

# UTILIZAÇÃO DE FRX E DRX NA IDENTIFICAÇÃO DE GEMAS

DOI: 10.5281/zenodo.10569654

Júlia Rezende Vargas<sup>a\*</sup>

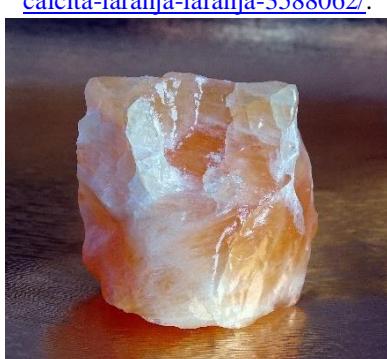
Throughout the review, mineralogy knowledge necessary for the study of gemology is covered. The reference article addresses the use of non-destructive techniques such as X-ray diffraction (XRD) and X-ray fluorescence (XRF), using portable equipment, for the identification of gemstones.

Ao longo da resenha, são abordados conhecimentos de mineralogia necessários ao estudo da gemologia. O artigo referencial aborda a utilização de técnicas não destrutivas como difração de raios-X (DRX) e fluorescência de raios-X (FRX), por meio de um equipamento portátil, para a identificação de gemas.

## Introdução

Ao observar a história humana, muitos materiais se destacam pela sua importância para com o desenvolvimento da espécie. A própria classificação da pré-história em três “Idades” – da Pedra, do Bronze e do Ferro – é um exemplo altamente difundido da aceitação dessa influência.<sup>1</sup> Hoje, a diversidade de materiais que poderiam ser citados como contribuintes para os mais variados avanços humanos é praticamente inumerável, mas alguns saltam aos olhos pela quantidade de tempo investido ao seu estudo e a forma como foram e ainda são utilizados para moldar comportamentos e pensamentos sociais. Uma classe de materiais que se enquadra nos critérios apresentados é a classe das gemas<sup>2</sup>, comum e erroneamente chamadas de “pedras preciosas”.

**Figura 1.** Calcita Laranja ( $\text{CaCO}_3$ ). § Imagem de Petra Göschel (autora registrada no pixabay como “zimt2003”) disponibilizada em <https://pixabay.com/pt/photos/calcita-calcita-laranja-laranja-3588062/>.



<sup>a</sup> Universidade de Brasília (UnB). Campus Darcy Ribeiro. Instituto de Química (IQ/UnB).

\*E-mail: r.j.vargas@gmail.com

**Palavras-chave:** Gemologia; DRX; FRX; Gemas; Mineralogia.

Recebido em 30 de novembro de 2023,

ACEITO em 17 de janeiro de 2024,

Publicado em 31 de janeiro de 2024.

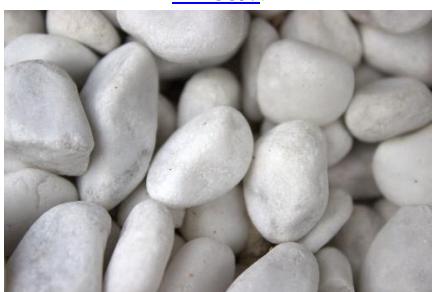
Uma gema, em seu sentido mais estrito, pode ser entendida como “um mineral que, ao ser lapidado, possui beleza suficiente para ser utilizado em joias ou como adorno pessoal”.<sup>3</sup> O entendimento atual é que “gema” pode ser utilizado para classificar alguns outros materiais, de origem orgânica, que também se enquadram nos quesitos de beleza, durabilidade e raridade para serem objeto de desejo, como pérolas – e suas variedades –, âmbar, coral e outros, sem, necessariamente, serem minerais. De qualquer forma, o estudo de gemas, ou a gemologia, ainda está bastante ligada à mineralogia e é importante entender que as classificações que se têm hoje somente puderam evoluir ao nível que estão por terem se apoiado no estudo sistemático e preciso desta ciência.

