

Pesquisas em Geociências

<http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias>

Caracterização da Esmeralda de Pirenópolis (Goiás, Brasil Central) por Espectroscopia no Infravermelho (Ftir)

*Gênova Maria Pulz, Élzio da Silva Barboza, Tânia Mara Martini de Brum,
Adriane Fischer, Pedro Luiz Juchem, Edilson Benvenuto*
Pesquisas em Geociências, 27 (2): 79-85, jan./abr., 2001.

Versão online disponível em:

<http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/article/view/20192>

Publicado por

Instituto de Geociências



Portal de Periódicos UFRGS

UNIVERSIDADE FEDERAL
DO RIO GRANDE DO SUL

Informações Adicionais

Email: pesquisas@ufrgs.br

Políticas: <http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/about/editorialPolicies#openAccessPolicy>

Submissão: <http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/about/submissions#onlineSubmissions>

Diretrizes: <http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/about/submissions#authorGuidelines>

Data de publicação - jan./abr., 2001.

Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil

Caracterização da Esmeralda de Pirenópolis (Goiás, Brasil Central) por Espectroscopia no Infravermelho (Ftir)

GÊNOVA MARIA PULZ¹; ÉLZIO DA SILVA BARBOZA²; TÂNIA MARA MARTINI DE BRUM³; ADRIANE FISCHER²;
PEDRO LUIZ JUCHEM³; EDILSON V. BENVENUTTI⁴

¹ Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Caixa Postal 15001, CEP 91509-900. genova@portoweb.com.br

² Curso de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Caixa Postal 15001, CEP 91509-900.

³ Laboratório de Gemologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Caixa Postal 15001, CEP 91509-900. labogem@if.ufrgs.br

⁴ Laboratório de Sólidos e Superfícies, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, CEP 91509-900. edilson@iq.ufrgs.br

(Recebido em 10/00. Aceito para publicação em 01/01)

Abstract - The infrared spectra of two natural samples of powdered emerald from Pirenópolis (Goiás State, Central Brazil) were measured at room temperature (~20°C). Water molecules occur in two different configurations. Three absorption peaks (3656, 3592 and 1624 cm⁻¹) record the vibrations of the type-II H₂O. The peak absorption at 3691 cm⁻¹ is assigned to type-I H₂O vibrations. In addition, CO₂ (2358 cm⁻¹) and CH₄ (2927-2925 cm⁻¹) molecules were also detected in the FTIR spectra. These data can be applied to distinguish the Pirenópolis gem from the other Brazilian emeralds as well as its synthetic equivalents.

Keywords - esmeralda, espectroscopia no infravermelho, berilo, gema, Pirenópolis.

INTRODUÇÃO

O Brasil destaca-se no cenário gemológico como um importante produtor de esmeralda e água-marinha, as quais são variedades de berilo (Be₃Al₂Si₆O₁₈), distinguidas pela sua cor verde e azul, respectivamente (Anuário Mineral 1996, 1998). O valor comercial das esmeraldas brasileiras no mercado internacional tem motivado inúmeras pesquisas enfocando suas propriedades, aproveitamento comercial e gênese (como exemplificam os trabalhos de Hänni *et al.* 1987; Schwarz 1990; Giuliani *et al.* 1990; Giuliani *et al.* 1997). Contudo, há poucos estudos sobre a composição química destas gemas e, em particular, de sua assinatura na região do infravermelho (4000-400 cm⁻¹). Por outro lado, o emprego da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) vem se tornando mais frequente em vários laboratórios internacionais de gemologia (Gramaccioli 1991), pois sua aplicação requer pouca quantidade de amostra (cerca de 0,1 g), e ao mesmo tempo fornece resultados com alta precisão, rápidos e de baixo custo.

Em particular na caracterização de berilo, as análises FTIR fornecem informações sobre a estrutura deste mineral (Plyusmina 1964), assim como das espécies moleculares (H₂O, OH⁻, CO₂, etc) contidas em seus canalículos (Fig. 1) ou em suas inclusões (Wood & Nassau 1967; Flanigen 1971; Koidara *et al.* 1982; Aines & Rossman 1984, entre outros). Os estiramentos O-H são observados em 3800-3500 cm⁻¹, enquanto as deformações angulares da água aparecem em *ca.* 1640 cm⁻¹. Wood & Nassau (1968) classificaram as moléculas de água em tipos I e II, se o eixo binário destas moléculas for perpendicular ou paralelo, respectivamente, ao eixo senário do berilo. A água tipo-I é reconhecida por uma forte absorção na frequência de 3694 cm⁻¹; enquanto as do tipo-II produzem uma banda com máximo em 3592 cm⁻¹, devido a sua ligação com íons alcalinos alojados nos canalículos dos cristais (Auricchio *et al.* 1994).

