362,5
P	3,4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	-	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	-
K	244,0	264,9	267,4	250,7	246,4	250,8	254,0	8,9	1389,0	1659,3	1301,1	1223,0	1428,8	1101,2	1350,4	175,0
Ca	39,0	37,6	23,8	11,2	12,2	15,1	23,2	11,4	205,3	460,8	180,1	175,1	224,6	132,4	229,7	107,2
Sc	10,0	9,4	10,1	31,2	42,1	41,0	24,0	14,6	476,4	110,8	413,8	377,7	395,5	277,4	341,9	119,0
Ti	9,4	10,2	9,2	10,3	10,6	10,8	10,1	0,6	114,6	27,6	98,4	96,1	8,6	7,1	58,7	45,2
V	26,3	26,3	26,1	55,5	68,7	66,0	44,8	19,0	170,6	94,2	164,5	158,0	177,9	167,7	155,5	28,1
Cr	251,3	256,8	255,3	303,3	272,9	281,4	270,2	18,2	598,1	169,4	657,9	672,6	705,4	1093,7	649,5	269,0
Mn	42,8	43,2	43,5	62,5	68,0	68,7	54,8	11,8	97,0	72,2	94,9	91,9	88,0	76,8	86,8	9,2
Fe	3367,5	3334,4	3429,2	4273,3	4739,6	4699,9	3974,0	616,0	16673,4	11673,6	16153,5	15365,4	15159,4	12623,1	14608,1	1829,5
Ga	16,2	16,4	15,6	22,6	24,9	24,2	20,0	4,0	15,3	10,3	14,8	14,6	14,7	14,8	14,1	1,7

Amostra	ML 07								ML 08							
	1	2	3	4	5	6	Média	DP	1	2	3	4	5	6	Média	DP
Li	391,4	409,5	365,1	373,1	339,1	321,2	366,6	29,8	79,4	87,0	88,5	74,2	91,3	98,8	86,5	8,0
B	3,7	2,8	2,4	2,6	2,5	2,7	2,8	0,4	3,0	3,0	2,9	2,7	2,9	2,8	2,9	0,1
Ge	0,9	0,8	0,7	0,8	0,8	0,6	0,8	0,1	0,8	0,8	0,7	0,5	0,7	0,8	0,7	0,1
Rb	125,3	105,8	107,9	109,5	101,7	94,6	107,5	9,3	125,7	145,8	135,8	129,7	152,4	163,4	142,1	13,2
Cs	8227,8	7835,3	5520,9	4377,0	3752,6	3001,3	5452,5	1976,5	8713,9	8174,4	4864,5	3216,2	5126,0	5726,9	5970,3	1913,3
Na	5223,1	5102,7	5699,5	5353,9	5751,5	5931,1	5510,3	301,2	14712,4	14717,4	15321,9	15297,0	14293,8	13965,1	14717,9	491,0
Mg	4980,5	4878,5	4800,1	4402,5	4802,0	4859,2	4787,2	182,2	19943,5	19651,2	20027,7	20347,5	20346,7	19471,3	19964,6	326,2
P	<LD	<LD	2,9	<LD	2,6	3,2	<LD	-	3,5	<LD	<LD	2,8	3,9	<LD	<LD	-
K	362,9	376,2	397,7	376,7	308,2	356,3	363,0	27,7	1272,1	1382,9	1516,5	1768,0	2135,5	2133,7	1701,4	341,5
Ca	18,0	22,7	18,6	22,7	15,8	25,9	20,6	3,4	466,0	473,6	513,4	575,3	805,4	590,6	570,7	114,9
Sc	61,7	63,4	63,5	68,4	78,5	65,7	66,9	5,6	80,8	64,0	124,4	155,4	169,2	137,7	121,9	38,0
Ti	13,5	18,8	12,2	27,9	8,6	6,6	14,6	7,1	48,5	9,2	232,3	74,6	53,2	23,0	73,5	74,1