Uma parte significativa da gemologia é coincidente com estudos da mineralogia simplesmente porque muitas gemas são, de fato, minerais, os mais belos representantes desta classe que se têm na Terra. Minerais são “sólidos de ocorrência natural com um arranjo atômico altamente ordenado e uma composição química homogênea e definida (mas não necessariamente fixa)”.<sup>3</sup> Caso apresentem seus átomos e/ou íons arranjados em padrões geométricos regulares e repetitivos, esses minerais são denominados “minerais cristalinos”, se não, são classificados como “minerais amorfos”. Interessantemente, um mineral outrora cristalino pode se tornar amorfo com o passar do tempo, por conterem elementos radioativos ou por passarem por outros processos degradativos. O zircão ( $\text{ZnSiO}_4$ ) é um bom exemplo desta classe de gemas, sendo normalmente radioativo por conter impurezas de Urânia ( $^{92}\text{U}$ ) e Tório ( $^{90}\text{Th}$ ),<sup>4</sup> que ocasionam a transição de mineral cristalino para amorfo, além do decaimento interferir na coloração apresentada. Essa transição, porém, não significa que deixa de

ter valor de mercado, e sim que sua utilização e procura são distintas.

Para entender como algumas gemas podem possuir composição química definida sem que esta seja igualmente fixa, é necessário a elucidação que gemas e demais compostos mineralógicos são formados em diferentes condições físico-químicos, por processos muitas vezes inorgânicos, sob diferentes condições, portanto, podendo estar sujeitos a trocas catiônicas ou processos de oclusão. Dessa forma, podem incorporar significativas “impurezas” ou apresentar composições variáveis em sua extensão. Assim sendo, a composição química de minerais e gemas são expressas especificamente desde que esta varie até um limite superior. Para exemplificar, a dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) pode apresentar substituições de  $^{12}\text{Mg}$  por outros elementos até um dado limite sem que deixe de se caracterizar como dolomita. A substituição de magnésio normalmente acontece por Ferro ( $^{26}\text{Fe}$ ) ou Manganês ( $^{25}\text{Mn}$ ).<sup>3,5</sup> Considerando o disposto, a forma mais adequada de apresentar a composição química é  $\text{Ca}(\text{CO}_3)_2(\text{Mg, Fe, Mn})$ .

**Figura 2.** Dolomita. §§ Imagem de Sa Wi (autor registrado no pixabay como “SaWi”) disponibilizada em <https://pixabay.com/pt/photos/cascalho-seixo-seixos-pedras-111889/>.



A composição química e a sua organização estrutural (observada macroscopicamente em alguns casos ou por meio da observância da sua célula unitária) são utilizados como meio de classificar e nomear todos os minerais de forma distinta.<sup>3</sup> A forma de apresentação do mineral, ou seja, sua forma cristalina, pode ser de grande valia para a análise da célula unitária, como anteriormente citado, uma vez que a forma externa pode ser vista como uma expressão da organização atômica e crescimento sistemático apresentados por muitos minerais. A granada ( $\text{A}_3\text{B}_2(\text{SiO}_4)_3$ , em que A representa Ca, Mg,  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Mn}^{2+}$  e B representa Al,  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Cr}^{3+}$ ) se cristaliza em dodecaedros, enquanto a pirita ( $\text{FeS}_2$ ) se cristaliza em cubos.

Gemas tiveram e até hoje tem, para alguns grupos, funções para além da beleza<sup>2,6</sup>, instigando conexões com o sobrenatural e sendo usados em práticas e simbolismos ritualísticos, como ornamentos de lâpis lazúli e esmeralda encontrados em tumbas egípcias.<sup>7</sup> Para além disso, notoriamente foram utilizadas como meios de troca ou símbolos de *status* social, juntamente com antiguidades, peças de arte, ouro e prata. Porém, para que pudessem e possam ser utilizadas como capital ou ter significados subjetivos aos povos, é necessário que sejam respeitados vários critérios, que determinarão, de forma bastante objetiva, seu valor agregado. Estes incluem, mas não se limitam a: dureza, raridade, cor, brilho e dispersão, limpidez, transparência, beleza e portabilidade. Algumas das características dos minerais, como a forma cristalográfica, dureza, cor e densidade relativa podem ser catalogadas por equipamentos básicos, entretanto, outros aspectos mais complexos intrínsecos aos minerais requerem a aplicação de técnicas mais sofisticadas a serem descritas posteriormente.<sup>3,7</sup>

