

**Antonio Liccardo**

**Mineralogia de óxidos  
e sua aplicação na gemologia**

Área de Mineralogia-Gemologia  
UFOP

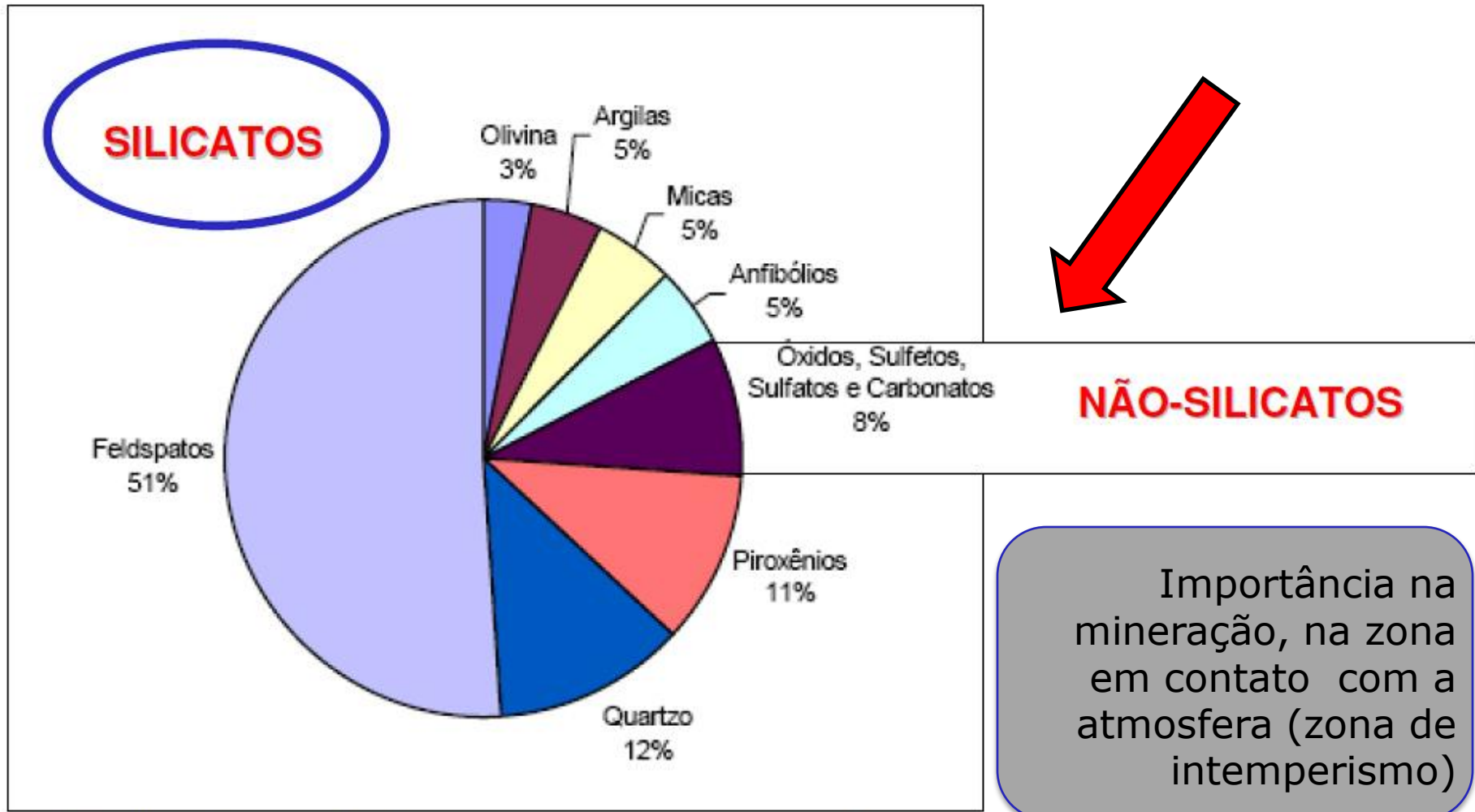
# Programação

- O que são ÓXIDOS
- Classificação dos óxidos
- Propriedades físicas e químicas
- Gemas do grupo dos óxidos
- Sintéticas e artificiais
- Bibliografia recomendada

- O que são ÓXIDOS

- **Óxidos** resultam da combinação do oxigênio com metais e metalóides.
- **Hidróxidos** são definidos pela presença da hidroxila como elemento essencial e podem ser subdivididos de acordo com a relação do oxigênio com os cátions.
- Dessa forma podem ser classificados em óxidos simples, óxidos múltiplos, óxidos contendo hidroxíla e hidróxidos etc.

- Abundância relativa dos óxidos

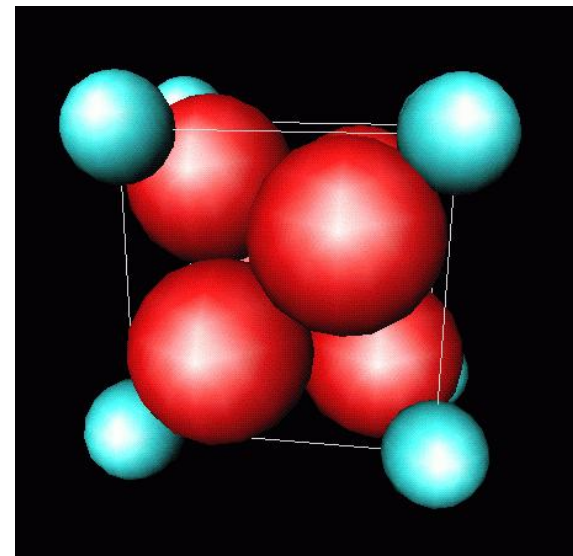


Distribuição relativa dos minerais na crosta terrestre

Importância na mineração, na zona em contato com a atmosfera (zona de intemperismo)

- O que são ÓXIDOS

**Ligação de Oxigênio com 1 ou mais metais (óxidos múltiplos)**



- em rochas ígneas, sedimentares e metamórficas
- dureza alta
- densidade relativamente alta
- classificação: razão metal / oxigênio

- Classificação dos óxidos

- Óxidos simples
- Óxidos múltiplos
- Óxidos contendo hidroxila
- Hidróxidos

- **Óxidos**

- Grupo  $X_2O$
- Grupo  $XO_2$
- Grupo  $XY_2O_4$

- Hidróxidos

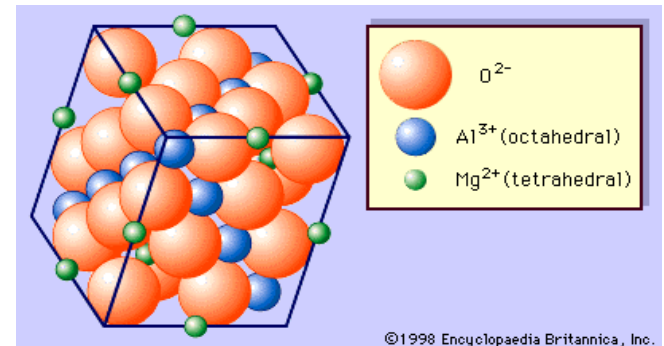
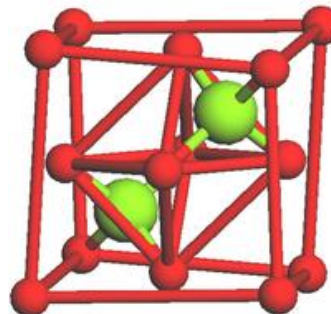
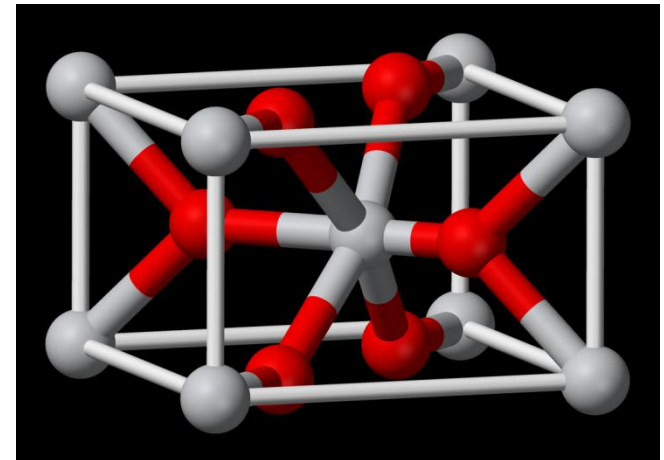
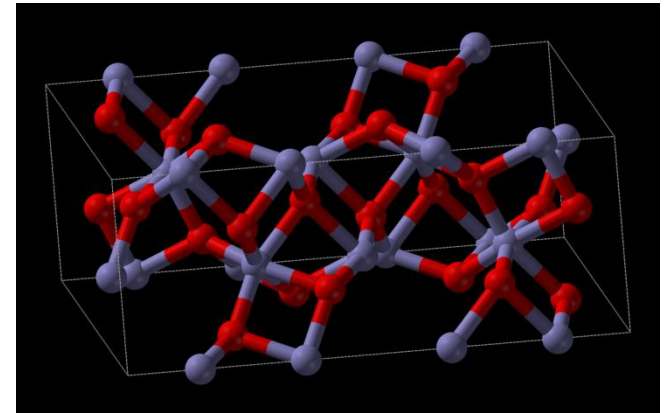
Sem interesse gemológico

# Razão metal / oxigênio

$X_2O_3$ : Coríndon  $Al_2O_3$   
Hematita  $Fe_2O_3$

$XO_2$ : Rutilo  $TiO_2$

$XY_2O_4$ : Grupo de espinélios  
 $X^{2+}O * Y^{3+}_2O_4$



Entre os óxidos apenas **coríndon, hematita, rutilo, diásporo, espinélio, crisoberilo e zincita** podem ser utilizados como gemas.

