

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

THAÍS BRUNA BENTO



ANÁLISE QUÍMICO-MINERALÓGICA DE ESCAPOLITAS DOS DEPÓSITOS DE
ARACRUZ E NOVA VENÉCIA - ESPÍRITO SANTO

CURITIBA

2018

THAÍS BRUNA BENTO

ANÁLISE QUÍMICO-MINERALÓGICA DE ESCAPOLITAS DOS DEPÓSITOS DE
ARACRUZ E NOVA VENÉCIA - ESPÍRITO SANTO

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geologia Exploratória, no Programa de Pós-Graduação em Geologia, Setor Ciências da Terra, da Universidade Federal do Paraná – UFPR.

Orientadora:

Prof.^a Dr.^a Cristina Valle Pinto-Coelho

CURITIBA

2018

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

B478a

Bento, Thaís Bruna

Análise químico-mineralógico de escapolitas dos depósitos de Aracruz e Nova Venécia - Espírito Santo / Thaís Bruna Bento. – Curitiba, 2018.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências da Terra, Programa de Pós-Graduação em Geologia, 2018.

Orientador: Cristina Valle Pinto-Coelho .

1. Minerais – Aracruz e Nova Venécia (ES). 2. Química mineralógica. 3. Gemas (Mineralogia). 4. Marialita cálcica. 5. Escapolitas. I. Universidade Federal do Paraná. II. Pinto-Coelho, Cristina Valle. III. Título.

CDD: 549.1108152

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR CIÊNCIAS DA TERRA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO GEOLOGIA

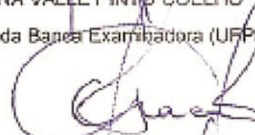
TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em GEOLOGIA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **THAIS BRUNA BENTO** intitulada: **ANÁLISE QUÍMICO-MINERALÓGICO DE ESCAPOLITAS DOS DEPÓSITOS DE ARACRUZ E NOVA VENÉCIA - ESPÍRITO SANTO**., após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 24 de Agosto de 2018.


CRISTINA VALLE PINTO COELHO
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


LEONARDO MARTINS GRAÇA
Avaliador Externo (UFOP)


LEONARDO LAGOEIRO
Avaliador Interno (UFPR)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me concedido todo o consolo, força e coragem para concluir essa etapa.

Aos meus pais por todo incentivo e pela compreensão da minha ausência.

Agradeço a Prof.^a Dr.^a Cristina Valle Pinto-Coelho por ter aceitado me orientar e ter proporcionado a experiência em um ambiente acadêmico.

Agradeço a Prof.^a Dr.^a Daniela Teixeira Carvalho de Newman e o Sr. Lucas Kenni pela doação de amostras para realização dessa investigação e por tornar possível a divulgação dos recursos minerais do estado do Espírito Santo.

Aos colegas do laboratório de Núcleo de Geoprocessamento - NUGEO, por compartilhar agradáveis momentos ao longo do trabalho, em especial Jéssica Miranda dos Santos e Viviane Barbosa Gimenez, pela amizade sincera, companheirismo e por me incentivarem a persistir em todos os momentos.

Aos meus colegas que auxiliaram na pesquisa, em especial Alberto Caixeta Botelho, Bruno Titon, Camila Santos Silveira, Fábio Luigi Crisigiovanni e Pâmela Caron de Souza.

Aos funcionários do LAMIR, CME e CRTI, por todas as atividades laboratoriais realizadas, em especial: Úrsula, Flávia, Roberto, Ivan e Marcelo do LAMIR, Deonir e Gustavo do CME, e Ivan do CRTi, pela paciência por demonstrar os procedimentos na preparação das amostras e compreensão para realização das etapas.

Os meus mais sinceros agradecimentos aos docentes responsáveis pelo Programa de Pós-Graduação em Geologia da UFPR, por permitirem que fizesse parte do corpo discente e a CAPES pelo apoio financeiro que recebi ao longo do mestrado.

RESUMO

Escapolita é um grupo de minerais isomorfos de aluminossilicatos que alternam entre membros ricos em cálcio e sódio, tendo como membros extremos marialita e meionita. O objetivo deste estudo é avaliar e compreender os aspectos químicos e estruturais, bem como a variedade mineralógica das escapolitas de dois depósitos (Aracruz e Nova Venécia) no estado do Espírito Santo, utilizando técnicas de microscopia óptica, CL-óptica, Difractometria de Raios X (DRX), Espectroscopia de Energia Dispersiva e Catodoluminescência acoplado ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV-EDS/CL), bem como a microssonda eletrônica (*Electron Probe Micro - Analyzer - EPMA*). As descrições petrográficas não revelam a presença de inclusões fluidas, no entanto em seções bipolidas das amostras de ambos os depósitos são observadas inclusões de minerais castanhos (biotita) e pretos de aspecto arborescente, orientados segundo o eixo de crescimento dos cristais (eixo c), bem como sólidos subédricos preenchendo fraturas identificadas como galena em análise pontual por EDS. O perfil químico das escapolitas para elementos traços como Ti, Fe, Mg, Ba, Mn, Pb e S apresenta valores em átomos por fórmula unitária (afu) comumente menores que 0,1% afu, e os dados quantificados por EDS, tratados por cálculo de fórmula estrutural, apresentam valores máximos de 0,0035 e mínimo de 0,014 afu. Também são identificadas algumas diferenças estruturais devido a concentração de Cl, bem como tendências químicas entre Cl – SiO₂, Cl-SO₃ e SO₃-CaO. Em CL-óptica observa-se uma luminescência amarelo-alaranjado devido à presença de S²⁻ como elemento ativador, indicando que o S²⁻ ocupa sítios com Cl⁻ na estrutura do mineral. A partir das comparações dos resultados, conclui-se que as escapolitas dos depósitos estudados são representadas pela variedade intermediária da série, como Marialita cálcica (Me₁₉-Me₄₀).

Palavras-chave: Marialita cálcica; Mineral-gema; Química mineral; Caracterização mineralógica.

ABSTRACT

Scapolite is an isomorph group of aluminosilicate minerals alternate between rich minerals of calcium and sodium, having as end-members marialite and meionite. The objective of this study is to understand the chemical and structural aspects, as well as the mineralogy variety of scapolites from two deposits (Aracruz and Nova Venécia) in the state of Espírito Santo, using techniques of optical microscope, optical-CL, X Ray Powder Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy and Catodoluminescence (SEM-EDS/CL), as well as electron microprobe (*Electron Probe Micro - Analyzer* EPMA). The petrography descriptions not reveal fluid inclusions presence, but in sections samples from both deposits have had many solid inclusions of brownish (biotite) and black minerals arborescent aspect, oriented according of the crystals axis growth (c axis). As well, as solid filling fractures identified for EDS, as galena. The chemical profile of scapolites for trace elements like Ti, Fe, Mg, Ba, Mn, Pb and S showed values commonly lower than 0.1% apfu, and the quantified results for EDS showed maximum values of 0.0035 and minimum of 0.014 apfu. Were also identified some minor structural changes due to concentration of Cl, chemical trends between Cl-SiO₂, Cl-SO₃ and SO₃-CaO. CL-optical observed an orange-yellow luminescence associated to the presence of S⁻² as activator element, indicating that the Cl⁻ replaced by S²⁻ in the structure of the mineral. From the comparisons of the results concluded that scapolites of the deposits studied are represented by the mid-range series, as calcium-marialite (Me₁₉-Me₄₀).

Keywords: calcium-marialite; gem-mineral; mineral chemistry; mineralogical characterization.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Mapa de localização das áreas de estudo, Nova Venécia e Aracruz (ES).	15
FIGURA 2. Mapa das unidades litoestratigráficas de Nova Venécia.	16
FIGURA 3. Mapa das unidades litoestratigráficas de Aracruz.	17
FIGURA 4. Escapolita lapidada no formato cabochão, apresentando efeito <i>chatoyance</i> (olho de gato); b) Inclusão sólida, cor preta e aspecto arborescente.	18
FIGURA 5. Representação tridimensional da estrutura da escapolita.....	20
FIGURA 6. a) Amostra embutida em resina epóxi com a seção longitudinal (L) e transversal (T) de um cristal; b) Lâmina da seção longitudinal (L) e transversal (T) de uma escapolita.	22
FIGURA 7. Difratoograma de Raios-X da variedade mineralógica Marialita.	24
FIGURA 1. Mapa de localização e das unidades litoestratigráficas de Aracruz e Nova Venécia.	32
FIGURA 2. Representação da estrutura da escapolita.....	35
FIGURA 3. Fotografias das 9 amostras selecionadas para as análises.	38
FIGURA 4. Fotomicrografias de seções de lâminas das amostras representativas dos depósitos de Aracruz e Nova Venécia. PX.	41
FIGURA 5. Fotomicrografias e espectros da luminescência das escapolitas... 44	
FIGURA 6. Tendências químicas em afu dos seguintes elementos: a) ΣM por Si; b) ΣM por Fe; e c) Na+K por Si.	47
FIGURA 7. Tendências químicas em afu dos seguintes elementos em relação a porcentagem Me: a) Ti; b) Fe; c) K; d) Mg; e) Ba; f) Mn; g) Pb; e h) S.	48
FIGURA 8. Tendências químicas em afu dos seguintes elementos em relação a porcentagem Si/Al: a) SrO; b) MnO; c) TiO ₂ ; d) BaO; e e) SO ₃	51
FIGURA 9. Tendências químicas em %peso dos seguintes óxidos em relação a sílica (SiO ₂).....	53
FIGURA 10. Diagramas binários de correlação elementar entre CaO e Cl, sendo: a) amostra de Aracruz; e b) amostra de Nova Venécia.	54

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Principais propriedades do grupo das escapolitas.	18
TABELA 2. Amostras de escapolitas dos depósitos de Aracruz e Nova Venécia e técnicas analíticas empregadas nessa pesquisa..	22
TABELA 1. Dados morfológicos das amostras de Aracruz e Nova Venécia.	39
TABELA 2. Dados mineralógicos e estruturais das amostras de Aracruz e Nova Venécia por DRX.	42
TABELA 3. Resultado da análise pontual por MEV-EDS de escapolitas dos depósitos de Aracruz e Nova Venécia, com óxidos em porcentagem em peso e átomo por fórmula unitária (afu).	45
TABELA 4. Dados químicos das escapolitas de Aracruz e Nova Venécia por Microsonda Eletrônica (EPMA).	49
TABELA 5. Compilação do resultado estrutural (DRX) e dado elementar de Cl mensurado por Microsonda Eletrônica (EPMA) de Aracruz (ESC 04) e Nova Venécia (ESC 36).	54

SUMÁRIO

1	CAPÍTULO I	12
1.1	INTRODUÇÃO	12
1.2	JUSTIFICATIVA.....	13
1.3	OBJETIVOS	13
1.4	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	14
2	CAPÍTULO II	15
2.1	LOCALIZAÇÃO E GEOLOGIA DA ÁREA DE ESTUDO	15
2.2	CARACTERÍSTICAS DAS ESCAPOLITAS.....	17
3	CAPÍTULO III	21
3.1	MATERIAIS E MÉTODOS DE TRABALHO.....	21
3.1.1	Pesquisa bibliográfica.....	21
3.1.2	Descrição mineralógica	21
3.1.3	Preparação de amostras.....	21
3.1.4	Microscópio Óptico em Luz Transmitida – MOLT	22
3.1.5	Difratometria de Raios X – DRX.....	23
3.1.6	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	24
3.1.7	Microsonda Eletrônica – <i>Electron Probe Micro-Analyser</i> (EPMA).....	25
3.1.8	Catodoluminescência – CL.....	26
4	CAPÍTULO IV – Artigo	28
4.1	INTRODUÇÃO	29
4.2	LOCALIZAÇÃO E GEOLOGIA DA ÁREA.....	31
4.3	QUÍMICA MINERAL DAS ESCAPOLITAS	32
4.4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
4.4.1	Análise mineralógica e estrutural.....	35
4.4.2	Catodoluminescência (CL).....	36
4.4.3	Microanálises químicas	36
4.5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	38
4.5.1	Descrição macroscópica e microscópica	38
4.5.2	Difratometria de Raios X (DRX).....	41
4.5.3	Catodoluminescência (CL).....	42
4.5.4	Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS).....	45

4.5.5	Microsonda eletrônica.....	48
4.5.6	Conclusões.....	55
4.5.7	Agradecimentos.....	56
4.5.8	Referências.....	56
5	CAPÍTULO V	59
5.1	CONCLUSÕES	59
6	REFERÊNCIAS	61
	APÊNDICE 1 Difractograma das amostras de Aracruz (ESC 04 e ESC 07) e Nova Venécia (ESC 36 e 39), com análise semiquantitativa.	64

1 CAPÍTULO I

1.1 INTRODUÇÃO

As escapolitas representam um grupo de minerais isomorfos que alternam em variedades ricas em sódio (Na) e ricas em cálcio (Ca) tendo dois membros extremos: Marialita (Ma) $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_9\text{O}_{24}\text{Cl}$ e Meionita (Me) $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{CO}_3$. As primeiras informações quanto a esses minerais no Brasil foram divulgadas por José Bonifácio de Andrada e Silva em 1800, através de um compêndio em que descrevia minerais até então desconhecidos como espodumênio, petalita e criolita, tendo Minas Gerais como um dos principais produtores. Tal estudo impulsionou as discussões sobre as propriedades químicas e mineralógicas dos recursos minerais do Brasil (MILLIDGE, 1998).

A gênese das escapolitas está comumente relacionada a ambientes metamórficos associadas a rochas de alto a médio grau metamórfico, tais como xistos, gnaisses, anfíbolitos e rochas de fácies granulito. No entanto, sob condições específicas, cristais bem preservados foram descritos associados a modificações de baixa temperatura sobre plagioclásios, por processos metassomáticos (FAY, 1980; BARBOSA, 2000). Também foram verificados monocristais em ambientes pegmatíticos, como verificados pelas ocorrências provenientes do estado do Espírito Santo, o qual já conta com importantes jazidas de águas-marinhas e andaluzitas como citado por Silva et al. (2016), indicando um território rico em recursos minerais com potencial gemológico.

A fórmula geral desse grupo é representada como $\text{M}_4\text{T}_{12}\text{O}_{24}\text{A}$, onde os sítios podem conter os seguintes elementos: M - Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} e Fe^{2+} ; T - Si, Al^{3+} e Fe^{3+} ; e A - Cl, CO_3^{2-} e S^{2-} (TEERSTRA e SHERRIFF, 1996). No entanto, o quimismo das escapolitas apresenta uma relação complexa de substituições elementares, de forma que pode resultar em influências na estrutura cristalina.

Alguns autores como Shaw (1960), Haughton (1967, 1971), Fay (1980), Swayze e Clark (1990), Teerstra e Sherriff (1996, 1997, 1999), bem como Wehrenber (1971) e Sokolova e Hawthorne (2008), apresentam formas de compreender os mecanismos de substituições químicas presentes nas

variedades mineralógicas e os padrões estruturais apresentados. Entretanto, alguns questionamentos estão longe de serem resolvidos principalmente pelas dificuldades relacionadas à mensuração dos elementos traços, como por exemplo, estrôncio (Sr) e cloro (Cl), que podem apresentar influências reticulares ao longo da série das escapolitas.

Os municípios de Aracruz e Nova Venécia ganham destaque nesse estudo pela produção de cristais euédricos, principalmente na cor amarelo-claro, com boa diafanidade e potencial gemológico. Nesta pesquisa, as amostras selecionadas dos dois depósitos foram submetidas a três técnicas de estudo principais: i) descrição morfológica, ii) descrição microestrutural e iii) análise química.

A análise químico-mineralógica das escapolitas foi realizada por meio de técnicas de microanálise como: difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) e catodoluminescência (CL) acoplada à lupa estereoscópica e ao microscópio eletrônico de varredura (MEV); e microsonda eletrônica (*Electron Probe Micro - Analyzer - EPMA*). Desta forma, foi possível estabelecer a composição química e correlacionar com as mensurações dos parâmetros de rede além de identificar a luminescência dos cristais.

1.2 JUSTIFICATIVA

As ocorrências de escapolitas provenientes dos municípios de Aracruz e Nova Venécia, gerou a necessidade de caracterizar esse mineral-gema, o qual pode ser um recurso mineral a nível estadual. A investigação consiste em técnicas de caracterização mineral, no que se refere à propriedade químico-mineralógica e informações detalhadas quanto a variedade pertencente.

1.3 OBJETIVOS

Este trabalho tem como principal objetivo a caracterização química e mineralógica das escapolitas dos depósitos de Aracruz e Nova Venécia - ES. Como objetivos específicos têm-se:

- Caracterizar as discontinuidades internas das amostras de escapolita por meio de Microscopia Óptica de Luz Transmitida (MOLT);
- Caracterizar os aspectos mineralógicos e estruturais das variedades estudadas com auxílio da Difractometria de Raios X (DRX);
- Determinar a composição química das espécies minerais do grupo da escapolita através de técnicas de Espectroscopia de Energia Dispersiva e Catodoluminescência acoplado ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV-EDS/CL e EPMA);
- Correlacionar os dados químicos (MEV-EDS/CL e EPMA), mineralógicos e estruturais (DRX) de forma que caracterize a variedade mineralógica dos depósitos analisados.