A propriedade de **dureza** está associada com a capacidade do mineral de resistir a tentativas de riscar. Os testes são feitos utilizando um material de dureza já conhecida, como lima ou até mesmo outros minerais. Em 1924, o mineralogista e geólogo austríaco Friedrich Mohs sistematizou uma escala crescente de dureza com dez minerais comuns,<sup>3,7</sup> do mais suscetível a riscos para o menos suscetível. Os minerais são classificados comparativamente com aqueles dispostos na **escala de dureza de Mohs**: **1**) Talco ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) (menor dureza); **2**) Gipsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ); **3**) Calcita ( $\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ ); **4**) Fluorita ( $\text{CaF}_2$ ); **5**) Apatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ ); **6**) Ortoclásio ( $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ ); **7**) Quartzo ( $\text{SiO}_2$ ); **8**) Topázio ( $\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_2$ ); **9**) Coríndon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); **10**) Diamante (C) (maior dureza).<sup>8</sup>

Observe que esse princípio pode ser utilizado para avaliar alguns minerais de forma talvez não tão convencional. Por exemplo, sabendo que diamante possui D = 10 na escala de Mohs, entende-se que este tem capacidade de riscar os mais variados minerais. Portanto, caso entre em contato com um mineral que suspeite que pode vir a ser um diamante, um teste rápido a ser feito é observar se a amostra é capaz de riscar outros minerais notoriamente mais suscetíveis à riscos sem apresentar riscos em si próprio. Caso o teste seja feito e a amostra, outrora suspeita, acabar apresentando vincos ou riscos, de qualquer natureza, em sua superfície, esta não pode se tratar de um diamante.

A propriedade **cor** pode ser utilizada como característica diagnóstica para alguns casos<sup>6,9</sup>, mas não todos, uma vez que muitas gemas podem se apresentar em diferentes tonalidades e colorações. Retomando um exemplo anterior, o zircão pode se apresentar quase incolor, amarelo, vermelho, marrom, azul e verde, com tonalidades variáveis entre cada uma das colorações, portanto, nesse caso, é quase impossível determinar uma amostra como zircão utilizando somente a propriedade cor como diagnóstica. Entretanto, para outros minerais, como, por exemplo, o enxofre (S, amarelo), a malaquita ( $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ , verde), azurita ( $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ , azul) e turquesa ( $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , azul esverdeado a verde azulado), a cor é causada por um elemento químico essencial em sua composição, portanto, pode ser utilizada, com cautela, para a determinação da gema.<sup>3</sup> De forma geral, essa propriedade é útil à identificação, mas não entendida como característica diagnóstica.

**Figura 3.** Minerais diversos. Imagem de Emilian Robert Vicol (autor registrado no pixabay como “byrev”) disponibilizada em <https://pixabay.com/pt/photos/pedra-preciosa-geologia-mineral-caro-88495/>.



Apesar da **cor** e o **brilho** do mineral não serem, geralmente, características diagnósticas, o teste de traço é bastante utilizado como complementação às análises de minerais opacos, em que essas propriedades não podem ser satisfatoriamente analisadas. O teste consiste em riscar o mineral sobre uma placa branca porosa – normalmente porcelana – e observar o traço, ou seja, a cor que fica impressa na placa. Outros testes incluem o teste de **clivagem** (capacidade do mineral de se partir ao longo de planos cristalográficos preferenciais), de **fratura** (capacidade do mineral de se partir sem seguir planos cristalográficos), **tenacidade** (medida de coesão do mineral, ou seja, a resistência oferecida a quebra) e muitos outros.