### Grupo da Hematita

- **Coríndon**  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- **Hematita**  $\text{Fe}_2\text{O}_3$
- Ilmenita  $\text{FeTiO}_3$

### Grupo do Rutilo

- **Rutilo**  $\text{TiO}_2$
- Pirolusita  $\text{MnO}_2$
- Cassiterita  $\text{SnO}_2$
- Uraninita  $\text{UO}_2$

### Grupo da Goethita

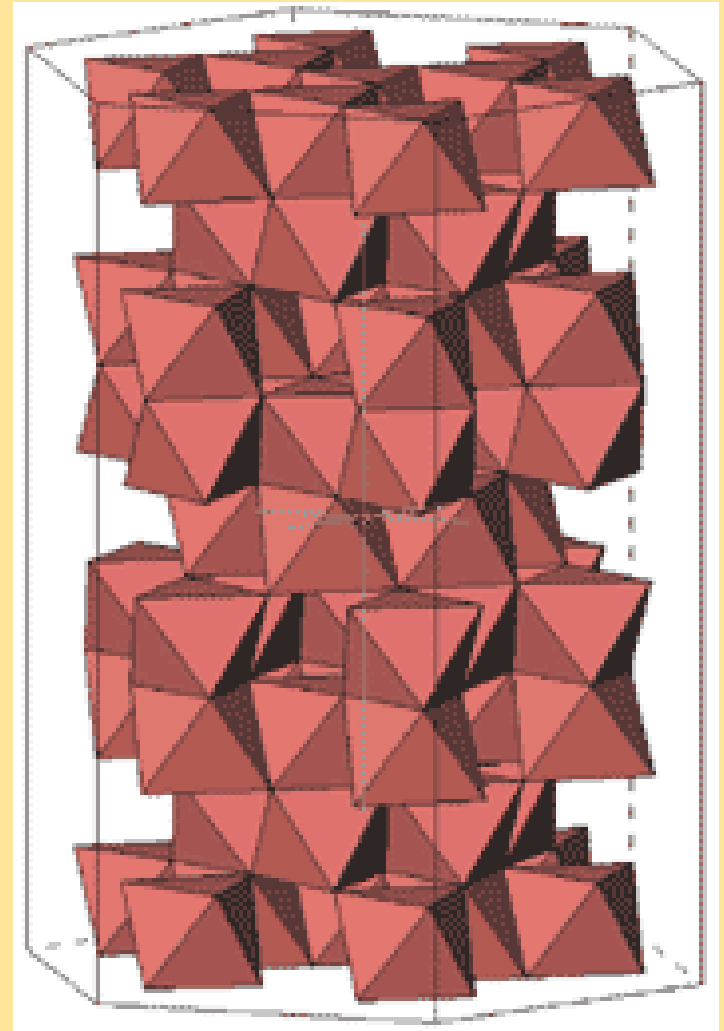
- **Diásporo**  $\text{HAIO}_2$  ou  $\text{AlO}(\text{OH})$
- **Goethita**  $\text{HFeO}_2$  ou  $\text{FeO}(\text{OH})$

### Grupo do Espinélio

- **Espinélio**  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$
- Gahnita  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$
- Magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$
- Franklinita  $(\text{Zn}, \text{Fe}, \text{Mn})(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_4$
- Cromita  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$
- **Crisoberilo**  $\text{BeAl}_2\text{O}_4$
- Columbita  $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_8$ 
  - Cuprita  $\text{Cu}_2\text{O}$
  - Gelo  $\text{H}_2\text{O}$
  - **Zincita**  $\text{ZnO}$

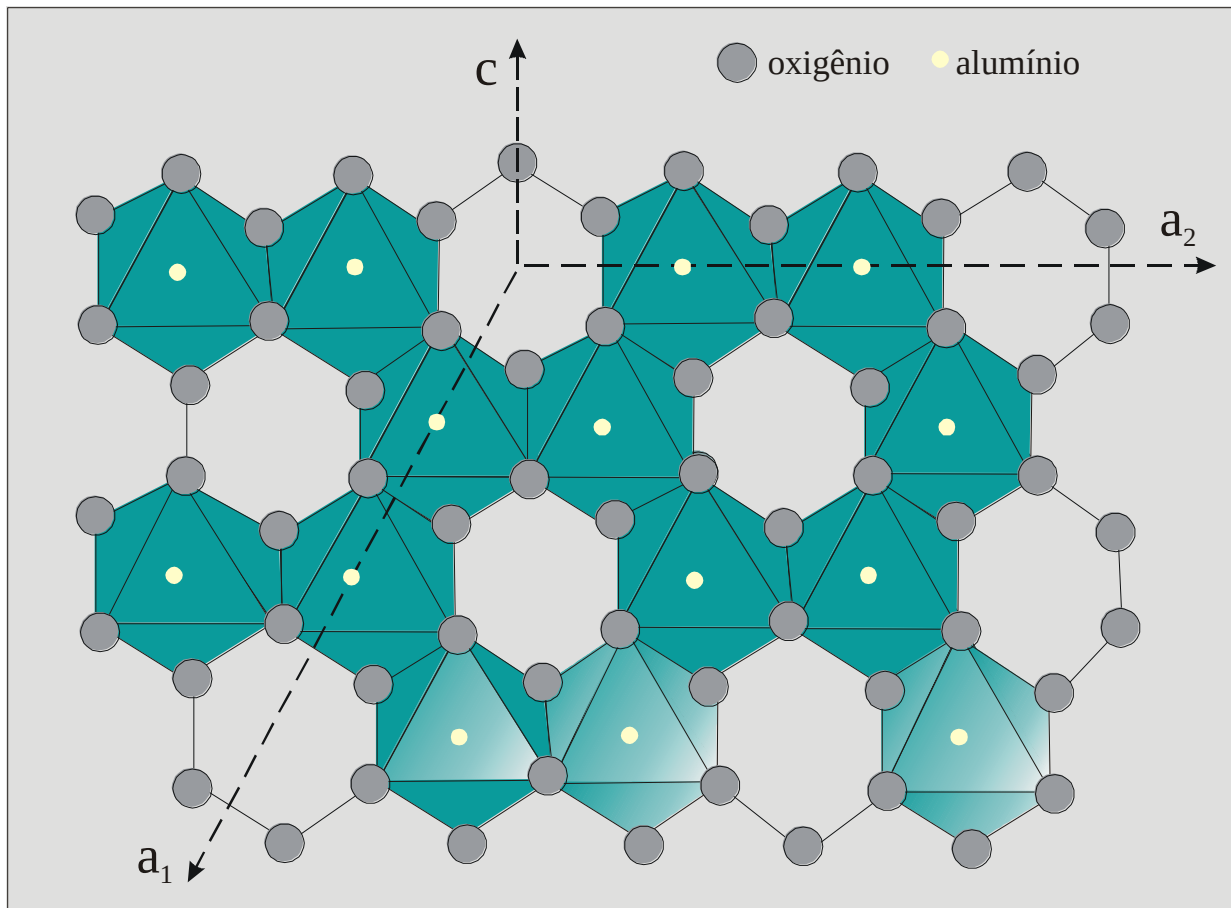
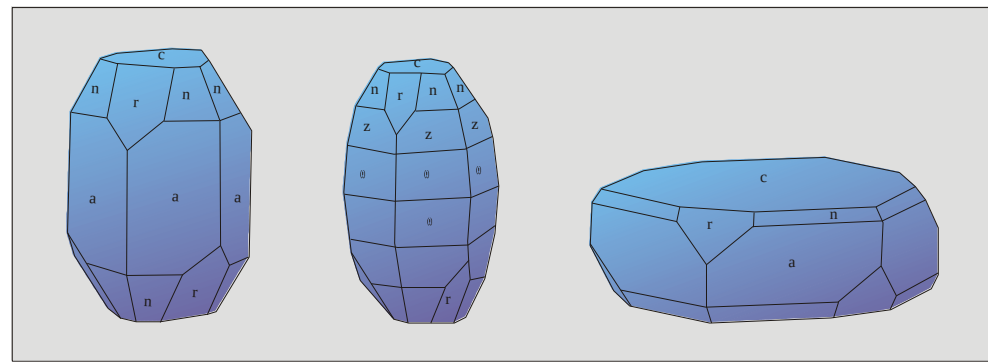
## Grupo da Hematita

- **Coríndon**  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- **Hematita**  $\text{Fe}_2\text{O}_3$



Estrutura com arranjo octaédrico

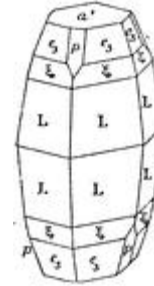
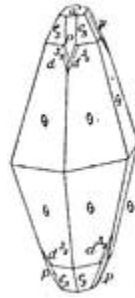
- **Coríndon**  $\text{Al}_2\text{O}_3$



Hábitos típicos de coríndon

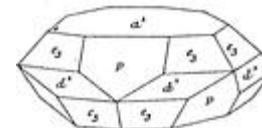
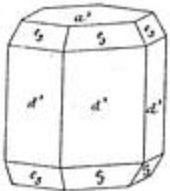
Estrutura cristalina do coríndon, em relação aos eixos cristalográficos. Para cada octaedro vazio existem dois ocupados pelo alumínio no centro

- **Coríndon**  $\text{Al}_2\text{O}_3$



Sistema hexagonal (trigonal),  $2/m$

- cristais tabulares ou prismáticos, freqüentemente como bipirâmides hexagonais achatadas. Típico "barrilete"
- geralmente maciço ou cristalizado grosseiramente
- geminação polissintética e partição romboédrica
- **dureza 9**
- densidade relativa: **4,02**



- **Coríndon**  $\text{Al}_2\text{O}_3$

- brilho adamantino a vítreo
- cor variável: marrom, rosa, vermelho, amarelo, verde, laranja, preto, azul, ou incolor.
- **Variedades gemológicas rubi e safiras**

Ocorrência:

- mineral acessório em rochas deficientes em sílica
- gnaisses dessilicificados, mármore, basaltos...
- 80% dos depósitos são secundários



| <b>Origem</b> | <b>Mecanismo</b>                                      | <b>Protólito ou tipo</b>                                                                                                           |
|---------------|-------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| METAMÓRFICA   | <b>Metamorfismo regional<br/>(incluindo anatexia)</b> | <b>Bauxitas ou lateritas</b><br><br><b>Paleossolos e sedimentos<br/>pelíticos</b><br><br><b>Bauxitas<br/>cársticas/anfibolitos</b> |
|               | <b>Metamorfismo de contato</b>                        | <b>-Isoquímico (termal)</b><br><br><b>-Aloquímico<br/>(metassomático)</b>                                                          |
| ÍGNEA         | <b>Magmatismo básico</b>                              | <b>-Sienitos e similares</b><br><br><b>-Basaltos alcalinos</b>                                                                     |



Rubis e safiras são gemas tradicionalmente **asiáticas**, sendo os principais produtores: Myanmar, Tailândia, Sri Lanka e Camboja.