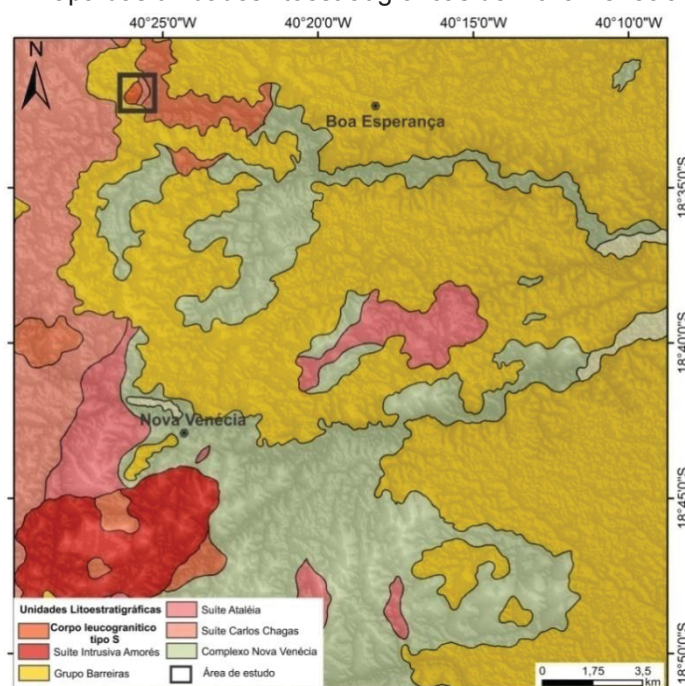
1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

A dissertação está estruturada em 5 capítulos. O capítulo I refere-se à parte introdutória, especificando os objetivos e a justificativa deste trabalho. O capítulo II trata da área de estudo, bem como revisões sobre o estudo das características das escapolitas. O Capítulo III refere-se à metodologia utilizada para realização deste trabalho. O capítulo IV refere-se ao artigo científico intitulado “Aspectos químico-mineralógicos de escapolitas de Aracruz e Nova Venécia – ES”, o qual abordará todos os resultados obtidos nessa investigação. Este capítulo foi redigido seguindo as normas da revista Geociências da UNESP. O Capítulo V engloba as considerações finais, fazendo uma abordagem conjunta dos capítulos I, II, III e IV.

Conforme exposto por Heilbron et al. (2004) quatro estágios orogênicos podem ser reconhecidos no Orógeno Araçuai, assinalados como pré-colisional (ca. 630 - 580 Ma), sincolisional (ca. 580- 560 Ma), tardi-colisional (ca. 560 - 530 Ma) e pós-colisional (ca. 530 - 490 Ma).

O depósito de Nova Venécia é representado por protólitos do Complexo Nova Venécia com datação de 608 +/- 18 Ma, sendo uma bacia de retroarco que recebeu sedimentos do arco magmático do Orógeno Araçuai. Os protólitos são predominantemente constituídos por sedimentos pelíticos peraluminosos, metamorfisados na transição de fácies anfibolito-granulito, com suspeitas de correlação pegmatítica mineralizada ocorrendo em forma de intrusão em corpos encaixantes da Suíte Aimorés (RONCATO JÚNIOR, 2009) (Figura 2).

Figura 2. Mapa das unidades litoestratigráficas de Nova Venécia.

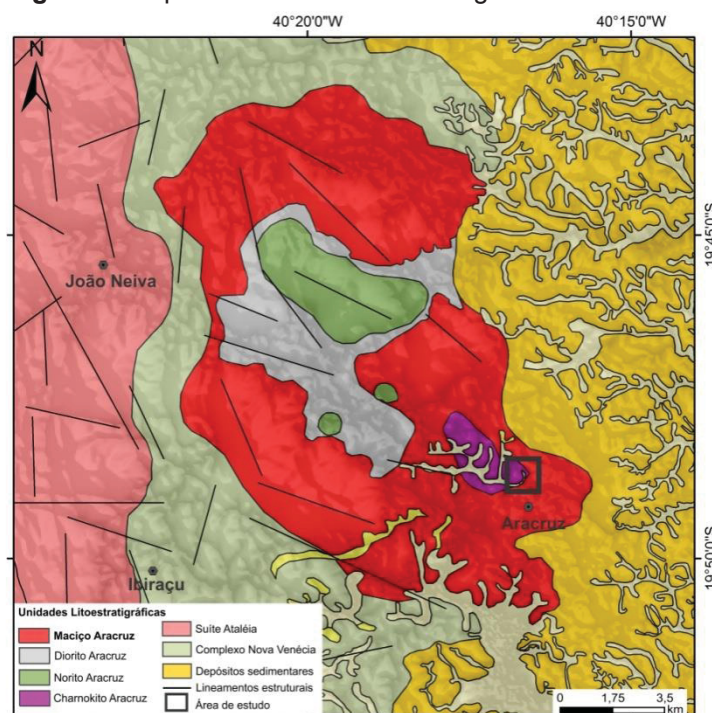


FONTE: Modificado de Queiroga et. al. (2009)

O depósito de Aracruz é representado pela intrusão granítica conhecida como Maciço Aracruz pertencente à Suíte Intrusiva Espírito Santo. O Maciço foi gerado no estágio pós-orogênico, associado a corpos graníticos da Suíte G5 resultante do estágio de colapso extensional do Orógeno Araçuai. Possui uma estrutura em forma elíptica, disposta segundo a direção norte-sul. Na porção norte, a auréola externa é constituída por granito porfírico onde também

afloram rochas de composição norítica. Na porção sul, nas proximidades da cidade de Aracruz, ocorre na porção interna do Maciço, rocha charnockítica de forma ovalada com o centro da estrutura ocupado por dioritos, onde a formação das escapolitas está associada a um corpo pegmatítico subhorizontal e lenticular (BENITEZ et al., 2012; GALVÃO, 2012; VIEIRA, 2015) (Figura 3).

Figura 3. Mapa das unidades litoestratigráficas de Aracruz.



FONTE: Modificado de Fortes et al.(2014)

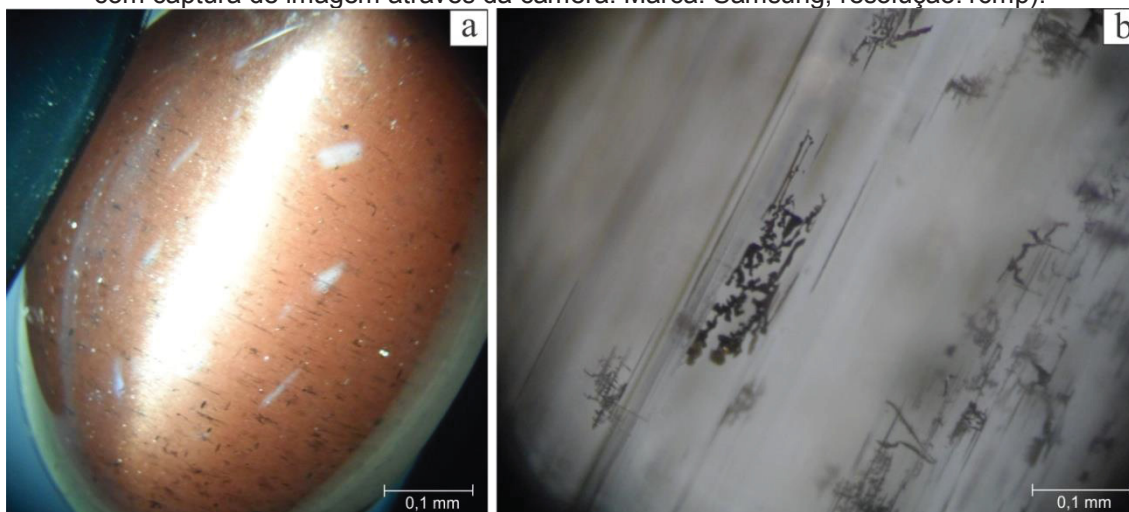
2.2 CARACTERÍSTICAS DAS ESCAPOLITAS

Conforme exposto por Jord-Evangelista (2002) minerais-gemas são utilizados como ornamento, constituindo cristais de rara beleza, que se destacam pela cor, transparência ou brilho. O termo gema é, geralmente, associado a um mineral lapidado ou material que atenda às características descritas anteriormente, podendo, assim, ser de origem orgânica ou inorgânica para ser utilizada como adorno.

A escapolita apresenta-se como um mineral-gema, o qual pode ser facilmente identificado pelo hábito prismático de base quadrada e faces estriadas. Algumas ocorrências podem apresentar fenômenos ópticos interessantes quando lapidadas no formato cabochão, de forma a apresentar o

efeito *chatoyance* do tipo olho de gato, atribuído principalmente à presença de inclusões orientadas no cristal (Figura 4).

Figura 4. a) Escapolita lapidada no formato cabochão, apresentando efeito *chatoyance* (olho de gato) devido a inclusões sólidas, filiformes, orientadas; **b)** Inclusão sólida, cor preta e aspecto arborescente (Fotomicrografias em microscópio óptico, polarizadores descruzados, com captura de imagem através da câmera. Marca: Samsung, resolução:16mp).



Na forma maciça, as escapolitas podem ser encontradas em rochas de metamorfismo regional, como mármore, gnaiss e xisto. Assim, a identificação nesse ambiente restringe a um aspecto granular ou fibroso, que pode ser facilmente alterado por ações intempéricas, perdendo transparência e comprometendo a sua dureza (KING, 2018). De forma geral, esse grupo apresenta aspectos mineralógicos muito semelhantes e cores variadas, sendo as principais características reunidas na tabela 1.

Tabela 1. Principais propriedades do grupo das escapolitas.

Varieties mineralógicas	Marialita - Mizonita - Dipiro - Silvialita - Meionita
Cor	Incolor, branco, cinza, rosa, violeta, verde e azul
Densidade relativa	2,55 – 2,74
Fratu	Irregular a conchoidal
Sistema cristalino	Tetragonal
Hábito	Prismático (alongado ou achatado) - bipiramidal
Diafaneidade	Transparente - opaco
Brilho	Vítreo - resinoso
Uso	Gema

FONTE: Compilado de Klein (2012)

Os aspectos químicos das escapolitas despertam interesse de estudiosos, pois apresentam uma composição química complexa, à

semelhança dos plagioclásios, onde as substituições químicas ao longo da série podem apresentar diferentes influências no aspecto estrutural, sem um padrão de correlação elementar característico. Sabe-se que as substituições químicas principais ocorrem entre: $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}$, $\text{Si}^{4+} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}$, com substituição adicional de $\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-}$. No entanto a variedade meionita apresenta o sítio aniônico completamente substituído por CO_3^{2-} , evidenciando uma substituição entre $\text{NaSi} \rightleftharpoons \text{CaAl}$ (SWAYZE e CLARK, 1990).

Fay (1980) e Haughton (1967), bem como Teertstra et. al. (1999) apresentam formas de classificação mineralógica mediante a mensuração em porcentagem Me, sendo que a classificação mais usual leva em consideração os membros extremos rico em cálcio (Marialita) e rico em sódio (Meionita) como:

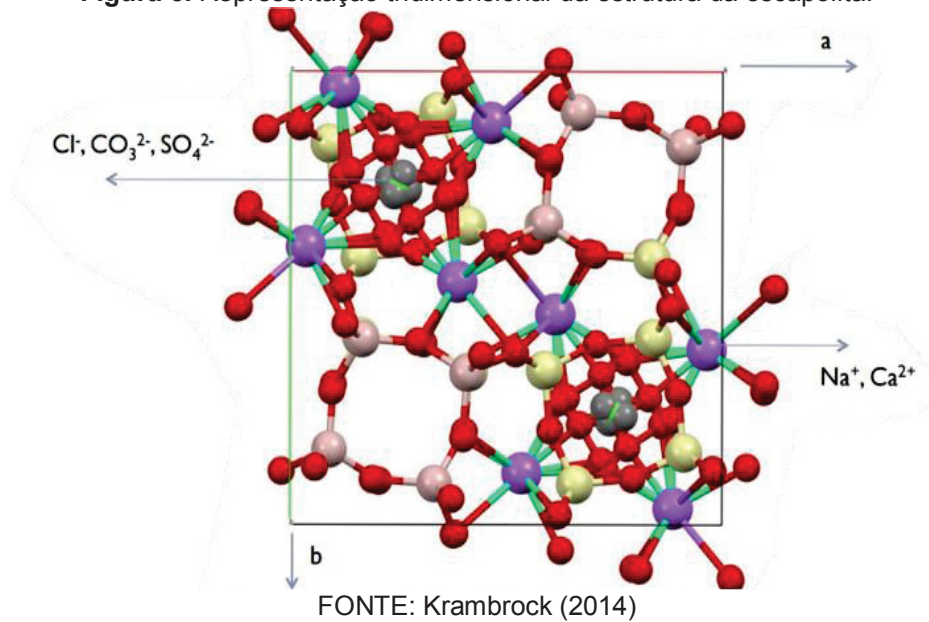
Marialita ($\text{Me}_0 - \text{Me}_{15}$)
 Marialita cálcica ($\text{Me}_{16} - \text{Me}_{50}$)
 Meionita sódica ($\text{Me}_{51} - \text{Me}_{65}$)
 Meionita ($\text{Me}_{66} - \text{Me}_{100}$)

No entanto, as classificações para membros intermediários podem ser complexas levando em consideração somente a razão Si/Ca e Si/Na, sendo que há importantes variações composicionais verificados em relação a elementos traços como Ti, Fe, Mn, Mg, S, Ba e Sr, como verificado por Teertstra et al. (1999) que descrevem um membro intermediário rico em sulfato (SO_4), denominado Silvialita ($\text{Ca}_4 [\text{Al}_6 \text{Si}_6 \text{O}_{24}] \text{SO}_4$), com cristais com concentrações de S^{2-} maiores que 0,5 a.f.u (Átomos por fórmula unitária).

A fórmula geral das escapolitas é representada por $\text{M}_4 [\text{T}_{12}\text{O}_{24}] \text{A}$, onde M pode ser ocupado por Na, K, Ca, Sr, Ba e Fe^{2+} , T por Si, Al, (Fe^{3+}), e A por Cl, (CO_3), (SO_4) + Br (SOKOLOVA e HAWTHORNE, 2008).

Sob o aspecto estrutural, as escapolitas são representadas por uma cadeia tridimensional de aluminossilicatos que pode ocorrer em dois grupos espaciais: I4/m e P42/n, formando canais paralelos ao eixo c. A forma do arranjo cristalino em forma de anéis espaçados permite a acomodação de ânions grandes entre os interstícios da cadeia como: cloro (Cl^-), sulfato (SO_4^{2-}) e carbonato (CO_3^{2-}) (Figura 5).

Figura 5. Representação tridimensional da estrutura da escapolita.



A estrutura reticular deste grupo é formada por cadeias de anéis de quatro tetraedros de $(Al, Si)_4^{-4}$ de dois tipos: Tipo T1 com tetraedros de SiO_4^{-4} com vértices em direção ao eixo c do cristal; Tipo T2, onde os vértices se orientam alternadamente no sentido positivo e negativo do eixo c (SOKOLOVA e HAWTHORNE, 2008).

Conforme Sokolova e Hawthorne (2008) o grupo espacial $I4/m$, consiste no tipo T2 com dois e três coordenações tetraédricas, formando uma rede cristalina com sítios intersticiais ocupados por cátions M e ânions A. No grupo espacial $P4_2/n$ o anel tipo 2 consiste de T2 e T3 com anéis que também podem conter sítios M e A, no entanto pode conter sulfato (SO_4) ocupando o sítio A e diferenças na ordem Si-Al na cadeia de tetraedros.

3 CAPÍTULO III

3.1 MATERIAIS E MÉTODOS DE TRABALHO

3.1.1 Pesquisa bibliográfica

A pesquisa bibliográfica foi realizada paralelamente ao desenvolvimento do projeto, de forma a atualizar os conhecimentos e estudos sobre o grupo mineralógico, técnicas analíticas em desenvolvimento, informações de apoio e auxílio para interpretações dos resultados encontrados. Esse levantamento permitiu a evolução do trabalho. Desta forma foram utilizados livros, dissertações e teses, bem como artigos científicos que explanam as técnicas empregadas nessa investigação.

3.1.2 Descrição mineralógica

Todas as amostras foram descritas e selecionadas para este estudo, anotando primeiramente as dimensões dos monocristais, cor, diafaneidade e pureza, bem como as dimensões e peso dos cristais.

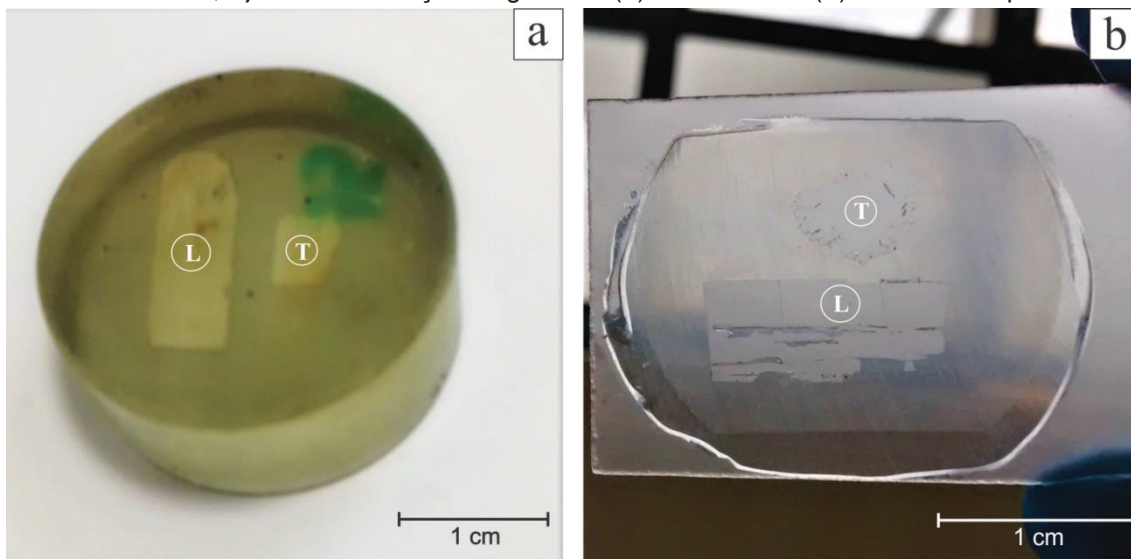
3.1.3 Preparação de amostras

Após a seleção de amostras, o preparo foi realizado seguindo-se a etapa do corte da amostra com disco diamantado em duas seções (longitudinal e transversal) do cristal, embutidas em resina epóxi (Figura 6a), onde a superfície plana foi posteriormente desbastada com lixa de granulometria grossa a fina, colocadas em lâminas de vidro e desbastadas até obter uma espessura de aproximadamente 30 μm (Figura 6b), finalizando o polimento com pasta diamantada.

Foram confeccionadas, no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR), do Departamento de Geologia da Universidade Federal do

Paraná, 15 lâminas, sendo 12 de escapolitas do depósito de Aracruz e 3 de Nova Venécia.