A observação de todos esses critérios e a realização de uma análise química é essencial, até porque, notoriamente,

na ausência do conhecimento técnico adequado, o consumidor pode ser lesado, ao adquirir falsificações que se passam por minerais de maior valor agregado.<sup>10,11</sup> Torna-se importante dizer que o estudo de minerais e de gemas é extenso e altamente rigoroso e as informações até aqui apresentadas não abrangem todo o conhecimento acumulado, servindo apenas para a contextualização do leitor, não tendo objetivo de se tornar um guia para avaliação fidedigna de minerais. Atualmente, os minerais são avaliados por variadas técnicas, que incluem, mas não se limitam a, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), difração e fluorescência de raio-X (DRX e FRX) e até mesmo por de espectroscopia Raman.<sup>2,6</sup> Tratando-se, muitas vezes, de gemas de alto valor agregado, o uso de técnicas não-destrutivas é de extrema importância.

Nesse sentido, Shen,<sup>12</sup> em artigo original intitulado “*Nondestructive identification of gemstones by using a portable XRF-XRD system: an illuminating study for expanding its application in museums*” (em tradução livre, “Identificação não destrutiva de gemas utilizando um dispositivo portátil FRX-DRX: um estudo esclarecedor para a expansão de suas aplicações em museus”), buscou avaliar a possibilidade de aplicação, futuramente, dessas técnicas em alguns dos patrimônios mais inestimáveis da humanidade.

## Metodologia

Para o desenvolvimento da pesquisa que culminou no artigo referencial,<sup>12</sup> o autor comprou gemas *on-line*, com a indicação dos vendedores de que seriam **esmeraldas artificiais** ( $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ ), **crisoprase** ( $\text{SiO}_2$ ), **hematita** ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), **larimar** ( $\text{NaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$ ), **lazurita** ( $(\text{Na},\text{Ca})_8[(\text{S},\text{Cl},\text{SO}_4,\text{OH})_2(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})]$ ), **nefrita** ( $(\text{Ca}_2(\text{Mg},\text{Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ ), **serpentina** ( $(\text{Mg}_{3-x}(\text{M}),\text{Si}_{2-y}(\text{T})_y\text{O}_5(\text{OH})_4$ , em que M pode ser  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e T pode ser  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ), **surgilita** ( $\text{KNa}_2\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{Si}_{12}\text{O}_{30})$ ) e **granada de ítrio-alumínio** ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ). Para a realização das análises, o autor buscou posicionar a parte mais plana da superfície para cima e otimizou o ângulo de incidência do equipamento.

## Resultados e discussão

O autor iniciou sua avaliação por meio da hematita e logo observou que os picos de Fe apresentavam intensidade predominante. Dessa forma, os picos referentes a outros elementos podiam ser ignorados. A fim de reduzir o tempo de análise, o autor empregou a estratégia de adicionar oxigênio na composição permitida a ser reconhecida pelo *software*. O número de possibilidades de correlação foi reduzido pela

aplicação desse fator, mas foi a posição dos picos de difração que possibilitou a identificação como hematita. Além da grande variedade de compostos contendo ferro identificados pelo equipamento, uma problemática apontada pelo autor foi a irregularidade da superfície do material, que tornou a análise mais difícil e otimizações angulares foram necessárias, embora não tenha a impedido. Dois pontos centrais podem ser retirados desses resultados: tratando-se de avaliação de gemas, principalmente naturais, como muitas vezes são expostas em museus, a irregularidade da superfície dificilmente deixará de ser um problema, mas é louvável uma biblioteca tão ampla em um dispositivo portátil.