Estima-se que **80%** dos depósitos no mundo sejam **secundários** (terraços, colúvios e aluviões) e as gemas são recuperadas por processos manuais (garimpos)



- **Coríndon**  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Composição Al 52,9 %, O 47,1 %  
Cromóforos – Cr, Fe, Ti, V ou Mn

- Cr – vermelho e rosa
- Fe e Ti – azul
- Fe – tons pretos e marrom
- V – efeito alexandrita
- Mn - violeta



Amostras de coríndon de Minas Gerais

## Rubi – tonalidades de vermelho – $\text{Cr}_2\text{O}_3$



Rubi Pigeon Blood - Mogok



Rubi astérico do Brasil da Tailândia e mercado de Bangkok



## Safiras – todas as outras cores exceto vermelho

- O termo safira subentende azul
- Discussão sobre safira rosa
- Cromóforos – Fe, Ti, V e Mn e defeitos estruturais
- Transferência de cargas Fe-Ti



# Safira azul



Blue



Purplish Blue

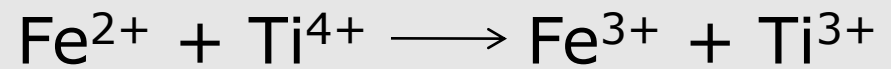


Greenish Blue



Steel Blue

Efeitos ópticos  
são causados  
por agulhas  
orientadas de  
rutilo ou  
diásporo



The Natural Sapphire Company

## Safiras – amarela, rosa, verde...

Outras cores são ocasionadas pela mistura destas causas e diferentes estados de valência nos cromóforos



Padparadsha



Black star

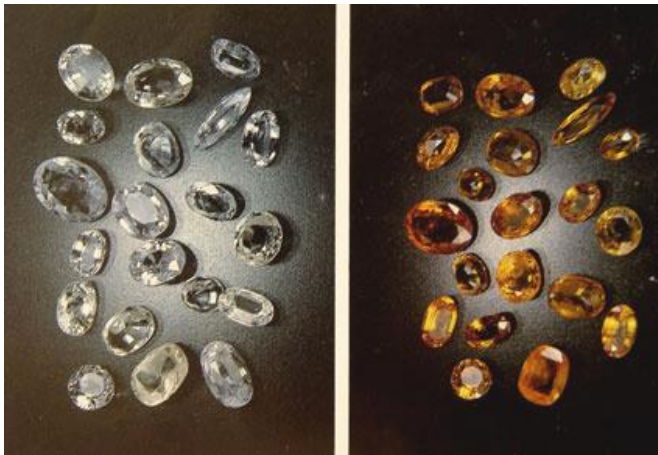


# Tratamentos em coríndon

Existem pelo menos 14 tratamentos de cor em coríndon com base na mudança de cargas entre os cromóforos

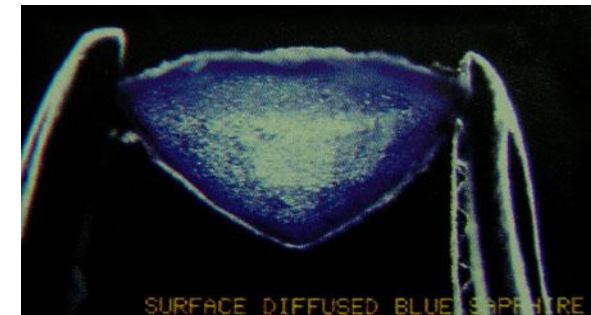
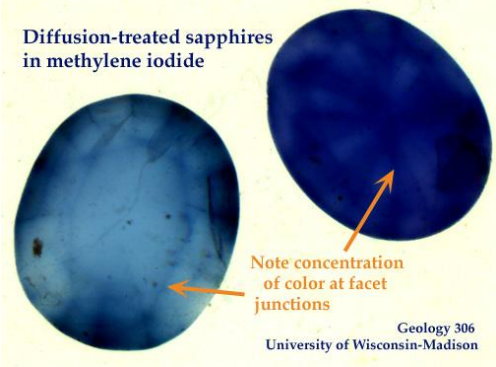


No processo de difusão os óxidos são acrescentados ao material em reações químicas sólido-sólido



Safiras tipo "Geuda"

Diffusion-treated sapphires in methylene iodide



# Hematita

- **Fórmula Química** -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$
- **Composição** - 70,0% de Fe, 30,0% de O
- **Classe** - Trigonal romboédrica
- **Hábito** - Romboédrico, tabular, granular, **laminar**, botroidal, compacto, terroso
- **Dureza** - 5,5 - 6,5
- **Densidade relativa** - 4,9 - 5,3
- **Brilho** - **Metálico**
- **Cor** - Vermelho-sangue, cinza metálico a preto
- **Traço** - **vermelho**

- **Ocorrência** - Ocorre em várias rochas ígneas como granitos, sienitos e em granitos pegmatóides; em rochas metamórficas, como **hematita quartzitos**; forma também massas irregulares, por **concentração supergênica**.



- **Hematita**  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

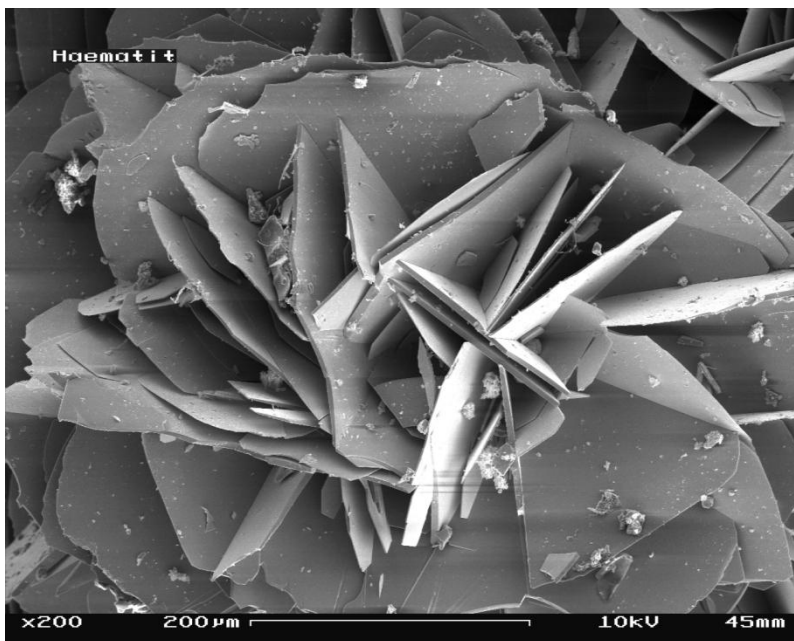


Hematita maciça pode ser usada em joalheria como cabochões ou micro-esculturas, mas pode oxidar-se

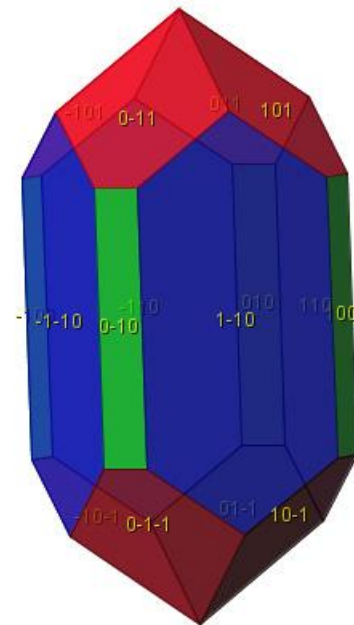
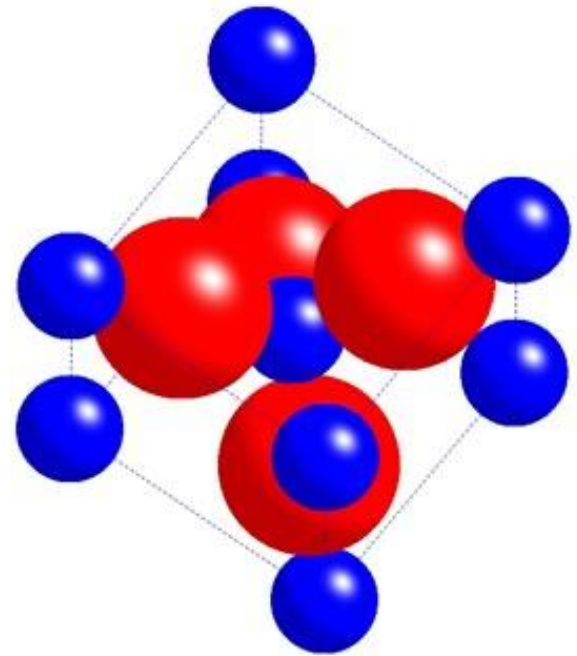




Imagens em MEV mostram o típico hábito lamelar dos cristais. Agregados maciços são transformados em seixos e artesanato mineral