Figura 6. a) Amostra embutida em resina epóxi com a seção longitudinal (L) e transversal (T) de um cristal; b) Lâmina da seção longitudinal (L) e transversal (T) de uma escapolita.



3.1.4 Microscópio Óptico em Luz Transmitida – MOLT

As análises petrográficas foram primeiramente realizadas ao microscópio LEICA DM 2500 P do Laboratório Didático de Microscopia (LAPEM) - UFPR e a captura de imagens em microscópio *Carl Zeiss Ax 10 Image A2M*, com câmera acoplada da marca *Axio Cam HRC Zeiss* do LAMIR.

Na Tabela 2 são encontradas as amostras analisadas, bem como as técnicas analíticas empregadas.

Tabela 2. Amostras de escapolitas dos depósitos de Aracruz e Nova Venécia e técnicas analíticas empregadas nessa pesquisa. Difratomia de Raios – X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura por Dispersão de Energia (MEV-EDS), Catodoluminescência – CL e Microsonda Eletrônica (*Electron Probe Micro-Analyzer* – EPMA).

(continua)

AMOSTRAS	MÉTODOS				DEPÓSITOS
ESC 04	DRX	MEV-EDS	CL	EPMA	Aracruz
ESC 07	DRX				Aracruz
ESC 11	DRX				Aracruz
ESC 15		MEV-EDS	CL		Aracruz

(conclusão)

AMOSTRAS	MÉTODOS			DEPÓSITOS	
ESC 26		MEV-EDS	CL	EPMA	Aracruz
ESC 35	DRX	MEV-EDS	CL	EPMA	Nova Venécia
ESC 36		MEV-EDS	CL		Nova Venécia
ESC 38					Nova Venécia
ESC 39					Nova Venécia
Total de 9 amostras analisadas, sendo 5 de Aracruz e 4 de Nova Venécia					

3.1.5 Difratomia de Raios X – DRX

A técnica de DRX permite obter informações das características estruturais do material analisado, de forma a apresentar dados quanto ao ordenamento, tamanho dos cristais e dos parâmetros estruturais (parâmetros de cela unitária). O caráter informacional dos difratogramas de raios X consiste na interação das ondas eletromagnéticas com os átomos do cristal. Assim, quando o feixe de raios X incide sobre o cristal, cada átomo da estrutura, ordenadamente espaçado, conforme a periodicidade do arranjo cristalino, dispersa as ondas de maneira uniforme, com exceção dos feixes que se combinam e aumentam a intensidade (interferência construtiva) (ALBERS et al., 2002).

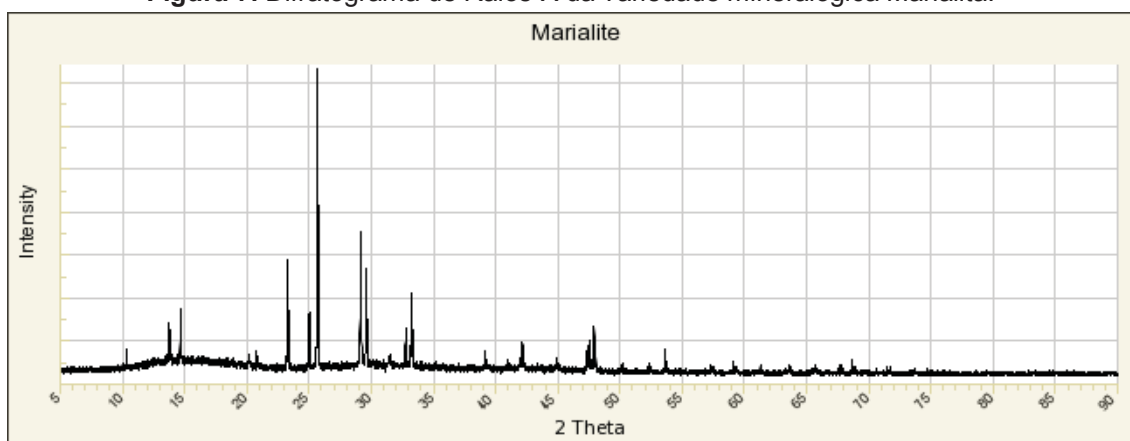
A interferência construtiva correspondente a ângulos de Bragg diferentes são relacionadas às posições aleatórias de pequenas regiões (cristalitos) no sólido. Tais cristalitos são comumente responsáveis pela obtenção do caráter estrutural da rede cristalina revelado em um difratograma, indicando que quanto maior o cristalito, maior é o grau de cristalinidade do cristal (ALBERS et al., 2002).

As direções de maior intensidade referem-se à distância entre planos atômicos e o feixe incidente com a família de planos forma o fenômeno de difração de raios X representada pela Lei de Bragg, exemplificada na fórmula a seguir (equação 1) (BLEICHER; SASAKI, 2000):

$$n\lambda = 2d \sin \Theta \quad (1)$$

onde, “n” é a ordem de difração (números inteiros 1,2,..); λ (1,54 Å) é o comprimento de onda dos raios X; “d” é a distância entre os planos de átomos e Θ é o ângulo de Bragg, resultante da orientação dos planos em relação ao feixe. Assim será gerado um difratograma da substância analisada (Figura 7).

Figura 7. Difratograma de Raios-X da variedade mineralógica Marialita.



FONTA: RRUFF Database

Para esta investigação, as amostras foram pulverizadas e confeccionadas em pastilhas para leituras no difratômetro da marca PANalytical Empryan, pertencente ao LAMIR. As análises seguiram os seguintes parâmetros: radiação com $\text{CuK}\alpha$, corrente 30mA e tensão 40 KV à temperatura de 25°C. Os resultados foram comparados aos padrões disponíveis no banco de dados do *Power Diffraction File*, para identificação mineral, conforme as posições dos picos gerados nos difratogramas das amostras analisadas que podem ser conferidas no Apêndice 1.

3.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica microestrutural de caracterização que, de forma geral, opera com o bombardeamento de feixe de elétrons no vácuo, comumente 10^{-5} mbar, associado a um conjunto de lentes eletromagnéticas com um robusto sistema de aberturas, onde a varredura é direcionada para uma área específica na amostra. Através do *software* específico integrado a um hardware é possível

fazer a interação das imagens com os padrões de interação dos feixes de elétrons e os raios X característicos das amostras (SAMPAIO, 2016).

O imageamento adquirido é suplementado por análise de espectrometria por dispersão de energia – EDS. Basicamente, este método responde a diferenciação de cada elemento químico à emissão de feixe de elétrons. Através da interação dos elétrons do feixe e a amostra, resulta em uma energia de trânsito das partículas emitida, na forma de fótons, no campo dos raios X com diferentes comprimentos de onda para cada elemento presente na amostra, possibilitando assim a sua identificação (DEDAVID et al., 2007).

A análise química das escapolitas por EDS foi realizado em 5 lâminas (3 - Aracruz e 2 - Nova Venécia), com o objetivo de mapear os elementos químicos constituintes das amostras dos dois depósitos em porcentagem em peso dos óxidos (%peso). O refinamento dos dados consistiu no cálculo estequiométrico para obter a porcentagem dos átomos por fórmula unitária (afu).

As análises foram pontuais (centro e borda) nas seções longitudinais e transversais, de forma a obter alguma mudança ou transição de concentração de elementos químicos e dados semiquantitativos.

O equipamento utilizado para a análise é da TESCAN VEGA3 LMU no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) pertencente ao Setor de Ciências Biológicas da Universidade Federal do Paraná. As análises seguiram os seguintes parâmetros: baixo vácuo em torno de 10^{-4} Pa, tensão de 15-20Kv. As amostras foram previamente polidas e analisadas sem metalização. Os resultados foram agrupados em tabelas do *software Excel*, refinados através de cálculos da fórmula estrutural e plotados em gráficos binários no *software GeoChemical Data toolkit (GCKit 5.0)*.

3.1.7 Microsonda Eletrônica – *Electron Probe Micro-Analyser* (EPMA)

A técnica de Microsonda Eletrônica acoplado ao MEV possui o mesmo princípio de funcionamento descrito anteriormente para Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), no entanto o sinal emitido por esta análise consiste no comprimento de onda X (WDS) obtido pelo bombardeamento do feixe de

elétrons concentrado sobre a amostra que permite a definição quantitativa ou qualitativa dos elementos químicos ($Z \geq 3$) presentes em micro-áreas ($\sim 1\mu\text{m}$), o qual apresenta maior precisão e sensibilidade do que os detectores de energia dispersiva (EDS). Esta técnica é comumente utilizada para rotinas de microanálises químicas quantitativas, principalmente na determinação de elementos traços que necessitam de maior resolução espectral (KAHN, 2009).

As análises de Microsonda Eletrônica foram realizadas em 4 amostras (2 – Aracruz e 2 – Nova Venécia), de forma a complementar os dados do EDS, submetendo ao mesmo cálculo da fórmula estrutural e assim gerar um comparativo mais preciso dos elementos químicos presentes nas amostras.

As amostras foram metalizadas com carbono, utilizando a evaporadora da marca JEOL JEE 420 com tempo de recobrimento de 7 segundos, de forma a obter uma espessura entre 10 e 30nm, e analisadas pontualmente seguindo os mesmos parâmetros por EDS (centro e borda das seções longitudinais e transversais).

Os dados foram adquiridos no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação - CRTI da Universidade Federal de Goiás, campus Samambaia, em equipamento JEOL JXA-8230, com os seguintes parâmetros: corrente de 15 kV e 20 nA, abertura de feixe de $3\mu\text{m}$ e contagem de 10 a 30 segundos por elemento analisado.

3.1.8 Catodoluminescência – CL

A luminescência verificada em certos minerais é resultante do bombardeamento por um feixe de elétrons, que origina emissão de fótons com diferentes comprimentos de onda nas regiões do espectro eletromagnético, sob conversão da energia de transição eletrônica. As regiões do espectro podem ser referentes às radiações na faixa ultravioleta, visível e infravermelho (PAGEL et al., 2000).

A ocorrência dessa luminescência pode ser explicada pela radiação de excitação de um íon na estrutura, no entanto o processo é complexo, podendo apresentar uma transferência de energia de um íon para outro em uma sobreposição das atividades de onda do elemento ativador e do elemento inibidor (PAGEL et al., 2000).

O imageamento da luminescência das amostras foi obtido por CL-óptica associada a uma lupa estereoscópica acoplada com câmera de captura e tratadas no *software Leica Application Suite – LAS*. Os dados foram obtidos no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas – LAMIR, com CL da marca CITL, modelo CL8200 Mk5-1 com os seguintes parâmetros: baixo vácuo, voltagem de 15Kv.

A análise em CL-espectral foi realizada em 5 lâminas, metalizadas com Au a baixo vácuo por 30 segundos. Os dados foram obtidos no Centro de Microscopia Eletrônica – CME, no MEV da marca JEOL JSM – 6360LV equipado com detector de CL da marca Gatan, modelo Mono CL4mPlus com os seguintes parâmetros: baixo vácuo, 60 segundos por ponto e voltagem de 15Kv.

4 CAPÍTULO IV – Artigo

ASPECTOS QUÍMICO-MINERALÓGICOS DAS ESCAPOLITAS DE ARACRUZ E NOVA VENÉCIA – ES

Thaís Bruna Bento¹, Cristina Valle Pinto-Coelho¹⁻², Alberto Caixeta Botelho²,
Fábio Luigi Crisigiovanni², Daniela Teixeira Carvalho de Newman³

⁽¹⁾ Programa de Pós-Graduação em Geologia, Universidade Federal do Paraná. Av. Coronel Francisco H dos Santos, 210, Jardim das Américas, Curitiba - PR, Brasil - CEP 81530-900.

⁽²⁾ Departamento de Geologia, Universidade Federal do Paraná. Av. Coronel Francisco H dos Santos, 210, Jardim das Américas, Curitiba - PR, Brasil - CEP 81530-900.

⁽³⁾ Departamento de Gemologia, Universidade Federal do Espírito Santo. Endereço: Av. Fernando Ferrari, 514 - Goiabeiras, Vitória - ES, Brasil - CEP 29075-073.

RESUMO

Escapolita compreende uma série isomorfa de minerais aluminossilicatos de cálcio e sódio, tendo como membros extremos marialita e meionita. O objetivo deste estudo é avaliar e compreender os aspectos químicos e estruturais, bem como a variedade mineralógica das escapolitas de dois depósitos (Aracruz e Nova Venécia) no estado do Espírito Santo, utilizando técnicas de Difractometria de Raios X (DRX) e Espectroscopia de Energia Dispersiva e Catodoluminescência acoplado ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV-EDS/CL), bem como microsonda eletrônica (EPMA). O perfil químico das escapolitas para elementos traços como Ti, Fe, Mg, Ba, Mn, Pb e S apresenta valores em átomos por fórmula unitária (afu) comumente menores que 0,1% afu, e os dados quantificados por EDS, tratados por cálculo de fórmula estrutural, apresentam valores máximos de 0,0035 e mínimo de 0,014 afu. Também foram identificadas algumas diferenças estruturais devido a concentração de Cl, bem como tendências químicas entre Cl – SiO₂, Cl-SO₃ e SO₃-CaO. Em CL-óptica observa-se uma luminescência amarelo-alaranjado pela presença de S²⁻ como elemento ativador, indicando que o S²⁻ ocupa sítios com Cl⁻ na estrutura do mineral. A partir das comparações dos resultados, conclui-se que as escapolitas dos depósitos estudados são representadas pela variedade intermediária da série, como Marialita cálcica (Me₁₉-Me₄₀).

Palavras-chave: Marialita cálcica; Mineral-gema; Química mineral; Caracterização mineralógica.

ABSTRACT

Scapolite comprises an isomorph series of aluminosilicate minerals of calcium and sodium, having as end-members marialite and meionite. The objective of this study is to understand the chemical and structural aspects, as well as the mineralogy variety of scapolites from two deposits (Aracruz and Nova Venécia) in the state of Espírito Santo, using techniques of X Ray Powder Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy and Catodoluminescence (SEM-EDS/CL), as well as electron microprobe (EPMA). The chemical profile of scapolites for minor elements like Ti, Fe, Mg, Ba, Mn, Pb and S showed values commonly lower than 0.1% apfu, and the quantified results for EDS showed maximum values of 0.0035 and minimum of 0.014 apfu. Were also identified some minor structural changes due to concentration of Cl, chemical trends between Cl-SiO₂, Cl-SO₃ and SO₃-CaO. CL-optical observed an orange-yellow luminescence associated to the presence of S²⁻ as activator element, indicating that the Cl⁻ replaced by S²⁻ in the structure of the mineral. From the comparisons of the results concluded that scapolites of the deposits studied are represented by the mid-range series, as calcium-marialite (Me₁₉-Me₄₀).

Keywords: calcium-marialite; gem-mineral; mineral chemistry; mineralogical characterization.

4.1 INTRODUÇÃO

Os aspectos químicos das escapolitas são complexos, principalmente em relação aos mecanismos de substituições químicas e a influência na estrutura desse grupo mineralógico, sendo que estas questões estão longe de serem resolvidas. Algumas dificuldades estão relacionadas a mensurações dos

elementos traços, como, por exemplo, estrôncio (Sr) e cloro (Cl). Diversos estudos, tais como os de Shaw (1960), Haughton (1967, 1971), Fay (1980), Swayze e Clark (1990), Teerstra e Sherriff (1996, 1997, 1999) buscaram correlacionar as variações composicionais ao longo da série das escapolitas e os aspectos estruturais dos cristais. Outros estudos, como os apresentados por Wehrenber (1971) e Sokolova e Hawthorne (2008) buscaram uma caracterização puramente da estrutura cristalina.

Sabe-se que as escapolitas comportam-se como uma série de minerais, essencialmente metamórficos, representados por duas variedades, tendo como membros finais: Marialita (Ma) $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_9\text{O}_{24}\text{Cl}$ e Meionita (Me) $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{CO}_3$ (TEERSTRA e SHERRIFF 1996, 1997, 1999; SOKOLOVA e HAWTHORNE, 2008). A importância de se estudar esse grupo está relacionada ao seu emprego como gema, principalmente pelas ocorrências de cristais transparentes de várias tonalidades. Teertstra e Sherriff (1997) caracterizaram um terceiro membro, denominado Silvialita $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{SO}_4$, no entanto não há informações do potencial gemológico dessa variedade.

No Brasil, as escapolitas foram descritas pela primeira vez em 1800 por José Bonifácio de Andrada e Silva, que descreve também a existência de três minerais até então desconhecidos, como espodumênio, petalita e criolita. Tal estudo foi imprescindível para impulsionar a compreensão das propriedades químicas e características composicionais dos minerais (BARBOSA, 2000).

As escapolitas como minerais-gemas podem facilmente serem identificadas pelas suas propriedades físicas como: forma prismática, alongada ou achatada; de base quadrada; faces estriadas; e dureza de 5,5 a 6 mohs. Também pode apresentar uma boa diafanidade, transparente a translúcida, com uma variedade de matizes: amarelo esverdeado, amarelo, rosa, lilás, rosa arroxeado escuro e violeta (SUPERCHI et al., 2010).

Os aspectos genéticos das escapolitas estão relacionados essencialmente a rochas de ambiente metamórfico associadas a xistos, gnaisses, anfíbolitos e rochas de fácies granulito (FAY, 1980). No entanto, em menor escala, as escapolitas podem associar-se a rochas ígneas sobre condições específicas de formação pegmatítica. Pelo fato de o estado do Espírito Santo estar inserido na Província Pegmatítica Oriental Brasileira que tem como característica um arcabouço de pegmatitos mineralizados, suspeita-

se que as ocorrências de cristais amarelados de escapolitas possam estar intimamente ligadas a esse ambiente (BENITEZ et al., 2012). Tais ocorrências de cristais com potencial gemológico no território capixaba têm despertado interesse e demonstrado um grande potencial para produção de minerais-gemas, principalmente pelos registros de atividades garimpeiras na comunidade de Várzea Alegre no município de Santa Teresa (região serrana) e Pancas, na produção de belos cristais de águas-marinhas e andaluzitas (SILVA et al., 2016).