Para a amostra de larimar, não foi possível simplificar os picos por elemento, uma vez que, apesar de Ca se mostrar predominante, intensidades significativas foram apresentadas para Mn e Fe. Nessa etapa, foi investigada a possibilidade da existência correlata das três espécies em uma única fase, mas logo descartada, e o autor avaliou separadamente cada um dos elementos. Novamente foi necessária a estratégia de adição de O às fórmulas permitidas à cada fase, mas dessa vez com o acréscimo de silício, por se tratar de uma estrutura mais complexa que a da hematita e ser necessária maior simplificação dos modelos. Os dois elementos foram escolhidos por serem os mais abundantes na crosta terrestre, portanto, apresentando maiores probabilidades de estarem presentes na amostra. O padrão então encontrado se mostrou satisfatoriamente similar à classe de minerais da amostra. Como indicado pelo próprio autor, é possível a identificação por meio da técnica, mas é requerido ao analista considerar diferentes combinações elementares e conhecimento mineralógico para a realização da análise.

No caso da amostra de surgilita, foram identificados picos de Fe, Ca, Mn e K no FRX, mas, novamente, somente os picos de Fe foram considerados significativos para a análise. A adição de oxigênio e silício se mostrou necessária. A análise indicou a amostra como surgilita. Pelo sistema de DRX, a surgilita não possui Ca e Mn, indicando que a presença enquanto elementos traço não foi detectável, nas concentrações da amostra, pelo dispositivo portátil de DRX.

Para a lazurita, os elementos majoritários foram identificados como Ca e Fe, com Mn, K, Ti, Ni, Cr e S sendo entendidos como elementos traço e, portanto, desconsiderados para a análise. Para a redução da quantidade de possíveis compostos resultado, a estratégia da adição de oxigênio e silício foi novamente aplicada. Foram identificadas três fases para a amostra e muitos picos não puderam ser

satisfatoriamente identificados. A opacidade do mineral pode ter sido um fator determinante, bem como as limitações do equipamento portátil. Não foram feitas comparações com equipamentos DRX e FRX mais robustos para identificar o motivo de forma concisa.

Quanto a amostra de crisoprase, somente picos de Ni foram observados e o autor teorizou duas possibilidades: Ni era, de fato, o elemento predominante ou o FRX não teve sensibilidade o suficiente para identificar outros elementos. De qualquer forma, foi feita a observação de uma limitação da aplicação da técnica, sendo necessários maiores estudos sobre. A impossibilidade do experimentalista de definir qual dos casos é verdadeiro somente indica que novas investigações deverão ser feitas a fim de observar os limites de detecção do equipamento antes que este possa ser oficialmente utilizado na determinação de peças e gemas que requeiram maior confiabilidade na análise. De qualquer forma, isso não retira o mérito da pesquisa, da investigação e das interpretações feitas até o momento com o auxílio das referidas técnicas. Com o tratamento por adição de oxigênio e silício, o autor identificou a amostra como uma variedade de quartzo, em que Ni foi utilizado como dopante para conferir cor. A análise por DRX corroborou para com a interpretação final do autor.

Para a análise da amostra de nefrita, os picos majoritários de FRX foram de Fe e Ca, embora elementos como Fe, Ni, Cr e Mn também tenham sido identificados. A adição de oxigênio e silício se mostrou necessária. A biblioteca do equipamento indicou que a amostra se tratava de uma actinolita, com fórmula  $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})(\text{SiO}_2)\text{OH}$ , um mineral razoavelmente distinto do que se outrora acreditava ser, corroborada pela análise de DRX. O limite de detecção do equipamento pode ter sido um ponto chave na identificação desta amostra e, novamente, o autor indicou uma lacuna a ser preenchida com estudos futuros.

A análise da amostra de serpentina levou a picos majoritários de Fe e Ni no FRX, com indicação de Cr como elemento traço. Foram adicionados oxigênio e silício às possíveis fórmulas a serem identificadas pelo equipamento. Considerando todos os três elementos conjuntamente, a análise indicou se tratar de uma lizardita, enquanto quando considerando separadamente, indicou se tratar de uma nepouite. Os resultados podem ser entendidos como fases diferentes do mineral e uma estrutura mais complexa proposta, entretanto, demais análises são necessárias para confirmação do ponto levantado pelo autor.