- **Rutile**  $\text{TiO}_2$



## • **Rutilo** $\text{TiO}_2$

Cristalografia - tetragonal 4/m 2/m 2/m

Polimorfos - Anatásio – tetragonal  
Brookita – ortorrômbico

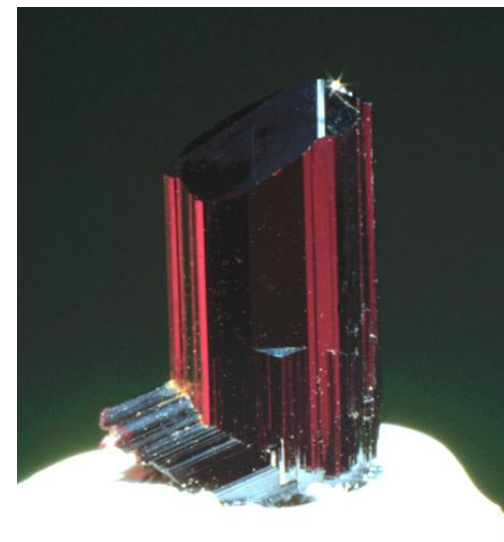
- Hábito **prismático**
- **geminção em joelho** é comum
- geralmente cristais finos aciculares
- Clivagem: {110} distinta
- Dureza: 6,0 - 6,57
- Densidade relativa: 4,18 - 4,25
- Brilho **adamantino a sub-metálico**
- Cor vermelho, preto a marrom avermelhado
- Traço: marrom pálido

Composição - Ti 60%, O 40%

- presença de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , Nb e Ta

Ocorrência e usos:

- em rochas ricas em Si (granitos, pegmatitos)
- em mármore e dolomitos
- em areias negras
- principal fonte de titânio

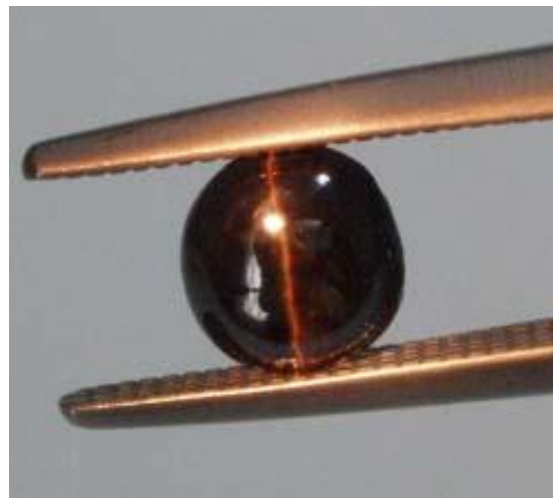


Anatásio de Diamantina

- **Rutilo**  $\text{TiO}_2$



Photo by Dennis Tasa

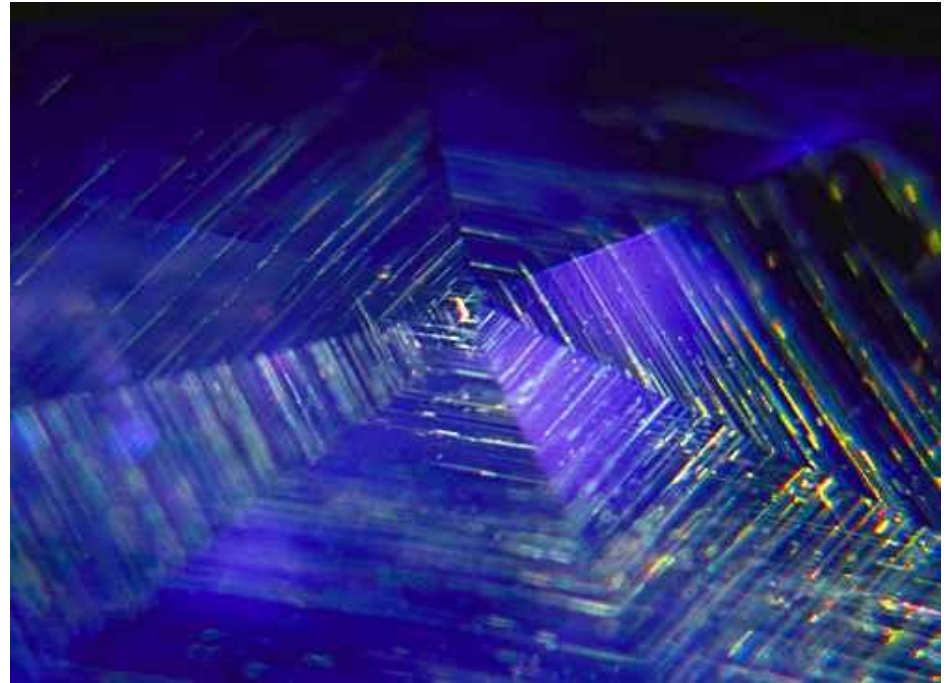


Cristais de rutilo e  
cabochão com  
efeito olho-de-gato  
Sri Lanka – 1,3 ct

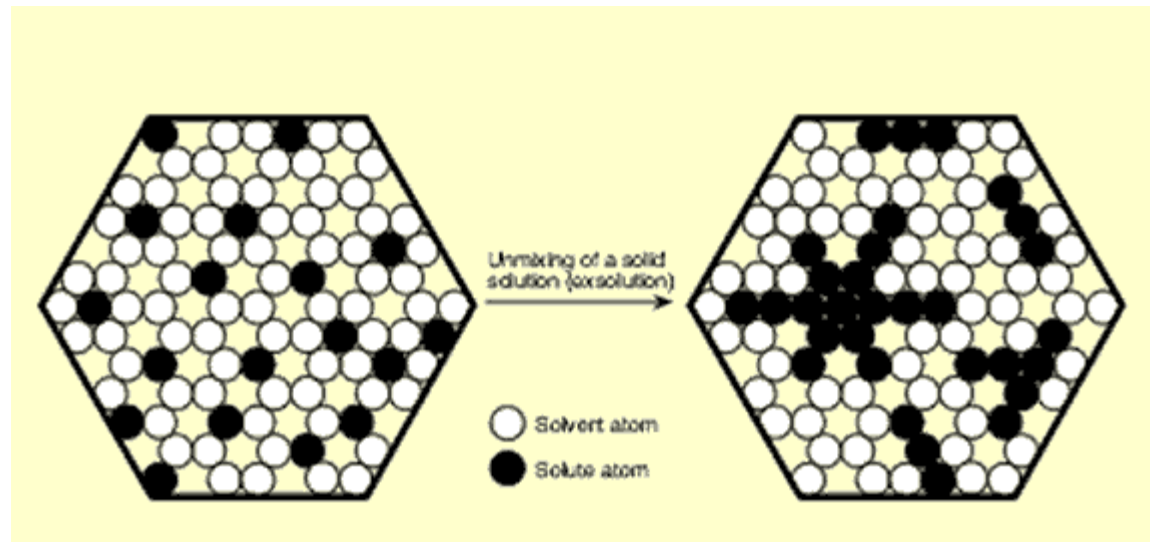
- **Rutilo**  $\text{TiO}_2$



Rutilo é importante  
gemologicamente  
como inclusão em  
outros minerais como  
quartzo e coríndon

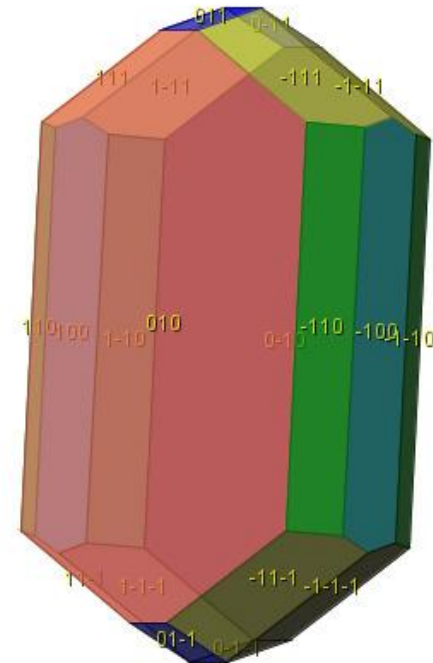


Rutilo forma agulhas segundo a orientação cristalográfica do coríndon e é responsável pelos **efeitos ópticos** de asterismo, seda e chatoyance. Sua presença pode ser acentuada ou diminuída por tratamento



- **Diásporo**  $\text{HAlO}_2$  ou  $\text{AlO}(\text{OH})$
- **Goethita**  $\text{HFeO}_2$  ou  $\text{FeO}(\text{OH})$

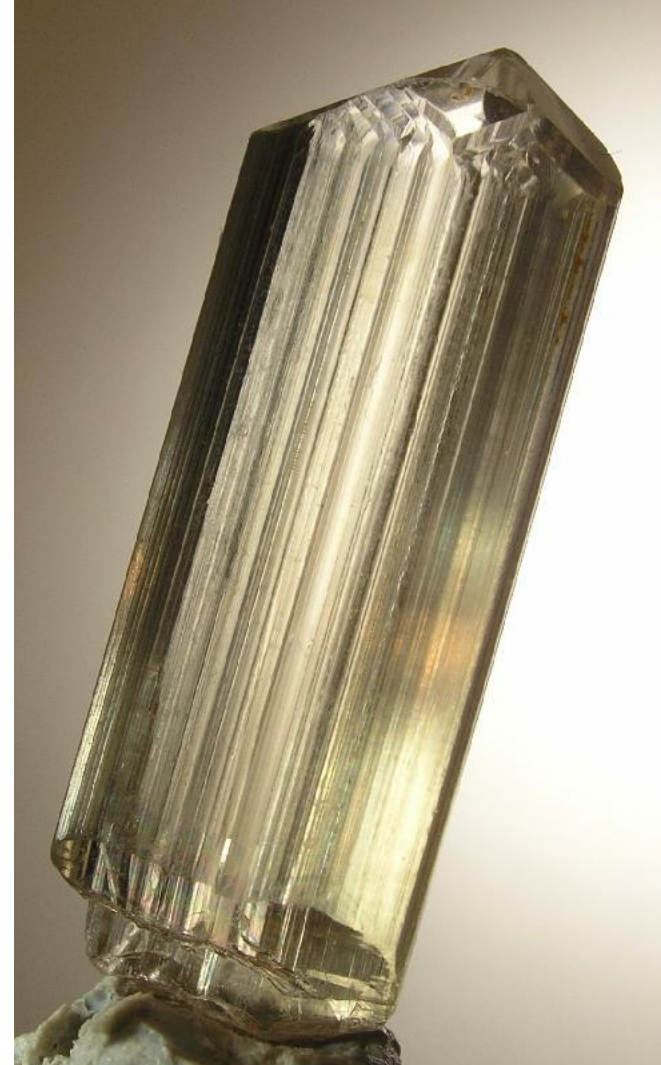
- 



- **Diásporo**  $\alpha\text{AlO(OH)}$

- Composição - Óxido de alumínio hidratado. 85,0% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 15,0% de  $\text{H}_2\text{O}$
- Cristalografia - Ortorrômbico classe - Bipiramidal rômica
- Hábito - **Prismático, acicular**, maciço, estalactítico
- Clivagem - distinta  $\{010\}$
- Dureza - 6,5 - 7
- **Densidade** relativa - 3,3 - 3,5
- Fratura - Conchoidal
- Brilho - Lustroso, perláceo a vítreo
- Cor - Incolor, branco, cinza, marrom, amarelo

Ocorre **associado ao coríndon**, possivelmente por alteração deste; também, ocorre em depósitos de **bauxita**. Presente ainda em rochas calcárias metamorfizadas e em algumas rochas ígneas.