Especificamente no estado do Espírito Santo, ainda que pouco conhecido pela população em geral, as ocorrências de escapolitas com potencial gemológico têm sido ressaltada por alguns estudos, com destaque para Benitez et al. (2012) e Fay (1980). A caracterização desses minerais-gemas leva à obtenção de informações sobre as nuances que podem ser encontradas para minerais com características tão similares.

Neste contexto, esse artigo tem como objetivo divulgar os recursos minerais do estado do Espírito Santo e complementar com informações químicas e estruturais das escapolitas, de forma a compreender as interações químicas e os efeitos na estrutura cristalina presente na variedade mineralógica proveniente de dois depósitos capixabas (Aracruz e Nova Venécia).

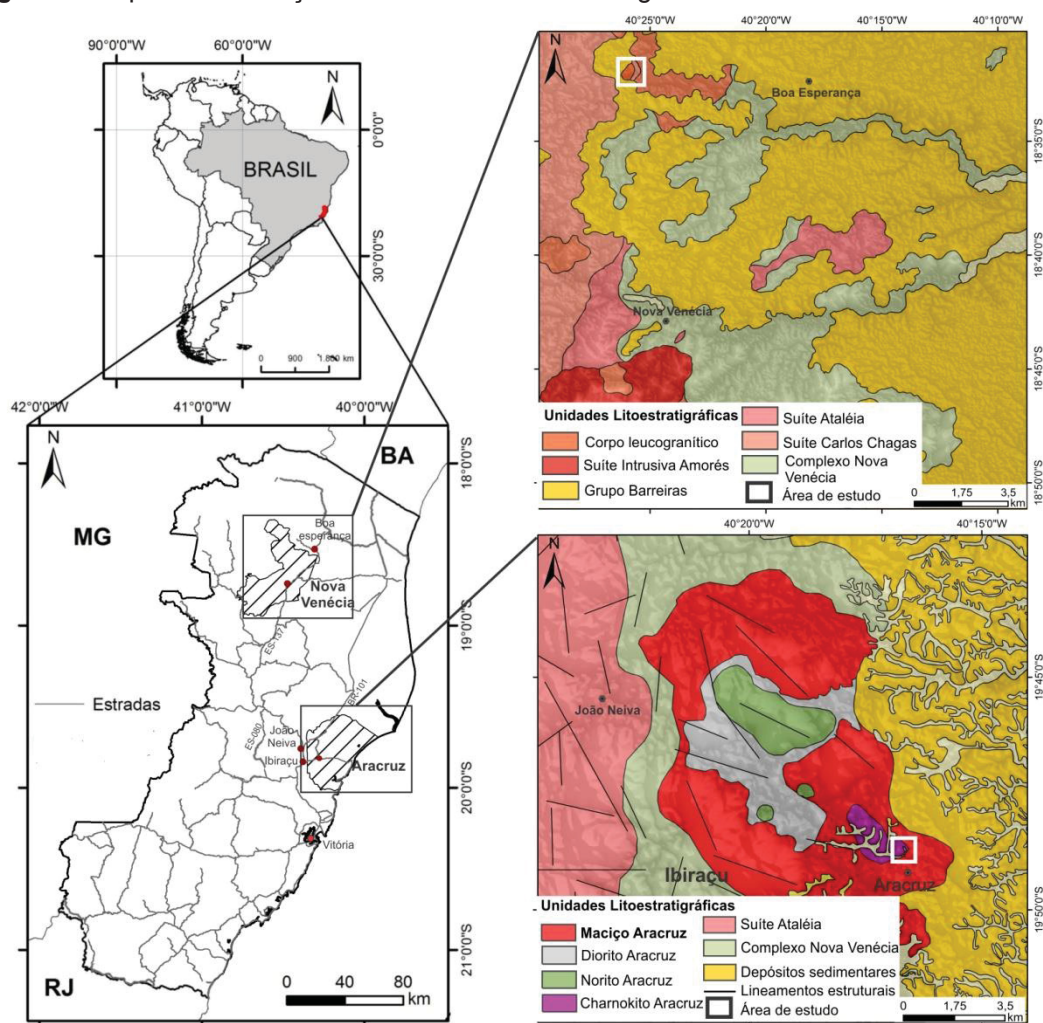
Para esta investigação, foram selecionadas 4 técnicas que promovem a análise químico-mineralógica: Difratomia de Raios-X (DRX), Catodoluminescência e Espectroscopia por Energia Dispersiva acoplado ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV/EDS-CL), bem como Microsonda Eletrônica (EPMA).

4.2 LOCALIZAÇÃO E GEOLOGIA DA ÁREA

As amostras relacionadas a este estudo são provenientes dos municípios de Aracruz e Nova Venécia, localizados ao norte e centro leste do estado do Espírito Santo, respectivamente. No contexto geotectônico, Aracruz e Nova Venécia, pertencem à Província da Mantiqueira, inseridas no orógeno Araçuaí (Neoproterozóico) e encaixadas no Complexo Nova Venécia e Maciço Aracruz (Figura 1). O depósito de Aracruz compreende rochas charnockíticas encaixadas nas suítes intrusivas com granitos porfíricos, dioritos e rochas

híbridas, onde a formação das escapolitas está associada a um corpo pegmatítico subhorizontal e lenticular (BENITEZ et al., 2012; GALVÃO, 2012). Na região de Nova Venécia há um predomínio de gnaisses aluminosos referente ao Complexo Paragnáissico de Nova Venécia, com suspeitas de correlação pegmatítica mineralizada, ocorrendo em forma de intrusão em corpos encaixantes da Suíte Aimorés (RONCATO JÚNIOR, 2009).

Figura 1. Mapa de localização e das unidades litoestratigráficas de Aracruz e Nova Venécia.



FONTE: Modificado de Queiroga et al. (2009) e Fortes et al.(2014)

4.3 QUÍMICA MINERAL DAS ESCAPOLITAS

Os estudos sobre as escapolitas revelam que a química mineral dessa série de solução sólida pode ser complexa, demonstrando algumas semelhanças com os plagioclásios, principalmente em relação à definição

mineralógica baseadas em concentrações de sódio e cálcio, bem como as interações químicas. A fórmula geral das escapolitas é comumente expressa como $M_4T_{12}O_{24}A$, representada pelos elementos predominantes, os quais são: $M = Na$ e Ca ; $T = Si$ e Al ; e $A = Cl, CO_3$ e ânion S^- . Em menor escala estão presentes Fe, Sr, Ba, K e H , representados no sítio M (SOKOLOVA et al., 1996). No entanto, existem incertezas em relação ao comportamento químico desse grupo mineralógico que apresenta variações ao longo da série.

Swayze e Clark (1990) apontam três substituições químicas principais nas escapolitas que ocorrem entre: $Na^+ \rightleftharpoons Ca^{2+}$, $Si^{4+} \rightleftharpoons Al^{3+}$, com substituição adicional de $Cl^- \rightleftharpoons CO_3^{2-}$. No entanto, a variedade meionita, pode apresentar uma substituição completa por CO_3^{2-} em seu sítio aniônico, onde a substituição principal torna-se $NaSi \rightleftharpoons CaAl$.

Também foi identificado por Teertstra et al. (1999) um outro membro intermediário rico em sulfato, denominado Silvialita, com concentrações de S^- maiores que 0,5 a.f.u (Átomos por Fórmula Unitária), mas não há descrições sobre o potencial gemológico desse mineral.

A fórmula estequiométrica relacionada à composição da escapolita é indicada pela porcentagem de meionita, comumente expressa pela fórmula: $Me \% = 100 Ca / (Na+Ca)$. De acordo com estudos elaborados por Teertstra et al. (1999) e com base na porcentagem do membro Me , tem-se a seguinte divisão para as espécies minerais do grupo das escapolitas:

Marialita ($Me_0 - Me_{15}$)
 Marialita cálcica ($Me_{16} - Me_{50}$)
 Meionita sódica ($Me_{51} - Me_{100}$)

Swayze e Clark (1990), Fay (1980) e Haughton (1967) apontam alguns membros intermediários, classificados dentro de uma concentração de elementos principais, através de estudo estequiométrico sobre a relação Si/Ca e Si/Na , no qual sugerem a seguinte divisão conforme a porcentagem Me :

Marialita ($Me_0 - Me_{25}$)
 Dipiro ($Me_{25} - Me_{50}$)
 Mizonita ($Me_{50} - Me_{75}$)
 Meionita ($Me_{75} - Me_{100}$)

No entanto, tal divisão não contempla todas as variações composicionais de elementos traços e a influência na classificação mineralógica. Assim, para esta investigação utiliza-se a classificação de

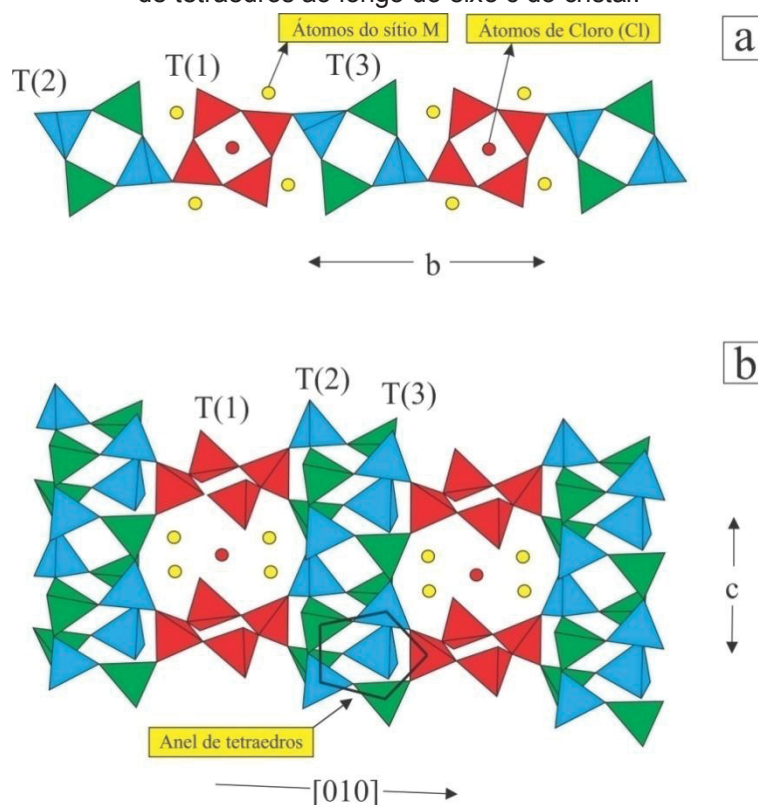
Teertstra et al. (1999) para uma medida de caracterização mineralógica tomando como base os membros extremos da série.

Sob o aspecto estrutural, as escapolitas apresentam uma cadeia de anéis de tetraedros de SiO_4^{-4} de dois tipos em 2 grupos espaciais: $I4/m$ e $P4_2/n$. Conforme exposto por Sokolova e Hawthorne (2008) o grupo $I4/m$ comporta 2 sítios T com coordenação tetraédrica (T_1 e T_2) e o grupo $P4_2/n$ comporta três (T_1 , T_2 e T_3), pois na transição de $I4/m$ para $P4_2/n$, o sítio T_2 divide-se em sítios T_2 e T_3 (Figura 2 **a** e **b**).

Wehrenber (1971) explica que um anel, conhecido como o tipo T_1 , apresenta tetraedros de SiO_4^{-4} , todas com vértices em direção ao eixo c (Figura 2**b**). O tipo T_2 , os vértices se orientam alternadamente no sentido positivo e negativo, onde os anéis T_2 formam colunas que se interligam através de anéis T_1 (Figura 2**a**). Desta maneira são criadas duas cavidades grandes posicionadas nos radicais e que permitem a acomodação de ânions entre os interstícios da cadeia, sendo os mais comuns: cloro (Cl^-), sulfato (SO_4^{2-}) e carbonato (CO_3^{2-}).

O sítio M é o único que se apresenta em ambos os grupos espaciais, ocupado essencialmente por Na e Ca. O cátion M na estrutura da marialita comporta coordenação octaédrica de átomos de O e um por Cl, e na variedade meionita apresenta oito ou nove coordenações de átomos de O e um ou dois ânions de carbonato (WEHRENER, 1971).

Figura 2. Representação da estrutura da escapolita: **a)** Fragmento da estrutura tridimensional dos sítios T(1) em vermelho, T(2) em azul e T(3) em verde com átomos de cloro (Cl) em vermelho e átomos do sítio M em amarelo; **b)** Projeção estrutural sob a ordenação dos anéis de tetraedros ao longo do eixo c do cristal.



FONTE: Modificado de Sokolova & Hawthorne (2008)

4.4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.4.1 Análise mineralógica e estrutural

A análise mineralógica e estrutural das escapolitas foi realizada através de Difractometria de Raios X (DRX). Para isto foram selecionadas um total de cinco amostras representativas, tanto de Aracruz (ESC-04, ESC-07 e ESC-11) quanto de Nova Venécia (ESC-36 e ESC-39).

As amostras foram moídas a 300 mesh em panela de carbeto de tungstênio e confeccionadas em pastilhas para leituras no difratômetro da marca PANalytical Empyrean, pertencente ao Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR) da Universidade Federal do Paraná, Campus Politécnico. Os parâmetros utilizados na análise foram: radiação com $\text{CuK}\alpha$, corrente de 30mA, tensão de 40 KV, à temperatura de 25°C. Os resultados foram comparados aos padrões disponíveis no banco de dados do *Power*

Diffraction File e refinados pelo método de *Rietveld* através do software *High Score Data*.

4.4.2 Catodoluminescência (CL)

A análise em CL em microscópio eletrônico de varredura - MEV foi realizada em 5 lâminas, metalizadas com ouro (Au) a baixo vácuo por 30 segundos, para análise espectral. Os dados foram obtidos no Centro de Microscopia Eletrônica (CME), em microscópio da marca JEOL JSM – 6360LV equipado com detector de CL da marca Gatan, modelo Mono CL4mPlus com os seguintes parâmetros: baixo vácuo, 60s por ponto e voltagem de 15Kv. O imageamento da luminescência foi obtido em CL associada a uma lupa estereoscópica acoplada com câmera de captura e tratadas no *software Leica Application Suite – LAS*.

4.4.3 Microanálises químicas

As análises por EDS (*Energy Dispersive System*) acoplada ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) foram realizadas em seções longitudinais e transversais (centro e borda) dos cristais de forma pontual, para obter os dados semiquantitativos em %peso dos óxidos de cinco amostras. Novamente, foram selecionadas amostras representativas da área de estudo, tendo como parâmetro para seleção de amostra a cor, e a presença de algumas inclusões sólidas aparentes, tanto dos depósitos de Aracruz (ESC 04, ESC 15 e ESC 26) como de Nova Venécia (ESC 35 e ESC 36).

O equipamento utilizado para a análise é da TESCAN VEGA3 LMU no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) pertencente ao Setor de Ciências Biológicas da Universidade Federal do Paraná. As análises seguiram os seguintes parâmetros: baixo vácuo em torno de 10^{-4} Pa, tensão de 15-20Kv. As amostras foram previamente polidas e analisadas sem metalização. Os resultados foram agrupados em tabelas, refinados através de cálculos da fórmula estrutural e plotados em gráficos específicos do *software GeoChemical Data toolkit (GCKit 5.0)*.

Os refinamentos dos dados em microanálises seguiram o método proposto por Teerstra e Sherriff (1997), conforme a fórmula estequiométrica pelos sítios que ocupam (M, T, O e A), com normalização dos óxidos por átomo por fórmula unitária - afu, conforme mostrado abaixo:

$$\begin{aligned}\text{Sítio T}^+ &= 12 \text{ afu} \\ \text{Sítio M}^+ &= 4 \text{ afu} \\ \text{Sítio O}^- &= 24 \text{ afu} \\ \text{Sítio A}^- &= 1 \text{ afu}\end{aligned}$$

O sítio “T” abrange os elementos Si, Al e Ti; “M” comporta Fe, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba e Pb; “O” com 24 oxigênios; e “A” com Cl, F, S, C e H.

O cálculo estequiométrico para quantificar a porcentagem Me obedeceu ao proposto por Teerstra e Sherriff (1996), tendo como referência os membros extremos Marialita (Ma - 100% sódica) e Meionita (Me - 100% cálcica), segundo o percentual de ocupação dos cátions bivalentes no sítio M (Ca e Na), expressa da seguinte forma:

$$\text{Me} = \frac{100 * \text{Ca afu}}{(\text{Ca afu} + \text{Na afu})}$$

As análises em microsonda eletrônica (Electron Probe Micro-Analyser – EPMA) foram realizadas em 4 amostras: ESC 04 e ESC 26 (Aracruz); ESC 36 e ESC 37 (Nova Venécia), de forma a complementar os dados de MEV – EDS, submetendo ao mesmo refinamento estrutural para um comparativo dos resultados composicionais.

As amostras foram metalizadas com carbono, utilizando a evaporadora da JEOL JEE 420 com tempo de recobrimento de 7 segundos, de forma a obter uma espessura entre 10 e 30nm, e analisadas pontualmente seguindo os mesmos parâmetros por MEV - EDS (centro e borda das seções longitudinais e transversais).

Os dados foram adquiridos no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI) da Universidade Federal de Goiás, campus Samambaia, em equipamento JEOL JXA-8230, com os seguintes parâmetros: corrente de 15kV e 20nA com abertura de feixe de 3µm, com contagem de 10 a 30 segundos por elemento analisado.

Teerstra e Sherriff (1997) propõe verificar a variação composicional das escapolitas pela razão Si/Al em relação aos óxidos presentes nas escapolitas.

Desta forma, as análises foram plotadas utilizando as mensurações obtidas pela fórmula:

$$\text{Si/Al} = \frac{101.96 \times \% \text{peso SiO}_2}{2 \times 60.084 \times \% \text{peso Al}_2\text{O}_3}$$

4.5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.5.1 Descrição macroscópica e microscópica

As amostras dos dois depósitos (Aracruz e Nova Venécia) apresentam características morfológicas semelhantes: cristais euédricos achatados ou alongados e faces estriadas paralelamente ao eixo de crescimento. De forma geral, as amostras apresentam cor amarelada com sólidos preenchendo fraturas (Figura 3 e - f), bem como cristais amarelos claros livres de impurezas que indicam um potencial gemológico (Figura 3 a, d e g). No entanto há amostras incolores com presença de sólidos na cor preta preenchendo fraturas (Figura 3 b, c, h e i).