Para a amostra de esmeralda sintética, Fe foi identificado como o elemento majoritário pelo FRX e os procedimentos de seleção anteriormente citados para as demais análises foram aplicados. A amostra não foi identificada automaticamente pelo equipamento, o que indica que ajustes ainda são necessários às técnicas. Similarmente, a amostra de granada também não pode ser identificada com precisão, embora tenha apresentado picos majoritários de Zn e Ca e picos de elementos traço como Fe e Y.

## Conclusões

De forma geral, pode-se entender que muitos avanços foram feitos durante a investigação, mas ajustes e otimizações ainda são necessários antes de que este equipamento possa ser utilizado na identificação de amostras de instituições acreditadas. A redução do tamanho do aparato possibilita sua utilização em campo, sendo uma possibilidade de investigação ainda em aberto, pela validação do equipamento, que já apresenta resultados bastante significativos dentro das aplicações em gemologia. Algumas lacunas apontadas pelo autor durante a investigação<sup>12</sup> ainda devem ser preenchidas, mas o equipamento já demonstra enorme potencial para as aplicações indicadas. O presente artigo buscou, portanto, contextualizar o estudo, com conhecimentos e pesquisas correlatas.

## Contribuições por Autor

O artigo e a inclusão de algumas observações são de Júlia R. Vargas.

## Conflito de interesse

Não há conflito de interesses.

## Agradecimentos

Ao grupo PET-Química/IQ/UnB, à Secretaria de Educação Superior do Ministério da Educação (SeSU/MEC) e ao Decanato de Ensino de Graduação (DEG/UnB) pelo apoio ao Programa de Educação Tutorial pela bolsa concedida. Ao Instituto de Química (IQ/UnB) e à Universidade de Brasília pelo suporte e espaço fornecidos.

## Notas e referências

§ A coloração laranja se dá pela oclusão de óxido de ferro durante o processo de cristalização do mineral.

§§ Comumente utilizada em paisagismos e decoração de jardins.

- 1 C. N. de Almeida, As coleções mineralógicas e a aventura humana na busca do conhecimento, *Terrae Didatica*, 2023, **19**, e023002.
- 2 S. Dubey, R. Kumar, A. K. Rai, J. K. Pati, J. Kiefer and A. K. Rai, Rapid analysis of chemical composition and physical properties of gemstones using libS and chemometric technique, *Applied Sciences (Switzerland)*, , DOI:10.3390/app11136156.
- 3 Klein and Dutrow, *Manual de Ciência dos Minerais*, .
- 4 Instituto Brasileiro da Mineração (IBRAM), Zircão, <https://portaldamineracao.com.br/zircao/>, (accessed 29 November 2023).
- 5 IMA Database of Mineral Properties and RRUFF Project, Dolimita, <https://rruff.info/ima/>, (accessed 29 November 2023).
- 6 J. E. Shigley, A review of current challenges for the identification of gemstones, *Geologija*, 2008, **50**, 227–236.
- 7 J. Arem, *Gems and Jewelry*, Geoscience Press, Second Edition., 1992.
- 8 IMA Database of Mineral Properties and RRUFF Project, <https://rruff.info/ima/>, (accessed 29 November 2023).
- 9 L. E. Cartier, Gemstones and sustainable development: Perspectives and trends in mining, processing and trade of precious stones, *Extractive Industries and Society*, 2019, **6**, 1013–1016.
- 10 A. Ruffell, N. Majury and W. E. Brooks, *Earth Sci Rev*, 2012, **111**, 224–231.
- 11 A. F. M. de Oliveira, Falsificações e fraudes geológicas na construção de uma ciência íntegra, e situações criminosas relacionadas, *Terrae Didatica*, 2023, **19**, e023014.
- 12 J. Shen, Nondestructive identification of gemstones by using a portable XRF–XRD system: an illuminating study for expanding its application in museums, *SN Appl Sci*, , DOI:10.1007/s42452-020-2183-8.