- **Diásporo**  $\text{AlO}(\text{OH})$

Também conhecido como Zultanita é encontrado com qualidade gemológica unicamente na Turquia e alcança altos preços em joalheria



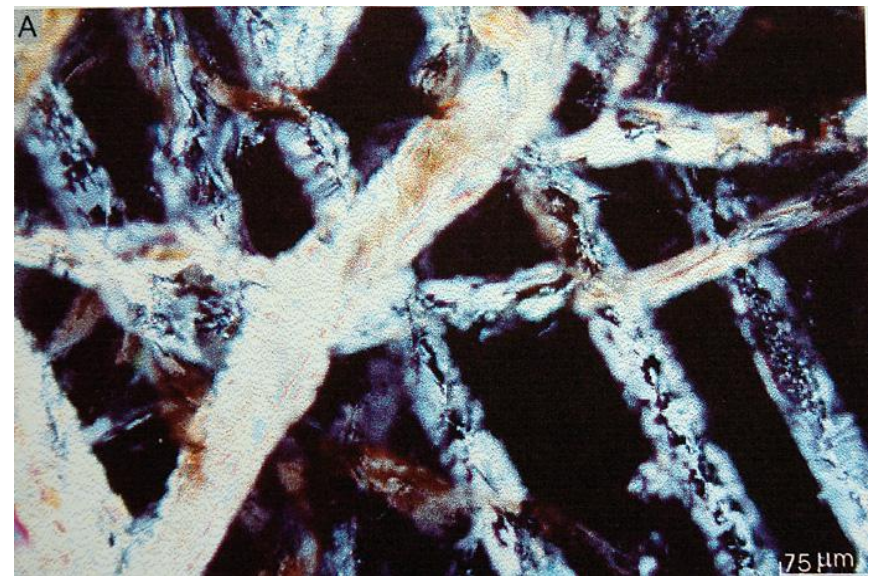
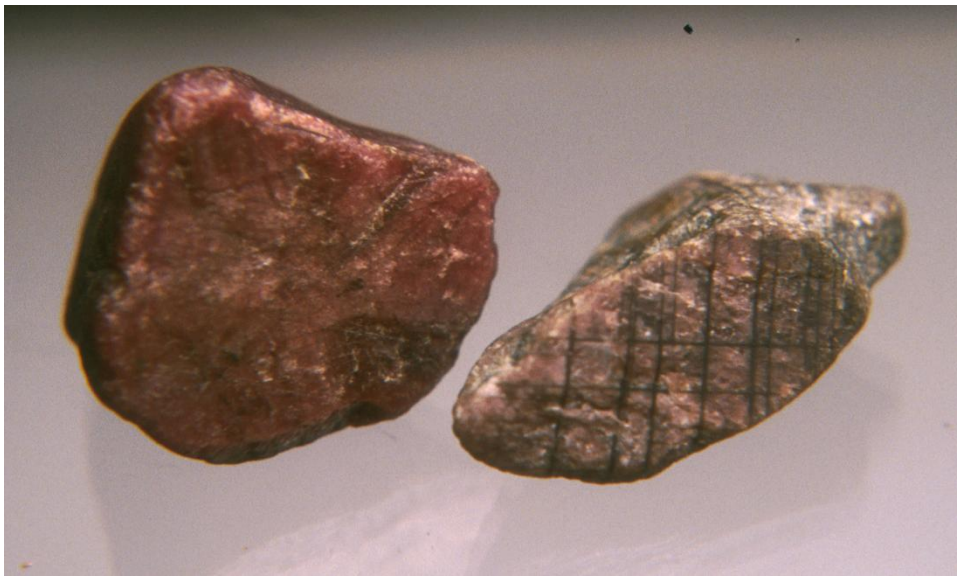
- **Diásporo**  $\text{AlO}(\text{OH})$

Boa parte do material produzido apresenta efeito alexandrita acentuado.

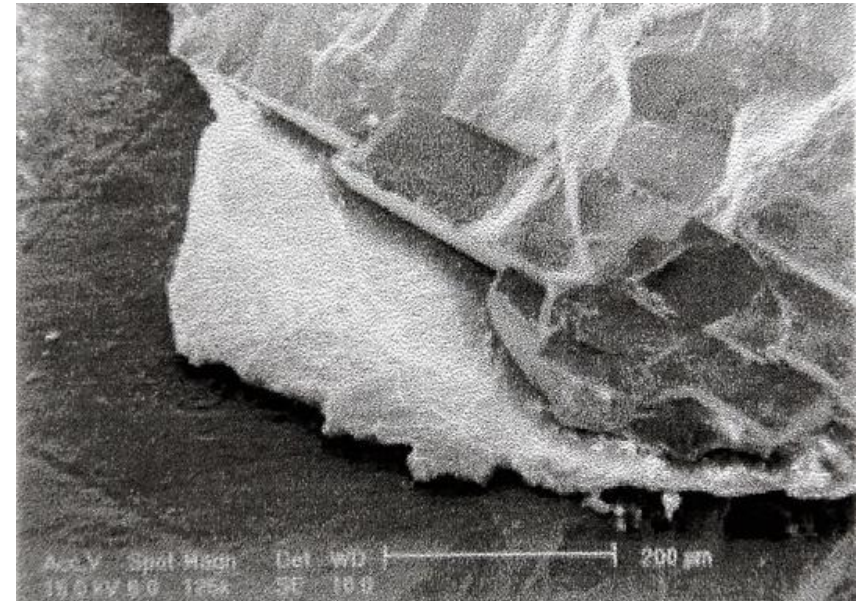


Pear Cut Zultanite  
(candescent and incandescent light)





A presença de diásporo nos planos de **geminção polissintética** dos rubis e safiras de Santa Catarina, confirmada por microscopia eletrônica, é responsável pela **perda de transparência** nestas gema e , por outro lado, proporciona o **efeito seda** pronunciado.



# Goethita $\alpha$ -FeO(OH)

- Composição Fe 62,9%, O 27%, H<sub>2</sub>O 10,1% Mn até 5%
- Cristalografia: ortorômbico 2/m 2/m 2/m raramente como cristais prismáticos
- freqüentemente achatados paralelos a {010}
- também maciço, reniforme, estalactítico, em **agregados fibrosos radiais**
- Clivagem: {010} perfeita
- Dureza: 5,0 - 5,5
- Densidade relativa: 4,37
- Brilho adamantino a ausente
- cor marrom amarelada a marrom escuro
- **Traço: marrom amarelado**

## Ocorrência

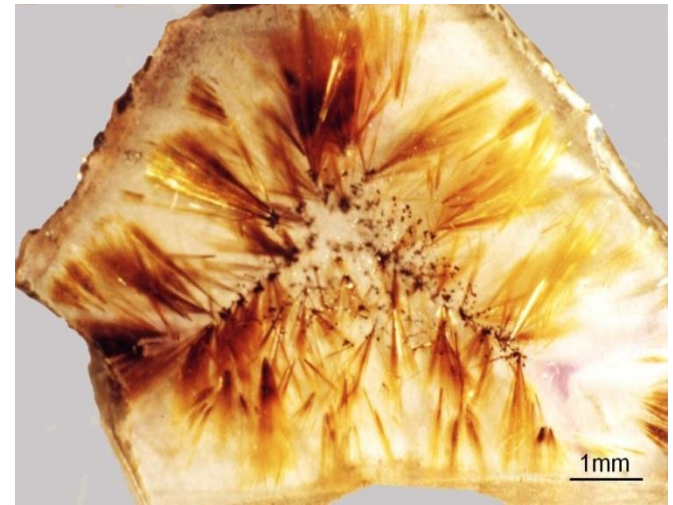
- mineral extremamente comum em ambientes oxidantes
- produto de alteração de minerais portadores de ferro
- forma os gossans e chapéus de ferro como produto de alteração superficial
- constituinte importante das **lateritas**