Figura 3. Fotografias das 9 amostras selecionadas para as análises dos depósitos de Aracruz (a-b-c-d-e) e Nova Venécia (f-g-h-i), com hábitos prismáticos, faces estriadas e cores que variam de incolor a amarelo claro.



As escapolitas dos dois depósitos apresentam características muito similares em estado bruto, onde foram primeiramente descritos os aspectos físicos e morfológicos de cada monocristal como: dimensão dos cristais (cm), cor, diáfaneidade e pureza (Tabela 1).

Tabela 1. Dados morfológicos das amostras de Aracruz e Nova Venécia.

Amostras	Peso (g)	Tamanho (cm)	Cor	Diáfaneidade	Pureza
ARACRUZ					
ESC 04	4,468	2,4x0,7x0,6	Amarelo claro	Translúcido	SI (Sem Inclusões)
ESC 07	4,699	2,4x1,0x0,5	Branco acinzentado	Translúcido	SI. Apresenta fraturas internas e alguns sólidos preenchendo fraturas, visíveis a olho nu.
ESC 11	3,676	2,2x1,0x0,6	Branco acastanhado	Translúcido	SI. Apresenta fraturas, preenchidas por sólidos visíveis a olho nu.
ESC 15	1,399	2,7x0,4x0,5	Amarelo claro	Translúcido	SI. Fraturas visíveis a olho nu.
ESC 26	2,690	2,7x0,6x0,5	Amarelo claro	Translúcido	SI. Apresenta fraturas internas preenchidas por sólidos, visíveis a olho nu.
NOVA VENÉCIA					
ESC 35	1,651	2,2x0,7x0,5	Amarelo claro	Translúcido	SI. Apresenta muitas fraturas e poucos sólidos no preenchimento.
ESC 36	1,845	1,8x0,7x0,5	Amarelo claro	Translúcido	SI. Cristal euédrico, alongado, com faces estriadas.
ESC 38	1,692	1,4x0,7x0,6	Branco acinzentado	Translúcido	SI. Apresenta poucas fraturas, preenchidas por sólidos pretos, visíveis a olho nu. Cristal euédrico, alongado, com faces estriadas.
ESC 39	1,769	1,2x1,0x0,5	Branco	Translúcido	SI. Apresenta fraturas e poucos sólidos acastanhados, visíveis a olho nu. Cristal euédrico achatado, com faces estriadas.

A descrição microscópica permitiu avaliar as microestruturas presentes nas amostras dos dois depósitos e complementar com as informações obtidas

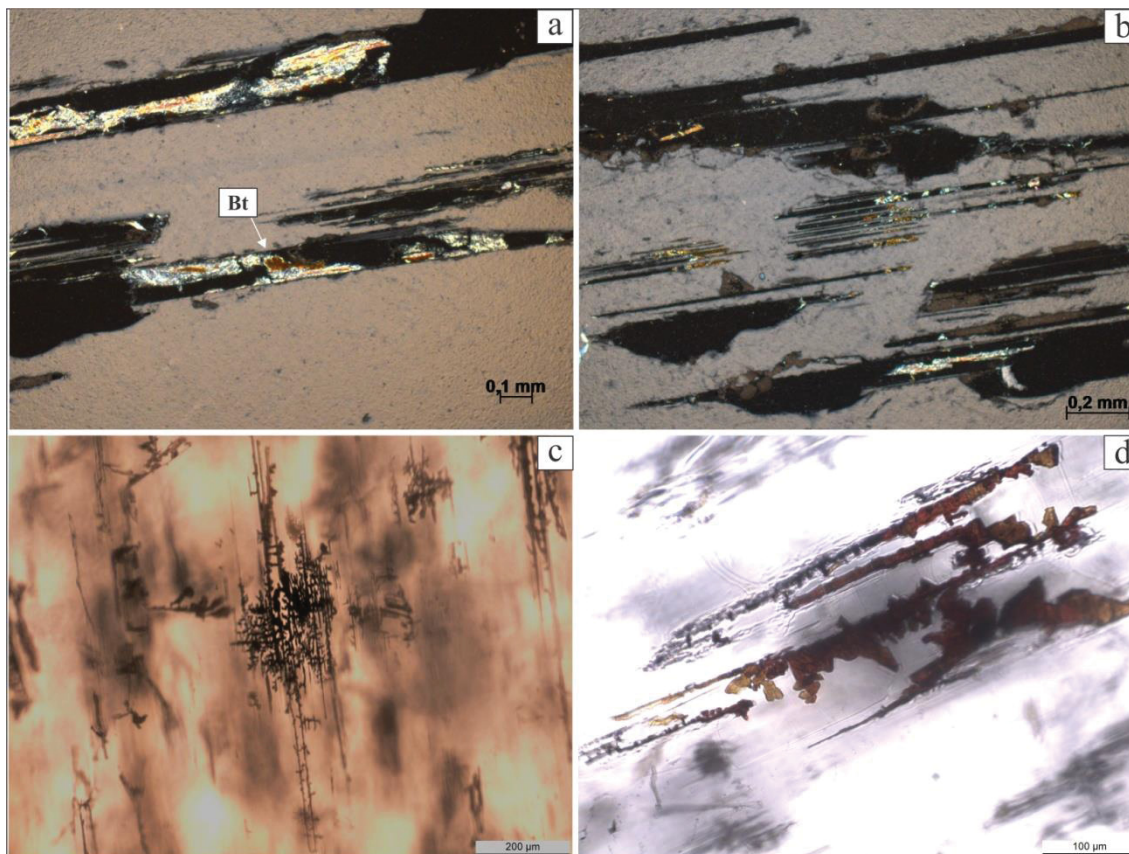
pela descrição macroscópica dos cristais, como a presença e o tipo de inclusões bem como imperfeições.

As seções longitudinais de algumas amostras evidenciaram fraturas proeminentes preenchidas com sólidos irregulares na cor castanha, majoritariamente (Figura 4 **a e b**), sendo identificadas como biotita.

Através de seções bipolidas de escapolitas foi possível mapear algumas inclusões aparentes observadas nos cristais de Aracruz e Nova Venécia (Figura 4 **c-d**). Amostras de ambos os depósitos apresentaram inclusões sob orientação preferencial ao eixo c, como verificado na figura 4c onde é verificado um agregado de aspecto arborescente na cor preta. Também foi possível identificar em uma amostra de Nova Venécia a presença de inclusões na cor castanha e irregulares, orientadas segundo o eixo c do cristal, indicando impurezas de biotita (figura 4d).

De forma geral, as amostras não evidenciaram inclusões fluidas. Pan e Dong (2003) também verificaram a ausência de inclusões fluidas quando estudavam a variedade Marialita, atribuindo como uma das características desse mineral.

Figura 4. Fotomicrografias de seções de lâminas das amostras representativas dos depósitos de Aracruz e Nova Venécia: **a)** seção longitudinal de escapolita de Aracruz com sólidos irregulares de cor castanha preenchendo fraturas (Bt = Biotita). **b)** Amostra de Nova Venécia, seção longitudinal com cavidades alongadas regulares preenchidas com sólidos de cor castanha; **c)** seção bipolarida de amostra de Aracruz com inclusão arborescente, orientado segundo o eixo c; e **d)** seção bipolarida de amostra de Nova Venécia com inclusão irregular na cor castanha. PX.



4.5.2 Difractometria de Raios X (DRX)

A investigação por DRX permitiu caracterizar as escapolitas de ambos os depósitos como Marialita cálcica. Os padrões nos difratogramas evidenciaram algumas variações nos parâmetros de rede, como observado nas amostras de Aracruz, os quais apresentaram constantes reticulares menores ($a_0 = 12.06-12.07\text{Å}$; $c_0 = 6.41\text{Å}$; $V_0 = 933\text{Å}^3$) em relação às amostras de Nova Venécia ($a_0 = 12.07-12.1\text{Å}$; $c_0 = 6.43-6.45\text{Å}$; $V_0 = 937-944\text{Å}^3$). Com relação à simetria dos cristais de ambos os depósitos, todas foram identificadas obedecendo ao grupo espacial $P4_2/n$ (Tabela 2).

Fay (1980) correlaciona as variações reticulares pela concentração de carbonato (CO_3^{2-}), sulfato (SO_4^{2-}) e cloro (Cl^{-1}), o qual observa em seus estudos que V_o alterna com o teor de SO_4^{2-} e c_o com concentrações de Cl. Nesse estudo foram observadas as concentrações de Cl e SO_3^{2-} mensurados por microsonda eletrônica; as concentrações de CO_3^{2-} não foram evidenciadas por estarem abaixo do limite de detecção.

Tabela 2. Dados mineralógicos e estruturais das amostras de Aracruz e Nova Venécia por DRX.

Amostra	Dados da célula unitária	Grupo espacial	Caracterização	Depósito	
ESC 04	a=12.062Å c=6.414Å	V=933.277Å ³	P4 ₂ /n	Marialita cálcica	Aracruz
ESC 07	a=12.075Å c=6.423Å	V=936.523Å ³	P4 ₂ /n	Marialita cálcica	Aracruz
ESC 11	a=12.066Å c=6.413Å	V=933.72Å ³	P4 ₂ /n	Marialita cálcica	Aracruz
ESC 36	a=12.076Å c=6.430Å	V=937.74Å ³	P4 ₂ /n	Marialita cálcica	Nova Venécia
ESC 39	a=12.1Å c=6.45Å	V=944.16Å ³	P4 ₂ /n	98,3% Marialita cálcica e 1,7% Meionita	Nova Venécia

Por esta análise, também foi possível correlacionar tanto as amostras de Aracruz quanto as de Nova Venécia a membros intermediários como os descritos por Sokolova et al. (1996), onde observaram por refinamento estrutural que membros intermediários das escapolitas obedeciam ao grupo espacial P4₂/n e os membros extremos pelo grupo I4/m.

Em contraste, em alguns estudos abordados por Teerstra e Sherriff (1996) sobre membros finais da série de escapolitas, evidenciaram que o grupo espacial I4/m é resultante da transição simétrica de P4₂/n nos sítios T1 e T2 com um alto grau de desordem de Al-Si, principalmente de amostras com porcentagem (Me) próxima a Me₁₅ e Me₆₅.

4.5.3 Catodoluminescência (CL)

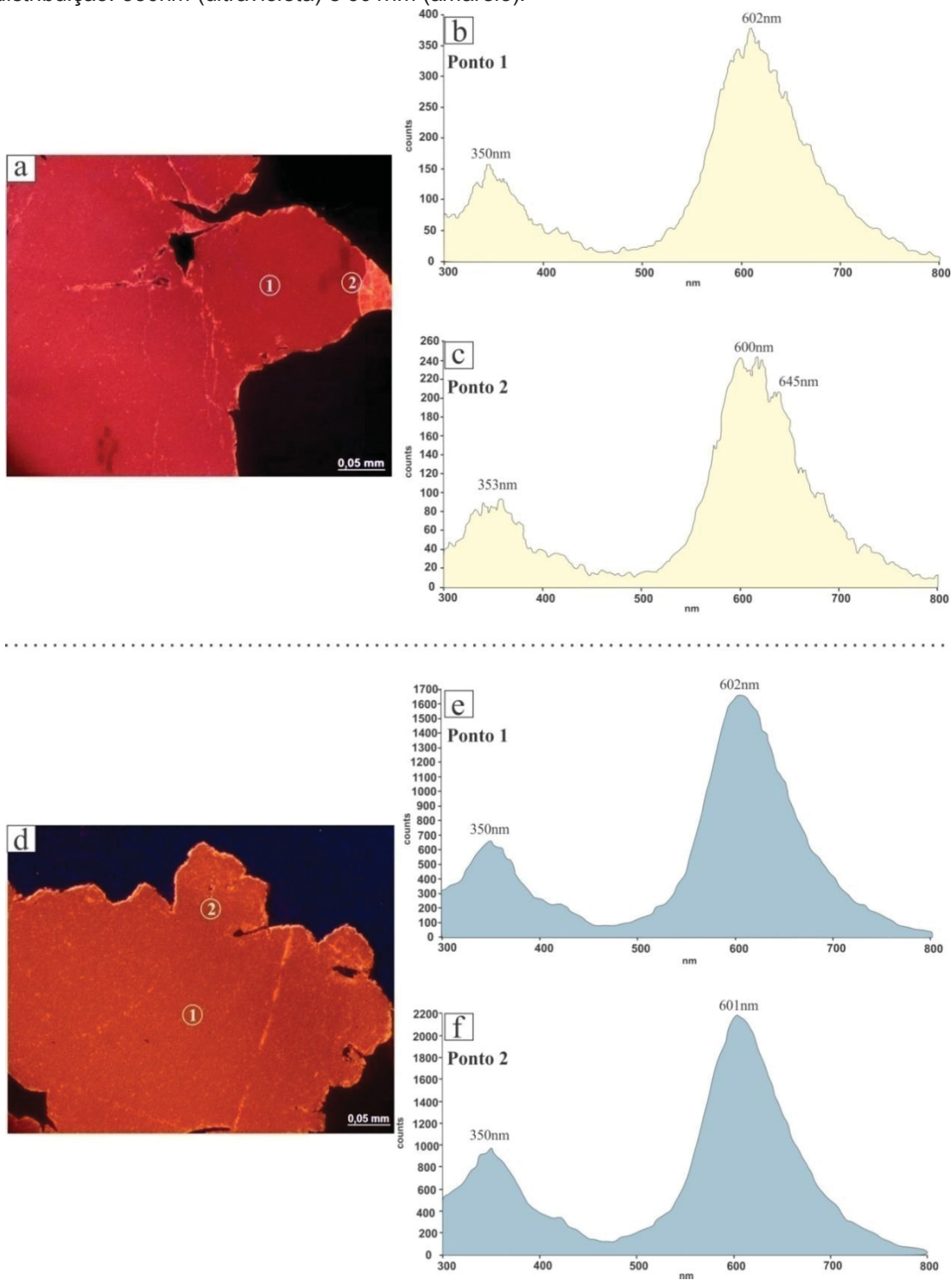
A luminescência observada em CL acoplada à lupa estereoscópica nas escapolitas é representada pela cor amarelo-alaranjado, majoritariamente homogênea, com exceção de áreas pontuais nas bordas e fraturas onde são

verificadas uma luminescência de moderada a intensa (Figura 5 **a** e **d**). Schwarcz e Speelman (1965); Chappell e White (1968) e Burgner et al. (1978) observam o mesmo padrão de luminescência principalmente em variedades intermediárias. De acordo com os autores a cor identificada como amarelo (609nm) é atribuída à presença de sulfeto (S^{2-}) como elemento ativador na variedade silvanita ou silvialita (membro rico em enxofre), indicando que o S^{2-} ocupa sítios com Cl^- na estrutura do mineral.

Em análise por MEV-CL, os dados espectrais também evidenciam semelhanças para ambos os depósitos, principalmente os comprimentos de onda na faixa do ultravioleta (350nm) e visível-amarelo (600-602nm) (Figura 5 **b-c** e **e-f**). As principais diferenças estão relacionadas à intensidade dos picos, onde os espectros da amostra de Aracruz apresentaram valores de ~152 e 385 contagens, para os comprimentos de onda ultravioleta (350nm) e amarela (602nm) respectivamente, relacionadas ao centro do cristal (Figura 5**b**). De forma anômala, em análise na borda do cristal, foram identificadas três bandas de emissão, com intensidades de ~90, 200 e 240 contagens e comprimentos de onda em 353nm (ultravioleta), 600nm e 645nm (amarela) (Figura 5**c**).

A amostra de Nova Venécia apresentou intensidades elevadas em comparação aos dados espectrais de Aracruz, como verificado em análise pontual no centro do cristal com valores de ~650 e 1650 contagens para os comprimentos de onda ultravioleta (350nm) e amarela (602nm) respectivamente (Figura 5**e**), bem como na borda do cristal com intensidades de ~1000 e 2200 contagens para os comprimentos de onda ultravioleta (350nm) e amarela (601nm) (Figura 5**f**). Tais valores elevados bem como a intensidade da luz amarela (visível) capturados na seção transversal do cristal, podem estar relacionados a concentrações pontuais de S^{2-} .

Figura 5. Fotomicrografias e espectros da luminescência das escapolitas, sendo: **a)** Luminescência amarelo-alaranjada da amostra de Aracruz; **b)** Espectro do centro do cristal (Aracruz) com duas bandas de distribuição: 350nm (ultravioleta) e 602nm (amarelo); **c)** Espectro da borda do cristal (Aracruz) com três bandas de distribuição: 352nm (ultravioleta), 600nm e 645nm (amarelo); **d)** Luminescência da amostra de Nova Venécia; **e)** Espectro do centro do cristal (Nova Venécia) com duas bandas de distribuição: 350nm (ultravioleta) e 602nm (amarelo); e **f)** Espectro da borda do cristal (Nova Venécia) com duas bandas de distribuição: 350nm (ultravioleta) e 601nm (amarelo).



4.5.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS)

O perfil químico por EDS evidenciou os elementos maiores das escapolitas (SiO_2 , AlO_3 , Na_2O , K_2O e CaO) além de algumas informações quanto os elementos traços (TiO_2 , Fe_2O_3 , MgO , BaO , MnO , PbO e SO_3). Conforme tabela 3, muitos dos elementos estão abaixo do limite de detecção (1%), como verificado para TiO_2 que apresentou máxima de 0,03 %peso, bem como os óxidos não detectados: P_2O_5 , SrO , Cl e F . Os dados foram refinados por estequiometria dos óxidos, normalizando em átomos por fórmula unitária (afu).

Tabela 3. Resultado da análise pontual por MEV-EDS de escapolitas dos depósitos de Aracruz e Nova Venécia, com óxidos em porcentagem em peso e átomo por fórmula unitária (afu).