V	68,6	67,6	71,7	69,7	81,9	79,3	73,1	5,5	167,2	169,6	154,6	172,9	169,0	181,1	169,1	7,9
Cr	287,1	292,2	345,8	180,7	190,6	358,3	275,8	68,8	92,9	94,6	119,5	213,4	51,0	177,1	124,8	54,8
Mn	70,9	74,7	67,1	60,8	56,9	60,7	65,2	6,3	31,6	29,7	33,9	34,5	38,5	35,5	34,0	2,8
Fe	6361,1	6215,9	6479,7	5963,0	5888,4	5706,1	6102,4	272,2	11848,7	11362,8	12966,2	12908,1	14647,1	13618,2	12891,8	1083,2
Ga	28,0	29,1	27,2	26,6	28,3	26,1	27,5	1,0	12,6	11,8	12,3	12,7	13,9	13,0	12,7	0,6

Amostra	ML 09A								ML 09B							
	1	2	3	4	5	6	Média	DP	1	2	3	4	5	6	Média	DP
Li	334,9	342,8	312,3	323,7	292,0	345,5	325,2	18,7	366,7	361,8	364,5	341,0	345,3	339,4	353,1	11,4
B	3,1	2,5	2,3	2,3	2,5	2,2	2,5	0,3	1,4	1,3	2,1	2,4	2,2	2,4	2,0	0,5
Ge	0,5	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,1	0,7	0,8	0,7	0,7	0,8	0,7	0,7	0,0
Rb	71,5	70,4	58,4	56,2	62,2	56,2	62,5	6,3	59,4	58,5	93,5	57,3	86,3	82,1	72,9	14,9
Cs	1906,5	2554,3	1386,5	1412,7	1504,5	1485,8	1708,4	415,7	1536,4	1638,4	2667,7	1805,2	3661,6	3492,3	2466,9	866,9
Na	4486,9	5618,1	4727,7	4771,9	4574,6	4709,9	4814,9	372,1	4571,7	4171,7	5586,1	4562,2	6250,6	5433,8	5096,0	719,0
Mg	3246,1	4787,3	3629,7	3691,2	3356,4	3434,7	3690,9	513,4	3155,8	3179,9	4448,1	3077,9	5195,6	4691,8	3958,2	849,9
P	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	-	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	2,5	<LD	-
K	184,9	218,4	190,6	179,2	249,6	236,9	209,9	26,8	204,8	197,9	230,1	168,4	215,7	261,0	213,0	28,5
Ca	17,5	19,1	25,8	26,4	20,4	22,1	21,9	3,3	30,4	29,2	25,7	20,3	24,6	19,1	24,9	4,2
Sc	42,2	50,8	25,1	24,5	31,7	31,7	34,3	9,4	13,8	14,5	53,4	50,3	38,6	45,3	36,0	16,1
Ti	8,7	4,7	3,9	4,2	5,0	4,6	5,2	1,6	6,2	7,6	13,6	17,8	4,6	7,3	9,5	4,6
V	70,5	78,6	57,8	48,3	71,6	69,5	66,1	10,0	32,2	31,3	76,0	74,5	72,0	69,2	59,2	19,5
Cr	450,9	522,6	194,4	273,3	480,8	472,0	399,0	120,9	485,4	453,3	429,1	333,3	646,2	663,4	501,8	117,8
Mn	51,6	61,2	47,5	44,9	63,1	60,6	54,8	7,1	39,0	37,6	75,4	56,2	64,6	75,9	58,1	15,5
Fe	4268,0	4743,9	4090,0	4027,3	4740,7	4558,7	4404,8	292,1	3621,2	3596,8	5646,0	5018,4	5049,0	5275,7	4701,2	799,0
Ga	25,1	23,6	23,1	22,9	24,0	23,5	23,7	0,7	19,6	18,9	27,3	29,7	24,7	26,6	24,5	4,0