- **Goethita**  $\text{FeO}(\text{OH})$



Photo by Dennis Tasa

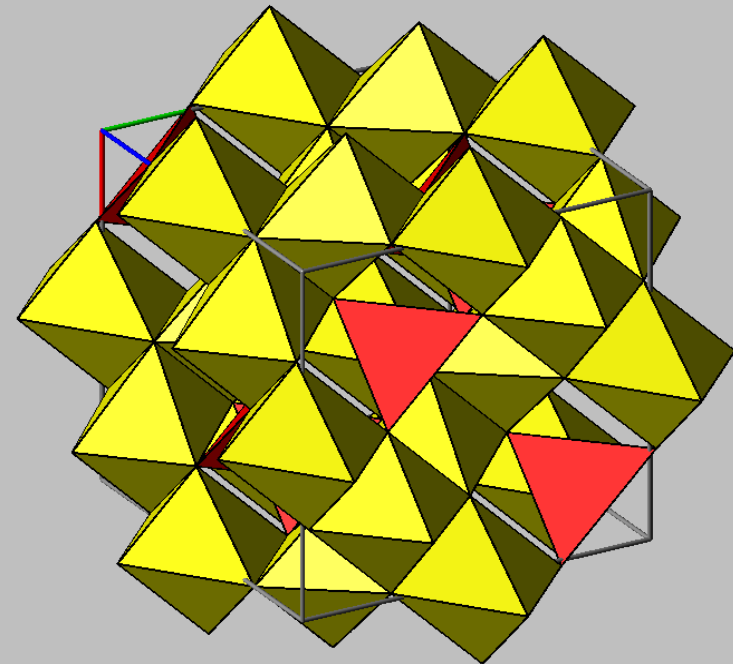
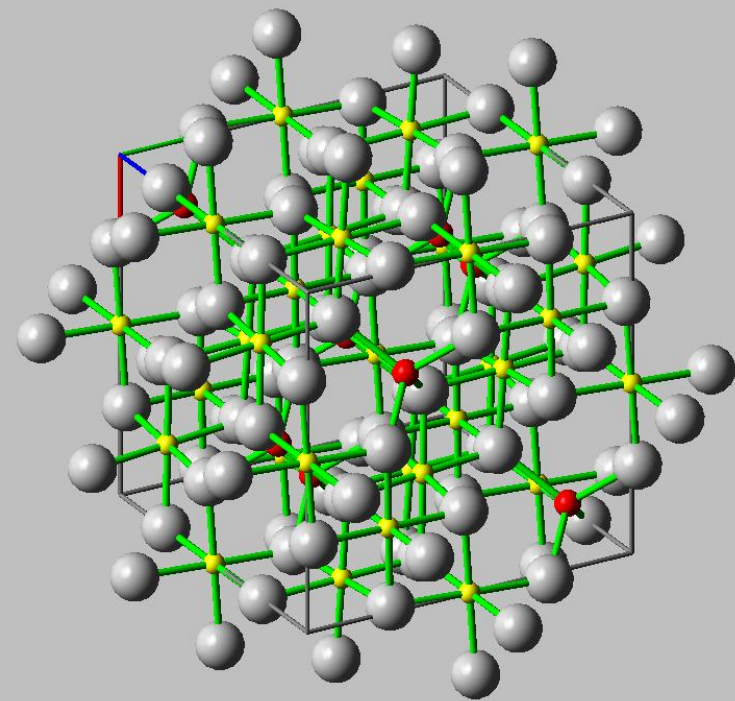


Inclusões de goethita em ametista  
são chamadas no comércio de  
"**cacoxenita**".



## Grupo do Espinélio

- **Espinélio**  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$



## • **Espinélio** $\text{MgAl}_2\text{O}_4$

Espinélio - 21,3 % de  $\text{MgO}$ , 78,7% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Sistema isométrico 4/m 2/m - Classe - Hexaoctaédrica

- hábito geralmente **octaédrico**
- também granular maciço, grosseiro a fino
- Clivagem: **partição octaédrica**
- Dureza: **8,0**
- Densidade relativa: 3,6 - 4,4
- Brilho resinoso a graxo
- Cor variável (vermelho, azul, amarelo, marrom, preto)

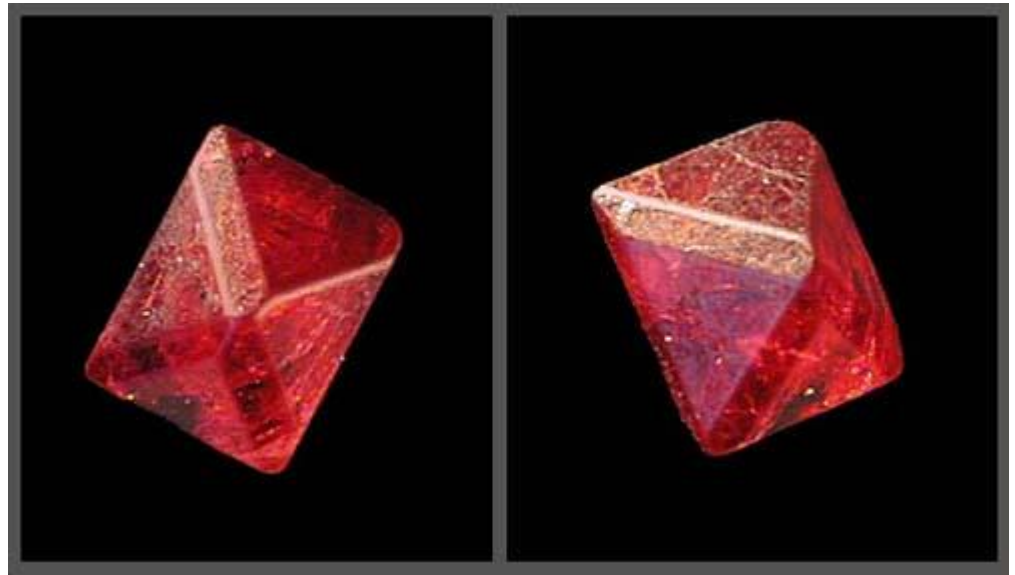
### Ocorrência

- associado aos depósitos de coríndon na Ásia
- Origem magmática, ocorrendo em rochas básicas a ultrabásicas como mineral acessório, e em mármore impuros submetidos a metamorfismo de contato de alta temperatura

Coroa da  
Inglaterra – Rubi  
“Príncipe Negro” é  
um espinélio



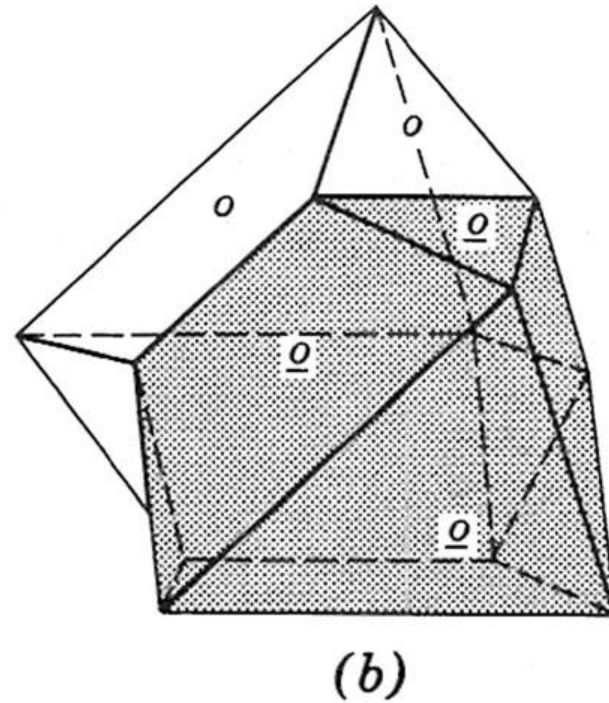
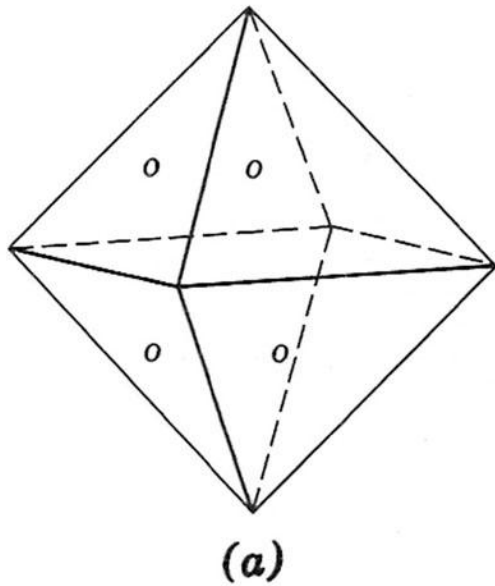
- **Espinélio**  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$



Com hábito característico o espinélio é facilmente reconhecido quando lapidado por ser opticamente **isótropo**

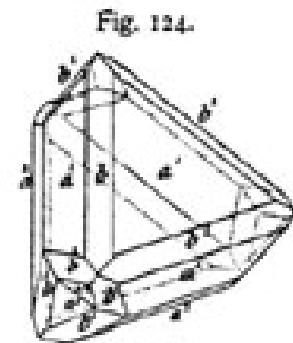


- **Espinélio**  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$

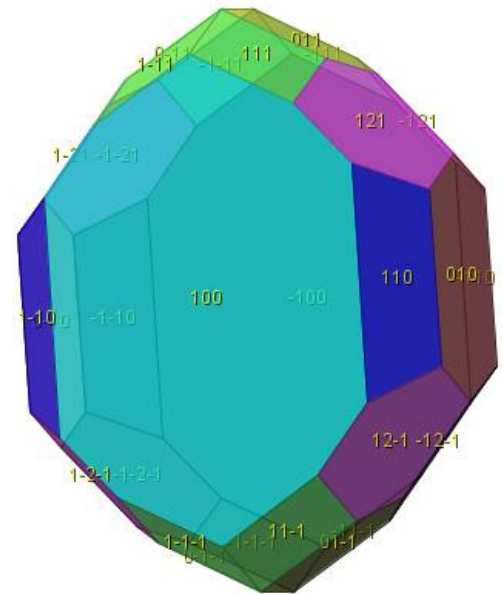


Geminação Lei do Espinélio

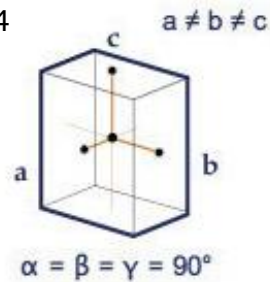
Diamante “Chapéu de Frade”



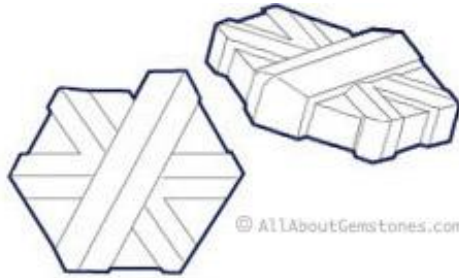
- **Crisoberilo**  $\text{BeAl}_2\text{O}_4$



- **Crisoberilo**  $\text{BeAl}_2\text{O}_4$



Orthorhombic System



Tabular or Lamellar Crystal Habit



Rough Chrysoberyl

Composição - 17,9% de BeO, 80,3% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Cristalografia - Ortorrômbico Classe - Bipiramidal rômbo

Propriedades Ópticas - **Biaxial positivo**

Hábito - Tabular, pseudo-hexagonal

Clivagem - Pouco distinta  $\{011\}$

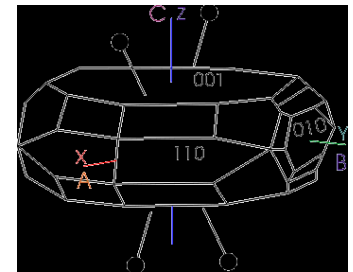
**Dureza - 8,5**

Densidade relativa - 3,5 - 3,8

Fratura - Ausente a conchoidal

Brilho - Vítreo a resinoso

Cor - Vários tons de verde, amarelo, vermelho, marrom



Ocorrência - Encontrado em granitos, pegmatitos e mica xistos, também freqüente em areias de rio.