(continua)

Óxidos (% peso)	ARACRUZ					NOVA VENÉCIA				
	ESC 04		ESC 15		ESC 26	ESC 35		ESC 36		
SiO₂	55.01	54.86	49.49	49.17	48.44	48.32	49.56	50.13	56.22	55.48
Al₂O₃	23.74	23.53	23.84	24.08	23.94	24.19	23.75	23.54	22.62	22.64
TiO₂	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.01	0.03	0.01
Fe₂O₃	0.06	0.10	0.05	0.02	0.08	0.05	0.05	0.05	0.07	0.05
P₂O₅	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na₂O	8.78	8.70	14.98	15.16	13.56	14.28	14.09	14.34	8.49	8.61
K₂O	1.22	1.19	1.04	0.95	0.90	0.92	1.10	1.06	1.05	1.07
MgO	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.04	0.03
CaO	7.93	7.85	6.44	6.44	7.28	7.20	7.32	7.08	7.66	7.96
SrO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BaO	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
MnO	0.05	0.02	0.02	0.00	0.01	0.02	0.04	0.03	0.04	0.04
PbO	0.00	0.10	0.34	0.08	0.22	0.17	0.09	0.00	0.04	0.11
Cl	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
F	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SO₃	0.48	0.52	0.00	0.53	2.18	1.62	0.74	0.71	0.42	0.45
Total	97.26	97.12	96.50	96.68	96.62	96.78	96.81	96.96	97.05	96.73
(afu)										
Si	7.954	7.971	7.654	7.609	7.583	7.547	7.669	7.725	8.140	8.103
Al	4.046	4.029	4.346	4.391	4.417	4.453	4.331	4.275	3.860	3.897
Ti	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002	0.001	0.003	0.001
Fe	0.007	0.011	0.005	0.003	0.009	0.005	0.006	0.006	0.007	0.005
P	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Na	2.460	2.452	4.493	4.549	4.117	4.325	4.227	4.284	2.384	2.438
K	0.224	0.220	0.205	0.188	0.180	0.183	0.218	0.208	0.195	0.200
Mg	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.013	0.000	0.009	0.007

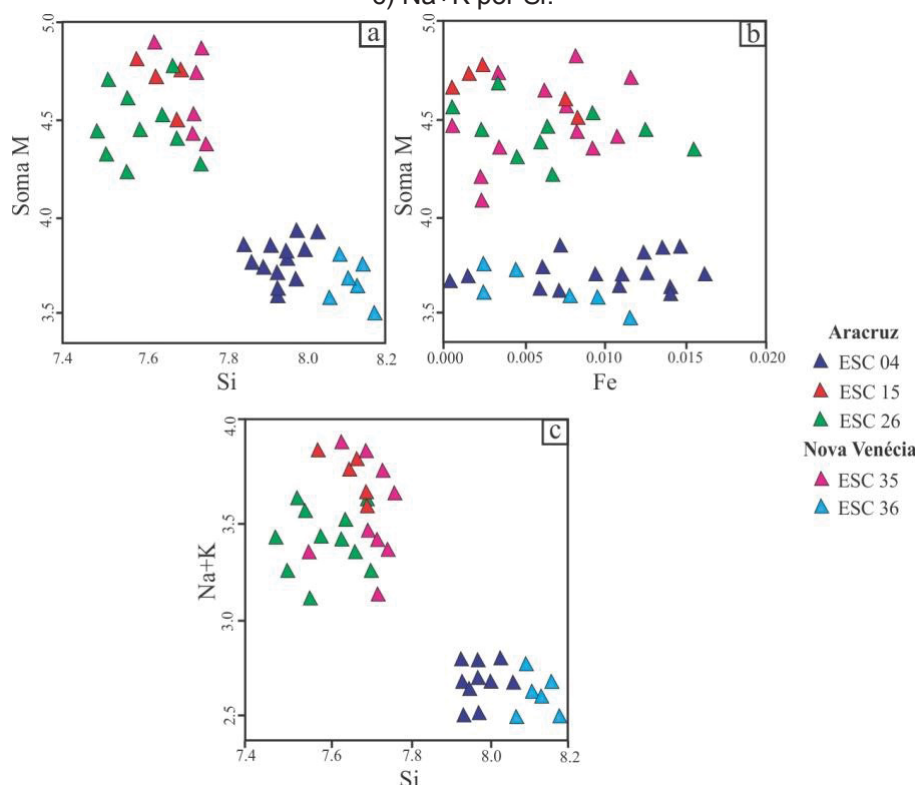
(conclusão)

Óxidos (%peso)	ARACRUZ				NOVA VENÉCIA						
	ESC 04		ESC 15		ESC 04		ESC 15		ESC 04		
(afu)											
Ca	1.229	1.223	1.067	1.067	1.222	1.205	1.213	1.169	1.188	1.246	
Sr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Ba	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	
Mn	0.006	0.002	0.003	0.000	0.001	0.003	0.006	0.004	0.005	0.005	
Pb	0.000	0.004	0.014	0.003	0.009	0.007	0.004	0.000	0.002	0.004	
Cl	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
F	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
S	0.052	0.057	0.000	0.062	0.256	0.190	0.086	0.082	0.045	0.049	
Me%	33.31	33.28	19.19	19.00	22.88	21.79	22.30	21.44	33.26	33.82	

A somatória dos cátions no sítio M (Na^+ , Ca^{2+} e K^+) apresenta valores próximos a 4 afu com 3,91 ($\pm 0,05$) afu (Figura 6 **a-b**), próximo aos valores indicados na literatura, como verificado nos trabalhos de Teertstra e Sherriff (1997). No entanto, amostras de ambos os depósitos, excederam o limite de 4 afu, com valores de 5,66 afu ($\pm 0,14$) (Figura 6**a**). Teertstra e Sherriff (1997) também verificaram nas substituições químicas em escapolitas, quantificações acima do limite, sendo atribuído a deficiências elementares em outros sítios da estrutura.

A correlação elementar entre Fe afu e a somatória dos cátions M (Na^+ , Ca^{2+} e K^+) não revelou dados conclusivos sobre as substituições do Fe^{2+} na escapolita, onde as mensurações demonstraram valores abaixo de 0.020 afu. No entanto, algumas análises identificaram concentrações pontuais de Fe afu na faixa de 0,010 e 0,016, em amostra de Aracruz, os quais podem estar relacionadas a inclusões sólidas ferruginosas (Figura 6**b**). O diagrama de correlação Na+K para Si afu não apresentou linearidade (Figura 6**c**), no entanto é possível verificar dois grupos de tendências dominantes: ocupação por Na+K no intervalo de $^{(1)}\text{Si}$ 8,2 e 7,9 afu; e $^{(2)}\text{Si}$ 7,7 e 7,5 afu. Essa correlação entre cátions monovalentes Na+K e Si, revela ser complexa, mas também uma forma de compreender a estequiometria das escapolitas, podendo inferir a uma variedade intermediária mais sódica de $^{(1)}\text{Na}_{3,8-3,1}$ e $\text{Si}_{7,4-7,7}$ e menos sódica $^{(2)}\text{Na}_{2,5-2,8}$ e $\text{Si}_{7,9-8,2}$.

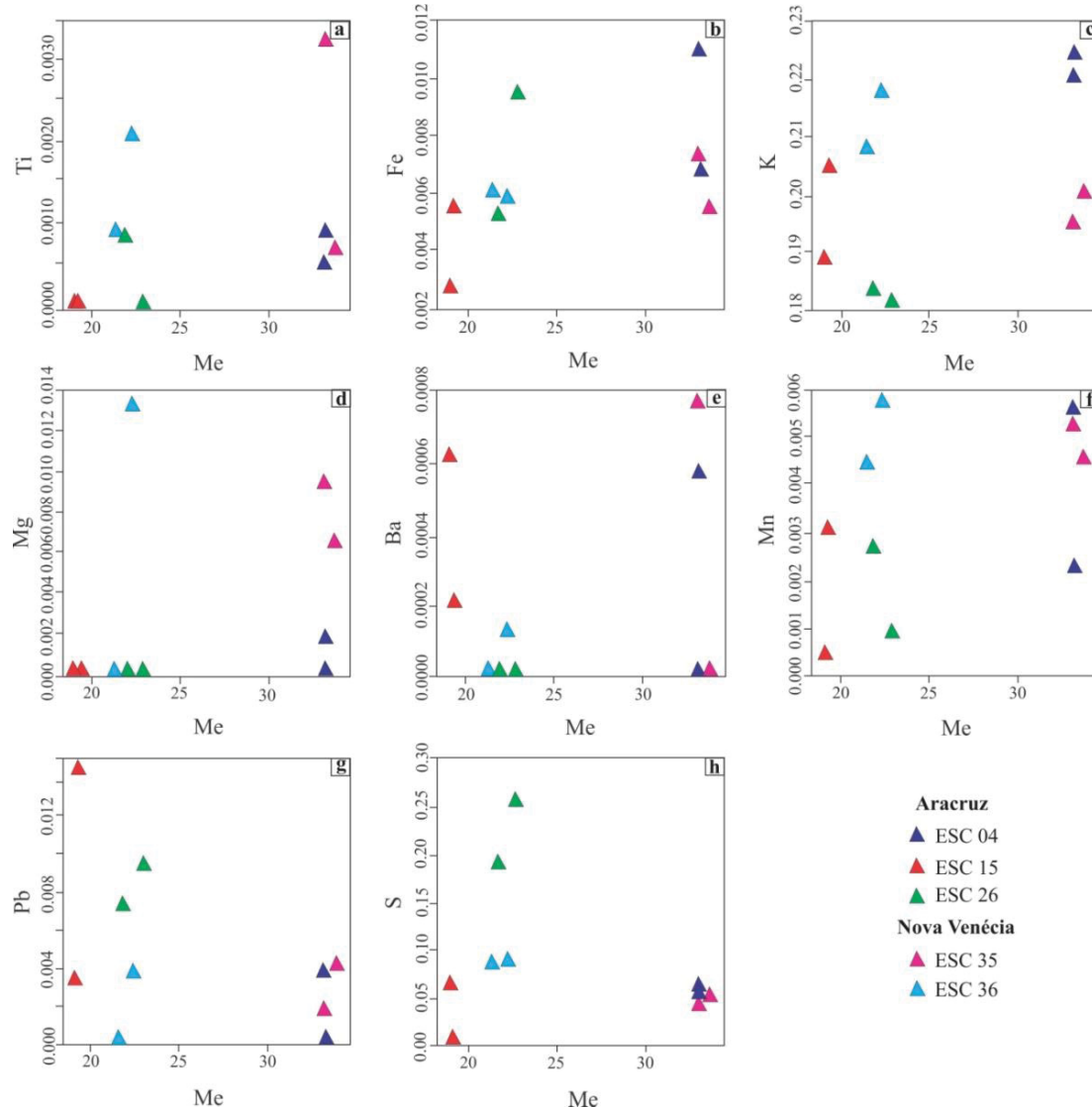
Figura 6. Tendências químicas em afu dos seguintes elementos: a) ΣM por Si; b) ΣM por Fe; e c) Na+K por Si.



Conforme o cálculo para porcentagem Me, onde cátions são calculados com base em 24 oxigênios por fórmula unitária, as amostras de ambos os depósitos não demonstraram grandes diferenças em relação à porcentagem atômica para os elementos mostrados na figura 7. Os valores de Ti, Fe, Mg, Ba, Mn, Pb e S são comumente menores que 0,1% afu, e os dados quantificados por EDS apresentam valores máximos de 0,0035 e 0,014 afu, respectivamente (Figura 7 b e d).

Haughton (1967) apresenta meios de correlacionar os elementos traços com a porcentagem Me e segundo seus estudos observou que as variações composicionais são definidas pelos seus membros finais sódicos (Ma = Marialita) e cálcicos (Me = Meionita), onde a Marialita é rica em Cl e Meionita em carbonato e sulfato. Neste caso, para investigação dos elementos traços das escapolitas de Aracruz e Nova Venécia foi necessário complementar com dados de microsonda eletrônica para identificação composicional mais precisa.

Figura 7. Tendências químicas em afu dos seguintes elementos em relação a porcentagem Me: a) Ti; b) Fe; c) K; d) Mg; e) Ba; f) Mn; g) Pb; e h) S.



4.5.5 Microsonda eletrônica

A caracterização química das amostras de Aracruz e Nova Venécia por microsonda eletrônica permitiu quantificar por % peso dos óxidos, compostos não detectados em EDS, a exemplo do Cl e SrO. Desta forma, os dados complementaram a investigação, por meio da estequiometria, sobre os óxidos normalizados (afu) para uma melhor correlação elementar (Tabela 4).

Tabela 4. Dados químicos das escapolitas de Aracruz e Nova Venécia por microsonda eletrônica em % peso e átomos por fórmula unitária (afu).

Óxidos (% peso)	ARACRUZ				NOVA VENÉCIA			
	ESC 04	ESC 26	ESC 36	ESC 37	ESC 04	ESC 26	ESC 36	ESC 37
SiO₂	53.89	53.60	54.12	53.58	54.08	55.06	54.27	54.35
Al₂O₃	23.06	23.10	23.09	23.06	23.04	23.30	22.88	22.88
TiO₂	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Fe₂O₃	0.08	0.09	0.08	0.08	0.06	0.06	0.09	0.07
P₂O₅	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na₂O	7.11	6.97	7.35	7.29	7.20	7.30	7.15	7.24
K₂O	1.34	1.22	1.23	1.20	1.17	1.18	1.24	1.19
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	8.77	8.73	8.36	8.42	8.41	8.35	8.56	8.53
SrO	0.00	0.00	0.55	0.56	0.00	0.56	0.03	0.04
BaO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
MnO	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02
PbO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Cl	2.69	2.63	2.70	2.66	2.70	2.74	2.60	2.60
F	0.00	0.01	0.00	0.03	0.01	0.02	0.03	0.12
SO₃	0.42	0.44	0.38	0.42	0.35	0.36	0.01	0.01
Total	97.41	96.58	97.92	97.34	97.08	98.97	96.32	96.45
(afu)								
Si	7.978	7.958	7.985	7.962	7.989	8.006	8.017	8.021
Al	4.022	4.042	4.015	4.038	4.011	3.994	3.983	3.979
Ti	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001
Fe	0.009	0.010	0.009	0.009	0.007	0.007	0.009	0.008
P	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Na	2.040	2.006	2.104	2.099	2.063	2.058	2.048	2.071
K	0.253	0.230	0.232	0.228	0.221	0.218	0.233	0.224
Mg	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca	1.390	1.388	1.321	1.341	1.331	1.300	1.355	1.349
Sr	0.000	0.000	0.047	0.048	0.000	0.047	0.003	0.003
Ba	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001
Mn	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002	0.003	0.003
Pb	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cl	0.675	0.662	0.675	0.671	0.677	0.676	0.651	0.649
F	0.000	0.005	0.000	0.016	0.003	0.010	0.012	0.054
S	0.047	0.049	0.042	0.046	0.039	0.039	0.001	0.002
Me%	40.54	40.90	38.58	38.98	39.22	38.73	39.81	39.44

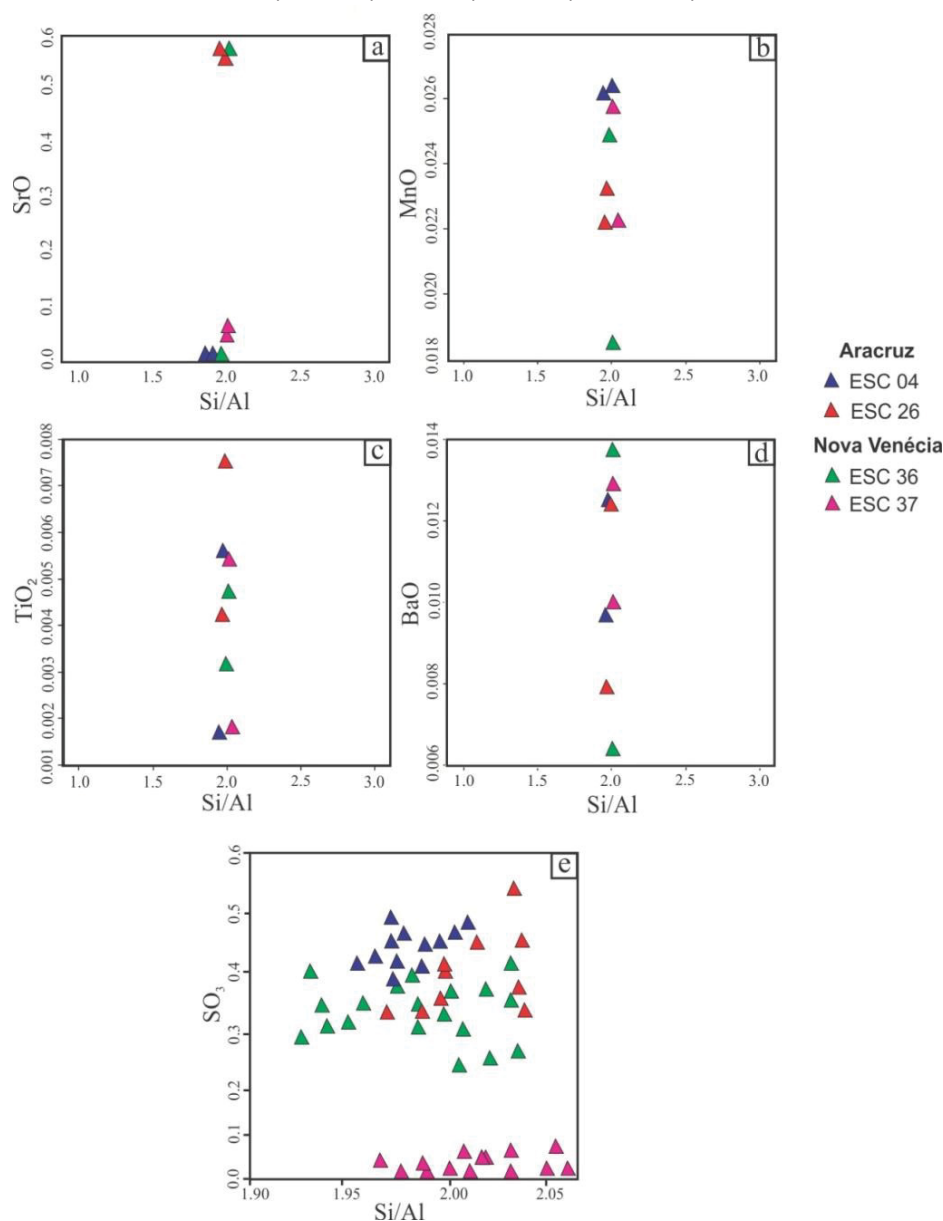
Os diagramas de correlação elementar não demonstram correlação óbvia para a maioria dos óxidos em relação Si/Al (Figura 8 a-e). Conforme pode ser verificado nos resultados contendo SrO, os valores apresenta-se

comumente abaixo do limite de detecção e variam em torno de 0,6 %peso (Figura 8a).

Em todas as análises MnO e BaO revelam-se menores que 0,1 %peso, e os dados quantificados por microsonda eletrônica apresentam valores máximos de 0,027%peso e 0,014 %peso, respectivamente (Figura 8 b e d). As concentrações de TiO₂ raramente estão acima do limite de detecção, e os valores máximos são encontrados por volta de 0,008%peso (Figura 8c).

Diferentemente dos demais, o diagrama de razão Si/Al e SO₃, apresenta uma sutil correlação positiva, onde os valores para as amostras de Aracruz variam entre mínimo de 0,33%peso e máximo de 0,55%peso, enquanto que as amostras de Nova Venécia apresentam discrepâncias, podendo ser separada em uma porção com maior concentração de SO₃ com valor mínimo e máximo de 0,23 a 0,4%peso e em menor concentração com 0,0 a 0,08%peso (Figura 8e).

Figura 8. Tendências químicas em afu dos seguintes elementos em relação a porcentagem Si/Al: a) SrO; b) MnO; c) TiO₂; d) BaO; e) SO₃.

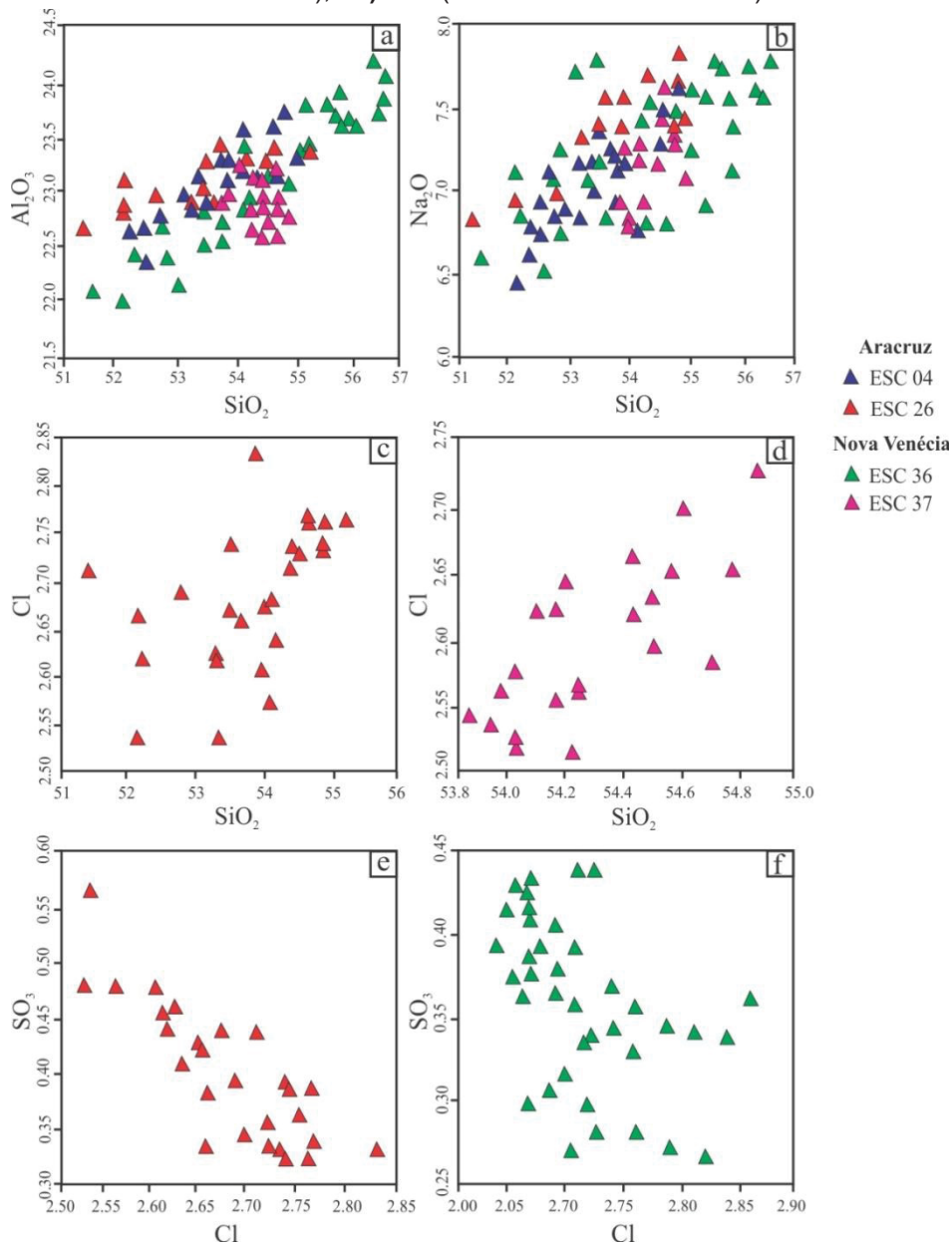


Um importante componente das escapolitas é Al₂O₃, comumente presente nas amostras com valores entre 21,97 e 23,91 %peso, com uma correlação positiva para SiO₂ (Figura 9a). Também foi verificado uma correlação positiva entre SiO₂ e Na₂O, para ambos os depósitos, podendo estar intimamente relacionada ao comportamento composicional da variedade estudada (Figura 9b). Outro importante componente mensurado por esta técnica está relacionado ao Cl, o qual permitiu verificar uma correlação entre SiO₂ e Cl, bem como para Cl e SO₃, o qual pode ser um indicativo da interação

desses óxidos nas escapolitas, tanto para as amostras de Aracruz como para de Nova Venécia (Figura 9 **c-f**).

Representativamente, os valores para Cl em relação a SiO_2 na amostra de Aracruz apresentam-se com máximo 2,84 %peso e mínimo de 2,53 %peso (Figura 9**c**), enquanto as amostras de Nova Venécia apresentam máximo de 2,74%peso e mínimo de 2,52%peso, com correlação negativa em relação a SiO_2 , apesar das dispersões (Figura 9**d**). Na figura 9 **e-f** é possível verificar uma correlação negativa complexa entre Cl e SO_3 , apesar de não apresentarem linearidade. A amostra de Aracruz (Figura 9**e**) apresenta valor máximo para SO_3 de 0,56 %peso e mínimo de 0,33 %peso; e de Nova Venécia (Figura 9**f**) a máxima é 0,43 %peso e mínimo 0,30 %peso. Tal comportamento entre SO_3 e Cl, pode estar relacionado a uma substituição desses elementos no sítio A, onde o enxofre (S) forma um ânion de carbonato bivalente com ânion monovalente.

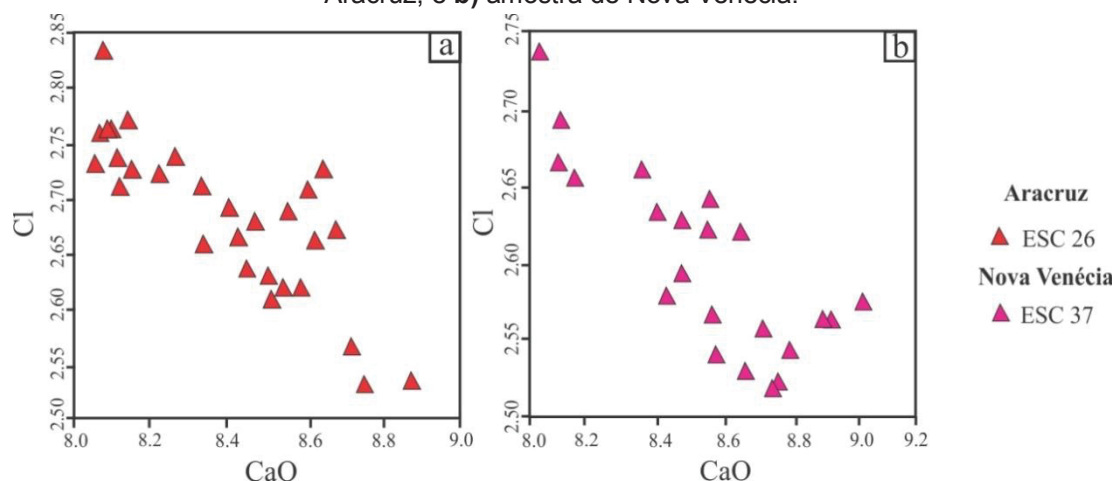
Figura 9. Tendências químicas em %peso dos seguintes óxidos em relação a sílica (SiO_2): **a)** Al_2O_3 ; **b)** Na_2O ; **c)** Cl (amostra de Aracruz); **d)** Cl (amostra de Nova Venécia); **e)** SO_3 (amostra de Aracruz); e **f)** SO_3 (amostra de Nova Venécia).



Outra correlação possível é percebida entre CaO e Cl, para amostras de ambos os depósitos (Figura 10 a-b), não sendo conhecida a relação entre esses óxidos nas escapolitas, embora se saiba que o Cl^- pode estar relacionado a pequenas mudanças de carga no sítio M. Na figura 10a é verificada uma tendência não linear, onde a amostra de Aracruz apresenta teor máximo de CaO em torno de 8,9%peso e mínimo de 8,1%peso, respectivamente, onde o Cl apresenta 2,53%peso e 2,84%peso. Na amostra de Nova Venécia demonstra a mesma correlação negativa, apesar das

dispersões, onde a concentração de CaO apresenta-se em torno de 9 e 8%peso, enquanto o Cl apresenta concentrações em torno de 2,52 e 2,74%peso (Figura 10b). As escapolitas não revelam altas concentrações de Cl, mas indicam que o sítio A é majoritariamente preenchido por esse óxido pertencente a variedade estudada, como verificadas nas amostras de Aracruz (Me₃₈) e Nova Venécia (Me₃₉).

Figura 10. Diagramas binários de correlação elementar entre CaO e Cl, sendo: **a)** amostra de Aracruz; e **b)** amostra de Nova Venécia.



Conforme Fay (1980) a substituição de ânions de carbonato por ânions monovalentes como o Cl, pode influenciar mudanças estruturais. Considerando-se os parâmetros reticulares das amostras de Aracruz e Nova Venécia (Tabela 5) e os resultados químicos por microsonda eletrônica, é possível inferir que quanto maior a concentração em Cl, maior é o volume (V_o) da cela unitária.

Tabela 5. Compilação do resultado estrutural (DRX) e dado elementar de Cl mensurado por microsonda eletrônica em %peso das escapolitas de Aracruz (ESC 04) e Nova Venécia (ESC 36).

	DRX	EPMA (%peso)
ESC 04	$V = 933.277 \text{ \AA}^3$	Cl 2.69 a 2.63
ESC 36	$V = 937.74 \text{ \AA}^3$	Cl 2.70 a 2.74

4.5.6 Conclusões

As escapolitas de Aracruz e Nova Venécia apresentam-se como uma variedade do membro intermediário da série, identificadas como marialita cálcica (Me_{19-40}), tanto pelas análises semi-quantitativas, como pelos perfis químicos obtidos em microanálises. Algumas observações foram verificadas quanto à análise química das escapolitas, pois conhecidamente as substituições desse grupo se baseiam em três duplas: Ca-Na; Si-Al e CO_3 -Cl.

A partir de análises por microsonda eletrônica, os perfis elementares das escapolitas dos depósitos de Aracruz e Nova Venécia, evidenciam algumas interações sutis entre SiO_2 e Cl; Cl e SO_3 ; e SO_3 e CaO. O cloro (Cl) e sulfato (SO_3) revelam-se ocupando o sítio A, com predomínio de Cl nos interstícios da estrutura da escapolita, enquanto as correlações negativas observadas entre Cl e SiO_2 , bem como Cl e CaO, podem inferir que o Cl^- , como o único ânion monovalente na composição, promove o excesso de carga positiva ao longo dos sítios de ocupação desses elementos. Tais observações, em membros intermediários da série das escapolitas, sugerem que as substituições químicas são mais complexas e variáveis do que estão dispostos na literatura.

As investigações estruturais por DRX em relação aos perfis químicos adquiridos por EDS e microsonda eletrônica evidenciaram alterações nos parâmetros de rede conforme a concentração de Cl na estrutura das escapolitas, principalmente relacionados ao volume (V_o), sendo que quanto maior a concentração de Cl, maior é o volume da cela unitária dos cristais. Ainda mostrou que a simetria dos cristais investigados obedece ao grupo espacial $P4_2/n$, conforme disposto na literatura para membros intermediários da série, confirmado pela análise semiquantitativa como marialita cálcica.

Os resultados por CL acoplado a lupa estereoscópica bem como ao MEV, evidenciaram uma luminescência amarelo-alaranjado, com duas bandas de emissão, sendo uma na faixa do ultravioleta (350-353nm) e outra no amarelo (600-645nm), o qual foi possível confirmar, em comparação aos dados químicos, a presença de enxofre como elemento ativador (S^{2-}).

Desta forma as amostras provenientes do estado do Espírito Santo em regiões específicas com correlação pegmatítica mineralizada, indicam um ambiente com potencial para minerais-gemas. Os depósitos aqui mencionados

apresentam uma fonte para estudos posteriores que visem aprofundar sobre as condições genéticas atrelados aos aspectos químicos e estruturais.

4.5.7 Agradecimentos

A autora agradece à bolsa concedida pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), bem como aos técnicos dos laboratórios responsáveis pelas análises, em especial: Úrsula Yaeko Yoshitani, Roberto Carlos S. Pereira, Ivan Arthur Bindo, Marcelo Adriano Maceno, Flávia Priscila Souza Afonso e Guilherme Fedalto – LAMIR (UFPR); Deonir Augustini e Gustavo de Matos dos Santos – CME (UFPR); Ivan Mendes e Vinicius Ferraz – CRTi (UFG). Este trabalho é parte da dissertação de mestrado da primeira autora, desenvolvida no Programa de Pós-Graduação em Geologia da UFPR.

4.5.8 Referências

BARBOSA, L. M. **Importância de uma coleção mineralógica_petrográfica_paleontológica e o acervo do laboratório de geociências e geologia da UEFS**. *Sitientibus*, Santana, n. 23, p. 9-18, 2000.

BENITEZ, L.; CARNEIRO, M. L. S.; VIEIRA, V. S.; SILVA, S. M. **Depósitos de minerais gemológicos no estado do Espírito Santo**. In: 46° Congresso Brasileiro de Geologia. Santos – SP. 2012.

BURGNER, R. P.; SCHEETZ, B. E.; WHITE, W. B. **Vibration Structure of the S-2 Luminescence in Scapolite**. *Pensilvânia, Physics and Chemistry of Minerals*, n. 4, v. 2, p. 317-324, 1978.

CHAPPELL, B. W.; WHITE, A. J. R. **The x-ray spectrographic determination of sulfur coordination in scapolite**. *The American Mineralogist*, v. 53, p. 1735-1738, 1968.

FAY, C. C. **Estudo sobre as escapolitas**. 1980. 31f. Tese (Professor titular) - Universidade Federal do Paraná [Setor de Ciências Exatas e da Terra], Curitiba.

FORTES, P. de T. F. de O.; BASTOS, A. C.; LANA, C. E.; ALTHOFF, F. J.; ESPINOZA, J. A. A.; CAMPOS, R. S. de. **Carta geológica da Folha Aracruz (SE.24-Y-D-IV)**. Vitória: CPRM, 2014. Escala 1:100.000. Contrato CPRM-UFES 038/PR/09.

GALVÃO, M. S. **Caracterização petrológica e estrutural da região dos municípios de Aracruz, Ibirapu e João Neiva, norte do Espírito Santo**. 94 f. Monografia (Graduação em Geologia)- Departamento de Geologia, Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, 2012.

HAUGHTON, D. R. **A mineralogical study of scapolite**. M. Sc. thesis, McMaster University 1967. 135 f.

HAUGHTON, D. R. **Plagioclase-scapolite equilibrium**. Mineralogical Association of Canada, v. 10, p. 854-870, 1971.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e estatística. **Espírito Santo, 2015**. [Online]. Disponível em: <[HTTP://cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?codmun=320060](http://cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?codmun=320060)>. Acesso em: 01 dez. 2016.

PAN, Yuanming; DONG, Ping. **Bromine in scapolite-group minerals and sodalite: XRF Microprobe Analysis, Exchange experiments, and application to Skarn deposits**. The Canadian Mineralogist, Canada, v. 41, p. 529-540, 2003.

QUEIROGA, G. N.; PEDROSA-SOARES, A. C.; RONCADO JÚNIOR, J. G.; DIAS, P. H. A.; GUIMARÃES, H. A.; COUTINHO, M. O. G.; FREITAS, N. C. de; GRADIM, C. T.; BRAGA, F. C. S.; NOVO, T. A. **Mapa geológico da Folha Nova Venécia (SE. 24-Y-B-IV)**. Belo Horizonte: CPRM, 2009. Escala 1:100.000. Contrato CPRM-106/PR/06-UFMG.

RONCADO JÚNIOR, J. G. **As Suítes Graníticas Tipo-S do Norte do Espírito Santo na região das Folhas Ecoporanga, Mantena, Montanha e Nova Venécia**. 103 f. Dissertação (Mestrado em Geologia Regional) – Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

SILVA, D. S.; ABREU, E. A. P.; RANDOW, I. C. V.; FERREIRA, P. D.; NEWMAN CARVALHO, D. T.; DEPIANTI, J. B. **Caracterização da Andaluzita de Santa Teresa – ES**. In: 48º Congresso Brasileiro de Geologia. Porto Alegre – RS. 2016.