Formado por processos pneumatolíticos



- **Crisoberilo**  $\text{BeAl}_2\text{O}_4$



Chrysoberyl



As variedades comuns do crisoberilo são chamadas **crisólita e crisberilo mel**. A expressão **olho-de-gato** subentende um crisoberilo com chatoyance

- **Crisoberilo**  $\text{BeAl}_2\text{O}_4$



A variedade gemológica mais importante do crisoberilo é a **alexandrita** que apresenta o efeito de mudança de cor conforme a luz incidente.

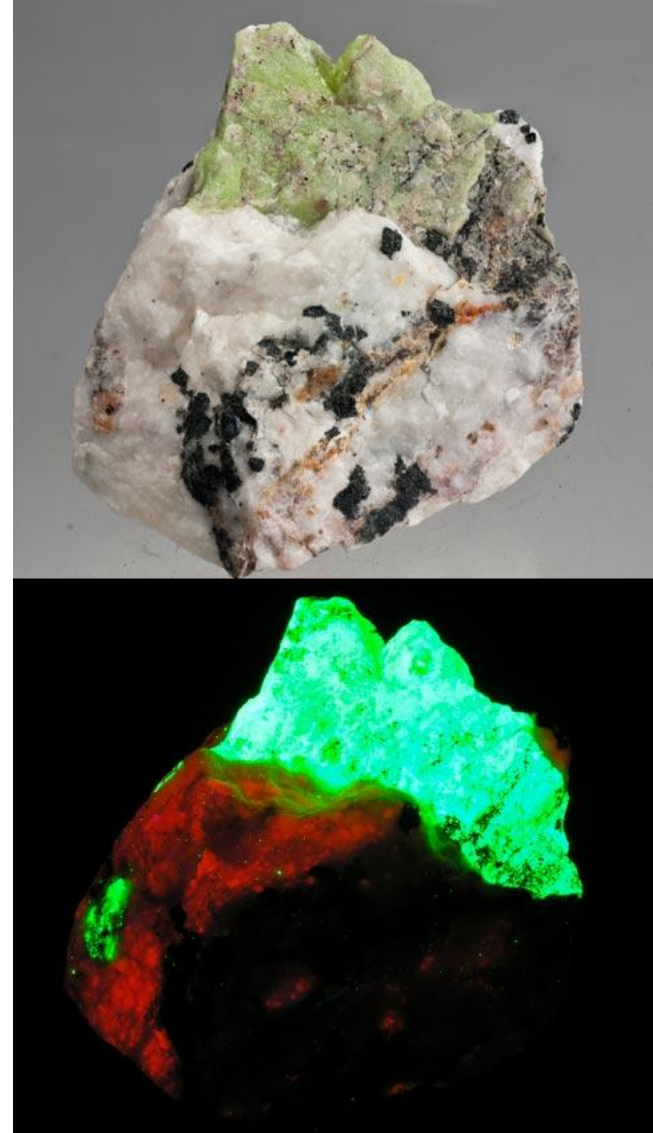


# ÓXIDOS

- **Gemas sintéticas e artificiais**

## Zincita – $\text{ZnO}_2$

- **Fórmula Química** -  $(\text{Zn}, \text{Mn})\text{O}$
- **Composição** - Óxido de manganês e zinco. 8,8% de  $\text{MnO}$ , 92,0% de  $\text{ZnO}$
- **Classe** - Piramidal dihexagonal
- **Hábito** - Maciço, granular, massas foliadas, raramente formando cristais
- **Clivagem** – Prismática
- **Dureza** - 4 - 4,5
- **Densidade relativa** - 5,4 - 5,7
- **Brilho** - Brilho vítreo a adamantino
- **Cor** - Vermelho-escuro a amarelo-amarronado



Zincita natural de Franklin, USA, mostrando intensa fluorescência em luz UV.

- **Artificiais e sintéticos**

Zincita-  $\text{ZnO}_2$



Figure 27. These synthetic zincites (1.35–3.26 ct) were fashioned from material that was an accidental by-product of an industrial kiln process used to produce zinc-based paint in Silesia, Poland. Photo by Maha Tannous.



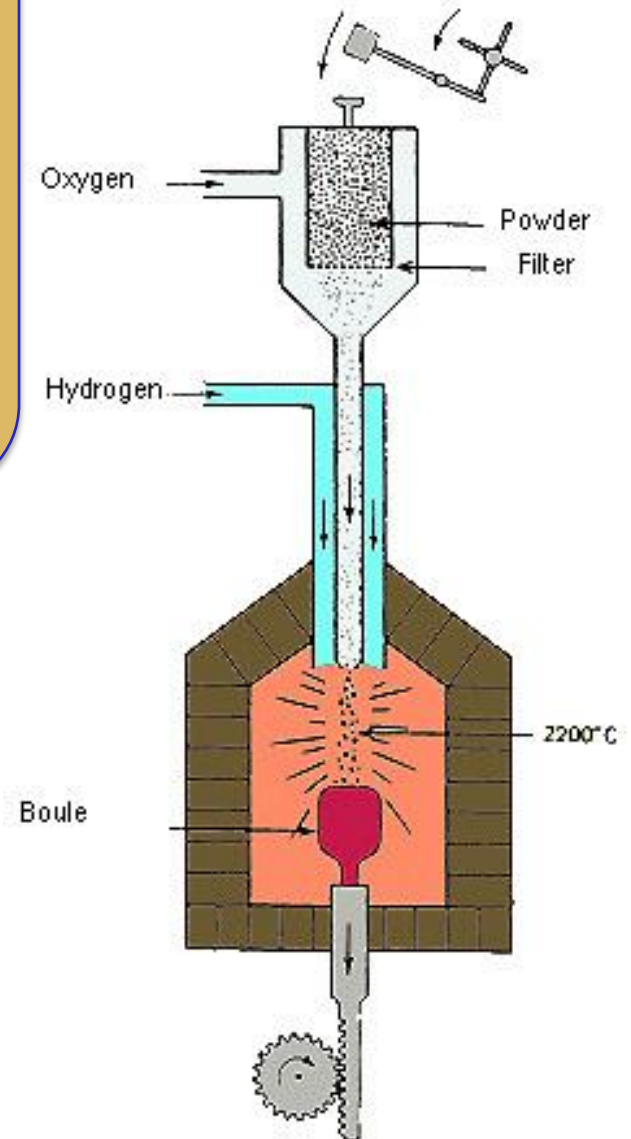
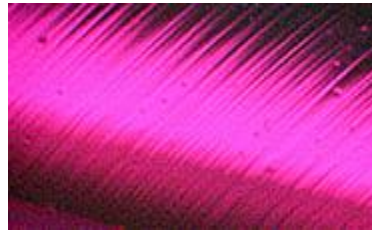
Mineral de alteração em depósitos metamórficos, raramente aproveitado como gema. No entanto seu equivalente **sintético** tem sido produzido com este fim, a partir de subprodutos da fabricação de bases de zinco para tintas.

- **Artificiais e sintéticos**

Coríndon sintético –  $\text{Al}_2\text{O}_3$



Desde 1900 se produz coríndon sintético de qualidade gemológica a partir do processo de **fusão à flama**, descoberto por **Verneuil**. Atualmente também é utilizado o método **Czochralski** na produção industrial



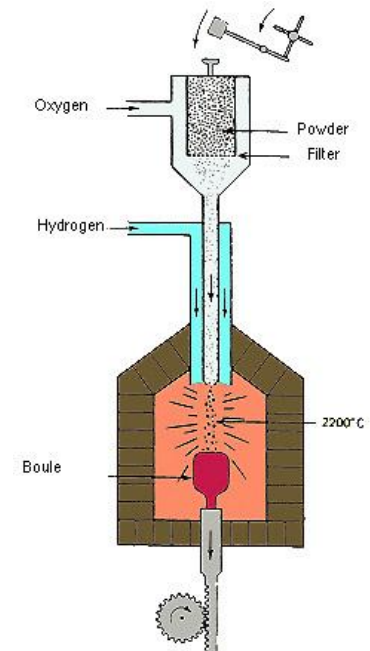
- **Artificiais e sintéticos**

Semelhante ao coríndon os espinélios são fabricados pelos métodos **Verneuil** e **Czochralski**

Espinélio sintético–  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$

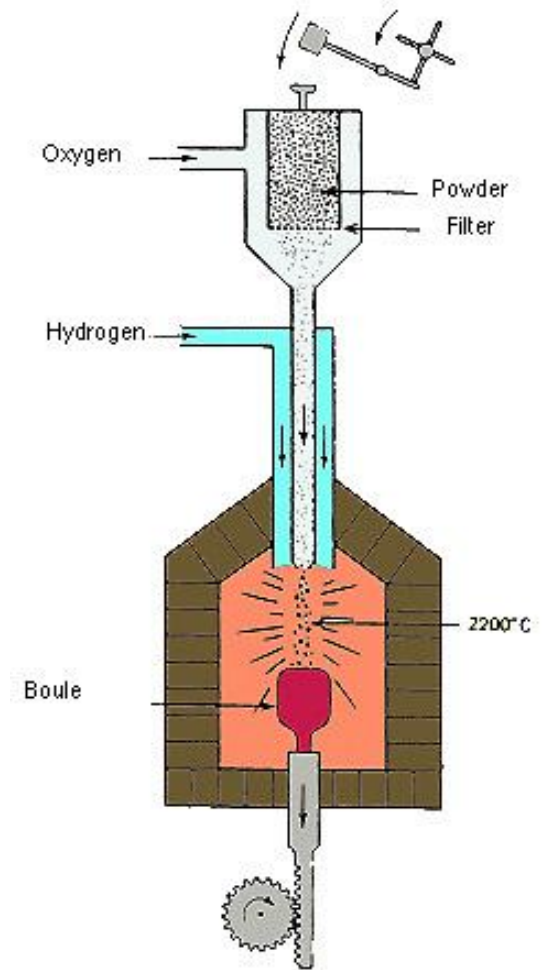
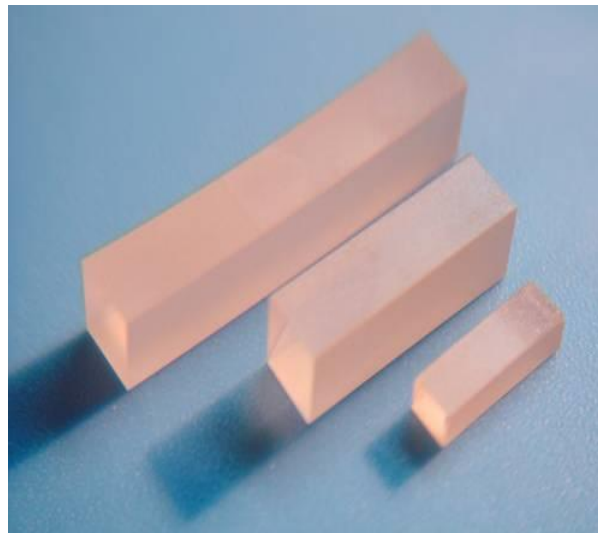


Fig. 2: Faceted and rough flux synthetic spinels. The octahedral crystals have been produced in Russia in the early 90ies. The colour of the blue crystal is due to cobalt. Although not seen this time in the market, blue flux synthetic spinels may also appear again in the trade. © M.S. Krzemnicki, SSEF 2008



- **Artificiais e sintéticos**

- **Rutilo sintético  $\text{TiO}_2$**



Semelhante ao coríndon o rutilo é fabricado pelos métodos Verneuil e Czochralski. Foi criado em 1947 e foi muito usado como **imitação do diamante** pelo alto IR

- **Artificiais e sintéticos**

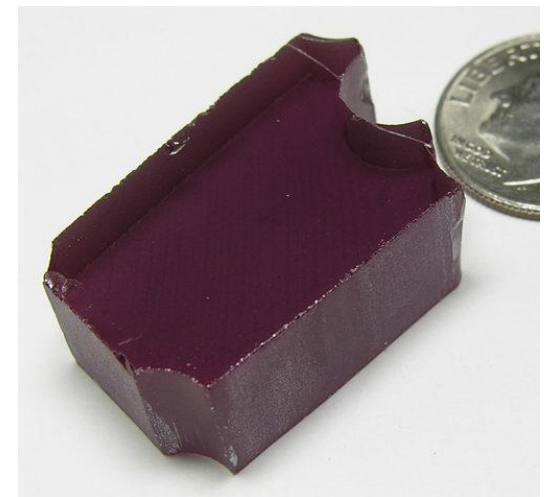
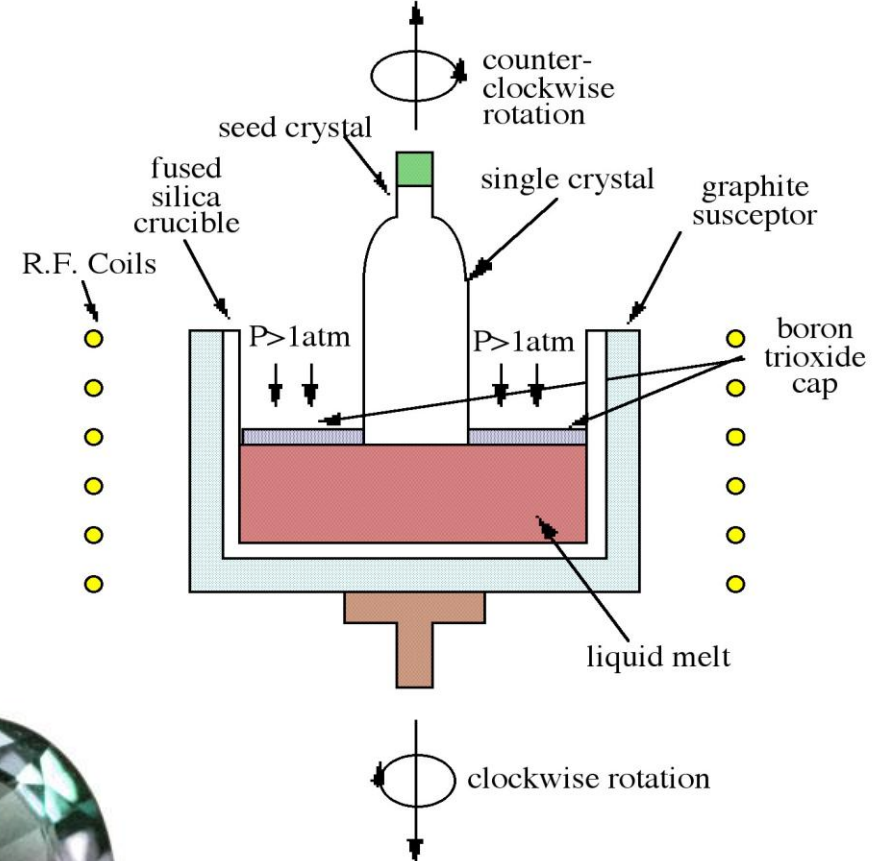
Alexandrita sintética –  $\text{BeAl}_2\text{O}_4$



Under Torch Light



A alexandrita sintética é produzida pelo método **Czochralski**



- **Artificiais e sintéticos**

Zircônia cúbica –  $\text{ZrO}_2$

Criada em 1976, a zircônia cúbica é o **melhor simulante do diamante**, tanto em características físicas como em custo/benefício



MISTYQUE

CUBIC ZIRCONIA GEMS - NORMAL COLOURS



CUBIC ZIRCONIA GEMS - SPECIAL COLOURS



Simulated Gems ( Glass Stone)

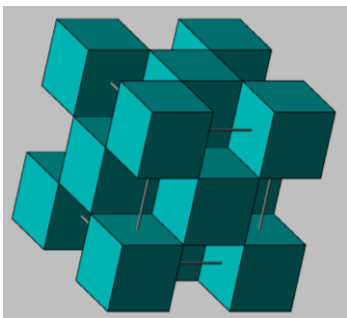
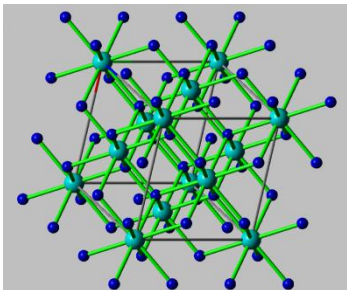


## Zircônia cúbica – $\text{ZrO}_2$

O óxido de zircônio ocorre na natureza como um mineral raro, a **baddeleyíta**, descoberta em 1956 e que se cristaliza no sistema **monoclínico**.

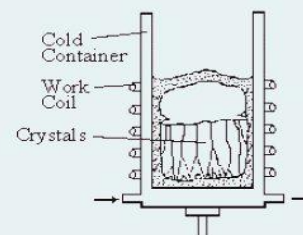
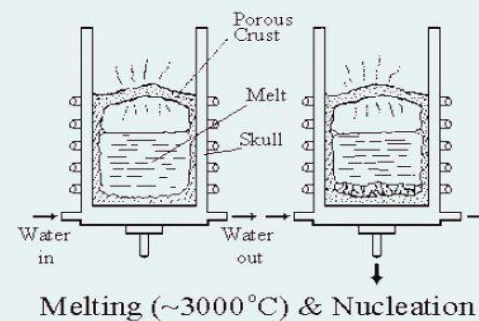
O óxido de zircônio cristalizado no sistema **cúbico** é chamado **ZIRCÔNIA** ou zircônia cúbica ou CZ e existe somente artificialmente.

Baddeleyíta  
 $\text{ZrO}_2$



Método **skull melting** para fabricação de zircônia – RF e temperaturas altíssimas

### Concept of Growth



Growth by Lowering Skull

### Optics

$\text{Y}_2\text{O}_3$  Stabilized Cubic  $\text{ZrO}_2$

### Gem Stones

RE doped YSZ

TR doped YSZ



- **Os óxidos gemológicos**

- Entre o grupo dos óxidos encontram-se algumas das **gemas mais caras** utilizadas em joalheria, como rubi, safiras, crisoberilo e alexandrita.
- Entre as gemas **sintéticas** existe um forte predomínio de óxidos, em função dos processos de fabricação e em função das características químicas das gemas.
- Em **tratamentos** térmicos e por difusão são usados óxidos em pó para otimizar os efeitos sobre as cores.
- Em função de **durezas geralmente altas, transparência dos cristais e freqüente participação de cromóforos na estrutura**, os óxidos são materiais com potencial especial para uso gemológico.

Para saber mais...

- **Dana, J. D.** (1981). Manual de Mineralogia. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 2 vols.
- **Hurlbut Jr. C.S. & Switzer G.S.** 1980. Gemologia. Barcelona, Omega. 243p.
- **Klein C. & Hurlbut Jr. C.S.** 1993. Manual of Mineralogy. 21. ed. New York, John Wiley & Sons. 681p.