SUPERCHI, M.; PEZZOTTA, F.; GAMBINI, E.; CASTAMAN, E. **Yellow Scapolite from Ihosy, Madagascar**. Gems & Gemology, vol. 46, n. 4, p. 274-279, 2010.

SCHWARCZ, H. P.; SPEELMAN, E. L. **Determination of sulfur and carbon coordination in scapolite by infra-red absorption spectroscopy**. The American Mineralogist, v. 50, p. 656-666, 1965.

SWAYZE, G. A.; CLARK, R. N. **Infrared Spectra and Crystal Chemistry of Scapolites: Implications for Martian Mineralogy**. Journal of Geophysical Research, Washington, vol. 95, p. 14,481-14,495, 1990.

SOKOLOVA, E. V.; KABALOV, Y. K.; SHERRIFF, B. L.; TEERTSTRA, D. K.; JENKINS, D. M.; KUNATH-FANDREI, G.; GOETZ, S.; JÄGER, C. **Marialite: Rietveld Structure-refinement and ²⁹Al satellite transition NMR Spectroscopy.** . The Canadian Mineralogist, Canada, v. 35, p. 1039-1050, 1996.

SOKOLOVA, E.; HAWTHORNE, F. C. **The chemistry of the scapolite-group minerals. I. Crystal structure and long-range order.** The Canadian Mineralogist, Canada, v. 46, p. 1527-1554, 2008.

TEERTSTRA, D. K.; SHERRIFF, B. L. **Scapolite cell-parameter trends along the solid-solution series.** American Mineralogist, v. 81, p. 169-180, 1996.

TEERTSTRA, D. K.; SHERRIFF, B. L. **Substitutional mechanisms, compositional trends and the end-member formulae of scapolite.** Chemical Geology, Canada, issues 3-4, v. 136, p. 233-260, 1997.

TEERTSTRA, D. K.; SCHINDLER, M.; SHERRIFF, B. L.; HAWTHORNE, F. C. **Silvialite, a new sulfate-dominant member of the scapolite group with an Al-Si composition near the I4/m-P4₂/n phase transition.** Mineralogical Magazine, Canada, v. 63, p. 321-329, 1999.

WEHRENBBER, J. P. **The infrared absorption spectra of scapolite.** The American Mineralogist, v. 56, p. 1639-1654, 1971.

5 CAPÍTULO V

5.1 CONCLUSÕES

A integração dos dados químicos, estruturais e mineralógicos nesta pesquisa permitiu caracterizar a variedade proveniente dos dois depósitos de correlação pegmatítica (Aracruz e Nova Venécia) no estado do Espírito Santo e comparar com os demais estudos sobre o tema, de forma que os aspectos químicos desse grupo mineralógico revelaram ser mais complexos do que está disposto na literatura.

As descrições morfológicas revelaram que as escapolitas apresentam cristais alongados e achatados, com dimensões entre 1,2 a 2,7cm de base quadrada e faces estriadas, majoritariamente amareladas, com alguns cristais livres de impurezas indicando potencial gemológico. No entanto são verificadas ocorrências de cristais incolores, onde algumas amostras apresentam sólidos na cor preta e castanha, preenchendo fraturas e visíveis a olho nu.

Os perfis químicos verificados por MEV e microsonda eletrônica, foram imprescindíveis para caracterização da variedade mineralógica identificada como marialita cálcica (Me_{19-40}), membro intermediário da série. No entanto, algumas observações foram verificadas quanto os aspectos petrográficos e ao quimismo desse membro intermediário, revelando uma abundância de inclusões sólidas orientadas segundo o eixo c e ausência de inclusões fluidas, bem como substituições químicas envolvendo elementos traços (Cl e SO_3) e maiores (SiO_2 e CaO).

As descrições petrográficas pelo Microscópio de Óptico de Luz Transmitida (MOLT) de seções bipolidas de escapolitas apresentaram abundância de inclusões acastanhadas (biotita) e pretas (óxido de manganês) orientadas segundo o eixo c do cristal, responsável em muitos casos pelo efeito olho-de-gato verificado em escapolitas lapidadas no formato cabochão.

Os perfis elementares das escapolitas por Microsonda Eletrônica (EPMA), evidenciaram algumas interações sutis entre SiO_2 e Cl; Cl e SO_3 ; e SO_3 e CaO. As correlações observadas entre Cl e SiO_2 , bem como Cl e CaO, inferem que o Cl^- promove o excesso de carga positiva ao longo dos sítios de ocupação desses elementos.

Os aspectos estruturais evidenciados por DRX em relação aos perfis químicos adquiridos por MEV-EDS e microsonda eletrônica, identificaram alterações no retículo cristalino mediante as concentrações de Cl nos sítios de ocupação na estrutura das escapolitas. O volume (V_0) da cela unitária dos cristais mostra ser diretamente proporcional ao aumento de Cl. Também foi verificado que a simetria dos cristais obedece ao grupo espacial $P4_2/n$, caracterizado nos membros intermediários da série.

A luminescência amarela-alaranjada identificada em análise por CL acoplado a lupa estereoscópica bem como ao MEV, evidenciou um padrão espectral com duas bandas de emissão características, sendo uma na faixa do ultravioleta (350-353nm) e outra no amarelo (600-645nm), ativado pela presença de enxofre (S^{2-}) na composição, confirmado pelas mensurações dos elementos químicos.

De forma geral as amostras investigadas relacionadas à regiões específicas do estado do Espírito Santo, inseridas na Província Pegmatítica Oriental Brasileira apresentando um arcabouço de pegmatitos mineralizados, indicam um ambiente com potencial para minerais-gemas. Sugere-se que as regiões aqui abordadas possuem potencial para estudos posteriores que visem aprofundar sobre tema.

6 REFERÊNCIAS

ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. **Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X**. *Cerâmica*, São Paulo, v. 48, n. 305, p. 34-37, 2002.

BARBOSA, L. M. **Importância de uma coleção mineralógica_petrográfica_paleontológica e o acervo do laboratório de geociências e geologia da UEFS**. *Sitientibus*, Santana, n. 23, p. 9-18, 2000.

BENITEZ, L.; CARNEIRO, M. L. S.; VIEIRA, V. S.; SILVA, S. M. **Depósitos de minerais gemológicos no estado do Espírito Santo**. In: 46° Congresso Brasileiro de Geologia. Santos – SP. 2012.

BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **Introdução à Difração de Raios-X em cristais**. Material didático [Apostila]. Ceará, 2000. Disponível em: <<http://www.raiosx.ufc.br/site/wp-content/uploads/downloads/2013/01/apostila.pdf>>

COELHO, A. L. N.; GOULART, A. C. de O.; BERGAMASCHI, R. B.; TEUBNER JUNIOR, F. J.; SARTORIO, J. L.; NASCIMENTO, T. M.; VIEIRA, R. dos S. **Mapeamento geomorfológico do estado do Espírito Santo**. Vitória: IJSN, 2012.

DEDAVID, B. A., GOMES, C., MACHADO, G. 2007. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras – Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores – Porto Alegre: Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, EDIPUCRS, 2007.**

FAY, C. C. **Estudo sobre as escapolitas**. 1980. 31f. Tese (Professor titular) - Universidade Federal do Paraná [Setor de Ciências Exatas e da Terra], Curitiba.

FORTES, P. de T. F. de O.; BASTOS, A. C.; LANA, C. E.; ALTHOFF, F. J.; ESPINOZA, J. A. A.; CAMPOS, R. S. de. **Carta geológica da Folha Aracruz (SE.24-Y-D-IV)**. Vitória: CPRM, 2014. Escala 1:100.000. Contrato CPRM-UFES 038/PR/09.

GALVÃO, M. S. **Caracterização petrológica e estrutural da região dos municípios de Aracruz, Ibirapu e João Neiva, norte do Espírito Santo**. 94 f. Monografia (Graduação em Geologia)- Departamento de Geologia, Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, 2012.

HAUGHTON, D. R. **A mineralogical study of scapolite**. 1967. 135 f. Thesis of master of science [McMaster University], Canadá.

HAUGHTON, D. R. **Plagioclase-scapolite equilibrium**. *Mineralogical Association of Canada*, v. 10, p. 854-870, 1971.

HEILBRON, M.; PEDROSA-SOARES, A. C.; CAMPOS NETO, M. D. C.; SILVA, L. D.; TROUW, R. A. J.; JANASI, V. D. A. **Província Mantiqueira**. In: Geologia do continente sul-americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida. Beca, p. 203-235, 2004.

JORDT-EVANGELISTA, H. **Mineralogia**: conceitos básicos. Ouro Preto: UFOP, 2002. 62p.

KAHN, H. **Microscopia eletrônica de varredura e microanálise química**. [Apostila técnica], PMI2201-Técnicas de Caracterização de Materiais. Escola Politécnica-USP, 2009. Disponível em: <http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_4_MEV_PMI-2201.pdf>. Acesso em: 25 fev. 2018.

KING, H. M. **Scapolite**: a name used for the solid-solution mineral pair of marialite and meionite. Pensilvânia: Geology.com, 2018. Disponível em: <<https://geology.com/minerals/scapolite.shtml>>. Acesso em: 15 fev. 2018.

KLEIN, C. **Manual de ciências dos minerais**. 23.ed. Porto Alegre: Bookman, 2012. 706p.

KRAMBROCK, K. **Caracterização física química de escapolitas naturais e tratadas de cor roxa e amarela**. In: 47º Congresso brasileiro de geologia. 2014. Salvador. Disponível em: <<http://www.47cbg.com.br/apresentacoes/PAP015256.pdf>>. Acesso em: 07 maio de 2017.

MILLIDGE, J. **Gemas** – Guia prático. [S.l.]: Nobel, 1994. 64 p.

PAGEL, M.; BARBIN, V.; BLANC, P.; OHNENSTETTER, D. **Cathodoluminescence in geosciences**: An introduction. Berlin: Springer-Verlag, 2000. 514 p.

QUEIROGA, G. N.; PEDROSA-SOARES, A. C.; RONCADO JÚNIOR, J. G.; DIAS, P. H. A.; GUIMARÃES, H. A.; COUTINHO, M. O. G.; FREITAS, N. C. de; GRADIM, C. T.; BRAGA, F. C. S.; NOVO, T. A. **Mapa geológico da Folha Nova Venécia (SE. 24-Y-B-IV)**. Belo Horizonte: CPRM, 2009. Escala 1:100.000. Contrato CPRM-106/PR/06-UFMG.

RRUFF Project. **Marialite**: Itaguassu, Espírito Santo state, Brazil. Disponível em: <<http://rruff.info/Marialite/R070689>>. Acesso em: 15 fev. 2018.

SAMPAIO, N. P. **Construção de banco de dados de minerais brasileiros para analisador mineral integrado, acoplado a sistema MEV-EDS automatizado**. 261f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto [Engenharia de Materiais da REDEMAT], Ouro Preto, 2016.

SILVA, D. S.; ABREU, E. A. P.; RANDOW, I. C. V.; FERREIRA, P. D.; NEWMAN CARVALHO, D. T.; DEPIANTI, J. B. **Caracterização da Andaluzita de Santa**

Teresa – ES. In: 48° Congresso Brasileiro de Geologia. Porto Alegre – RS. 2016.

SOKOLOVA, E.; HAWTHORNE, F. C. **The chemistry of the scapolite-group minerals. I. Crystal structure and long-range order.** The Canadian Mineralogist, Canada, v. 46, p. 1527-1554, 2008.

SWAYZE, G. A.; CLARK, R. N. **Infrared spectra and crystal chemistry of scapolites: Implications for Martian Mineralogy.** Journal of Geophysical Research, Washington, vol. 95, p. 14,481-14,495, 1990.

SHAW, D. M. **The geochemistry of scapolite.** Part I. Previous work and general mineralogy. Journal of Petrology, Oxford, v. 1, n. 2, p. 218-260, 1960.

TEERTSTRA, D. K.; SHERRIFF, B. L. **Scapolite cell-parameter trends along the solid-solution series.** American Mineralogist, v. 81, p. 169-180, 1996.

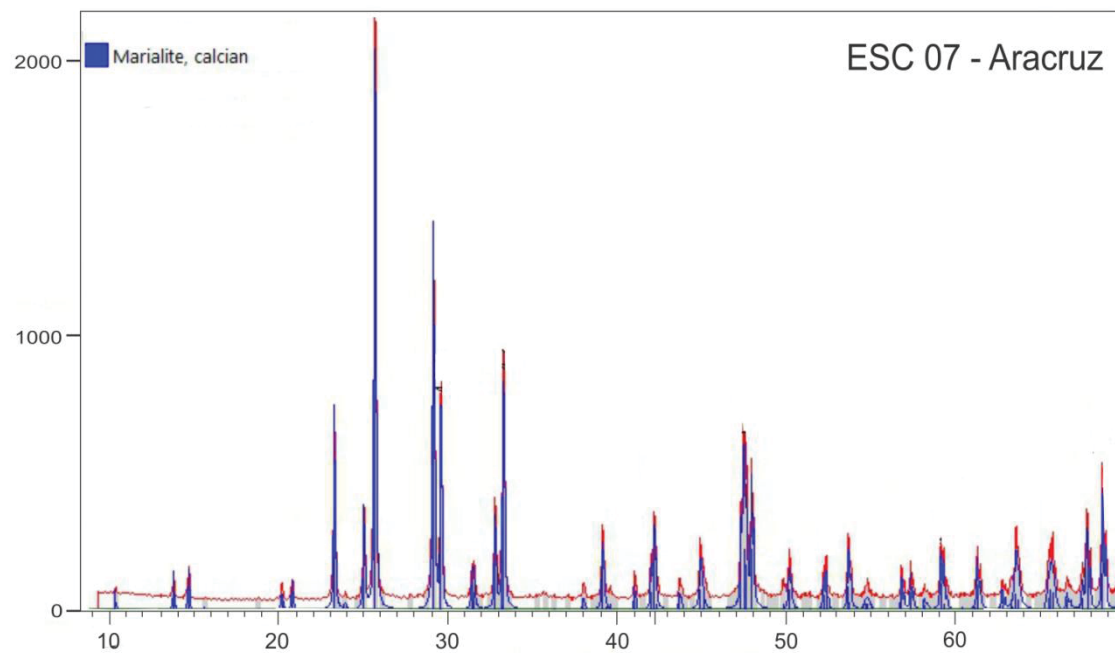
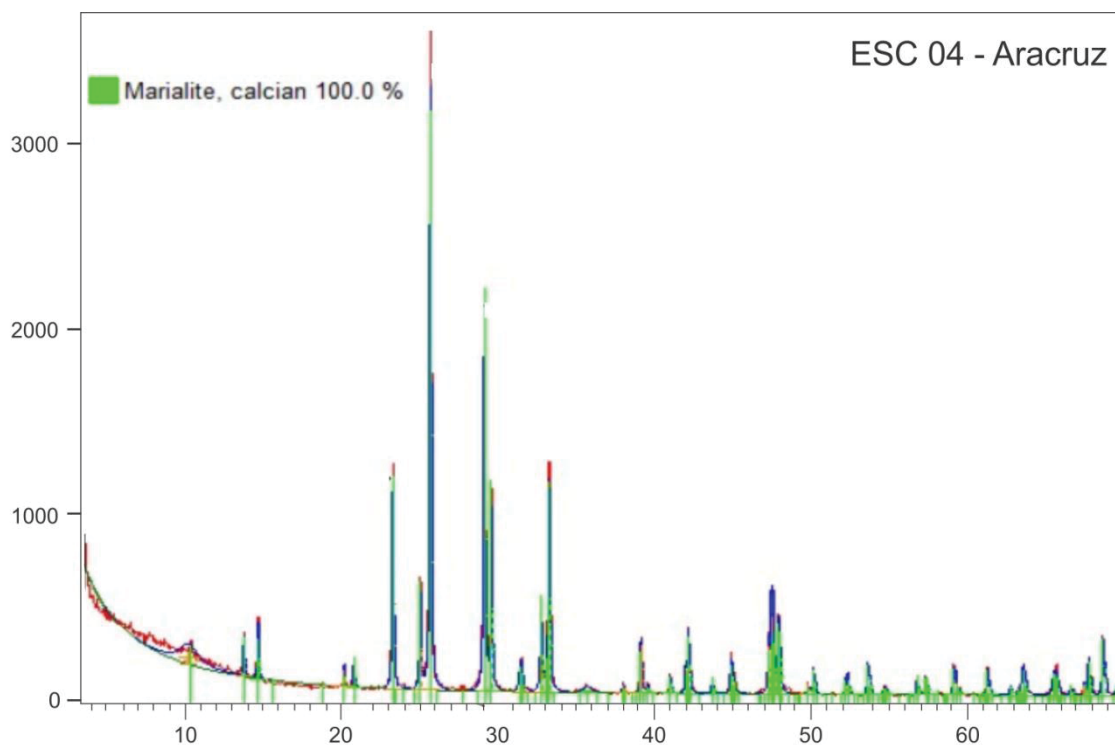
TEERTSTRA, D. K.; SHERRIFF, B. L. **Substitutional mechanisms, compositional trends and the end-member formulae of scapolite.** Chemical Geology, Canada, issues 3-4, v. 136, p. 233-260, 1997.

TEERTSTRA, D. K.; SCHINDLER, M.; SHERRIFF, B. L.; HAWTHORNE, F. C. **Silvialite, a new sulfate-dominant member of the scapolite group with an Al-Si composition near the I4/m-P4₂/n phase transition.** Mineralogical Magazine, Canada, v. 63, p. 321-329, 1999.

WEHRENER, J. P. **The infrared absorption spectra of scapolite.** The American Mineralogist, v. 56, p. 1639-1654, 1971.

VIEIRA, V. S. Unidades Estratigráficas. In: **Geologia e Recursos Minerais do Estado do Espírito Santo:** texto explicativo do mapa geológico e de recursos minerais. Belo Horizonte: CPRM, 2015. 289 p.

APÊNDICE 1 Difratoograma das amostras de Aracruz (ESC 04 e ESC 07) e Nova Venécia (ESC 36 e 39), com análise semiquantitativa.



(Continuação)