Na região do infravermelho, a esmeralda também pode mostrar bandas em 2390, 2350, 2348 e 2307 cm⁻¹, as quais são atribuídas ao CO₂ (Aines & Rossman 1984; Werding & Mirwald 1982). Outra

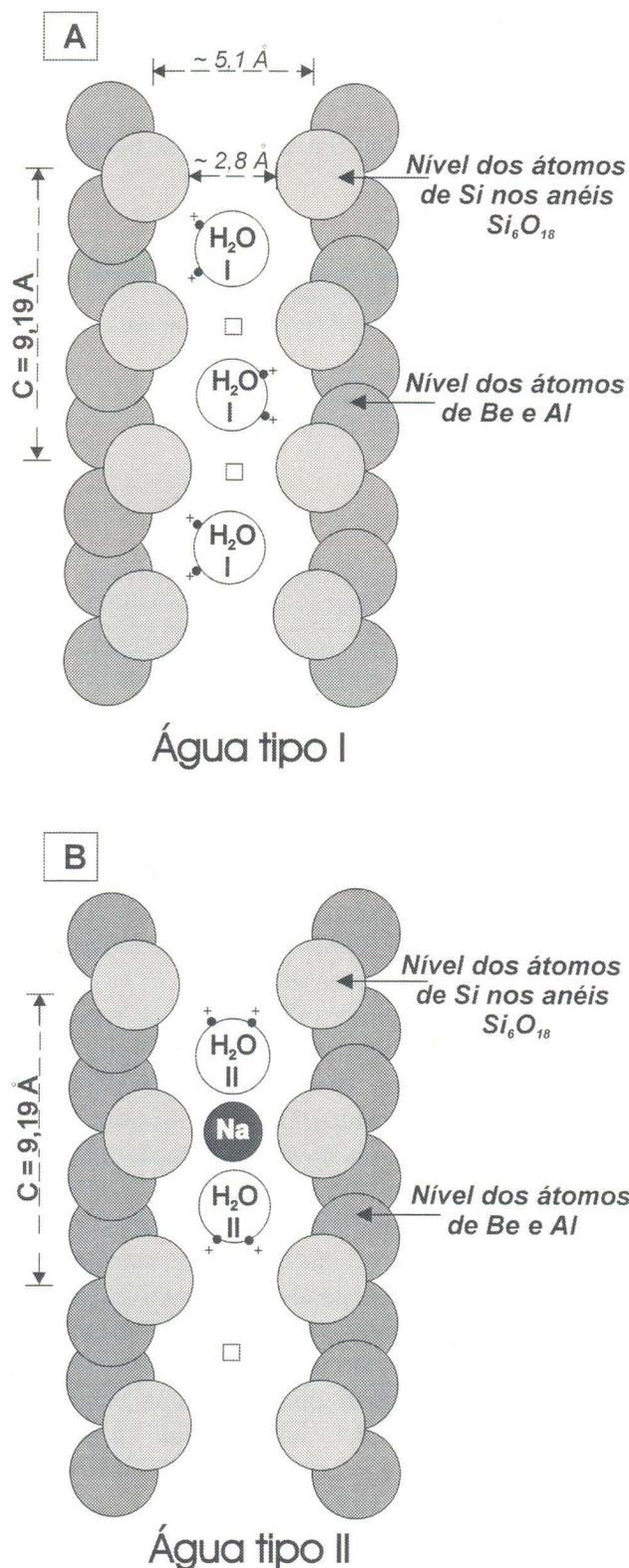


Figura 1 - Configuração dos canais da esmeralda com (A) água do tipo-I e (B) água do tipo-II (modificado de Wood & Nassau 1968 e Aurisicchio *et al.* 1994).

espécie que, por vezes, é detectada neste mineral é o metano, que produz vibrações na região próxima de 2900 cm^{-1} .

Neste trabalho são apresentados os resultados das análises de espectroscopia no infravermelho com transformação de Fourier determinados na esmeralda de Pirenópolis. Estes dados contribuem para a caracterização desta gema, possibilitando o estabelecimento de critérios para distingui-la tanto de seus equivalentes sintéticos, como de esmeraldas naturais provenientes de outras localidades.

GEOLOGIA LOCAL

A ocorrência de esmeraldas aqui estudada situa-se a 18 km a noroeste do município de Pirenópolis (Estado de Goiás) e é esporadicamente explorada, de forma rudimentar, por garimpeiros. Nesta região a esmeralda ocorre disseminada em flogopita xistos (Fig. 2), os quais contêm pequenas quantidades de quartzo, albita, actinolita, turmalina, rutilo, zircão e minerais opacos. Nas demais rochas da área mineralizada aparecem variedades de berilo incolor, amarelo e verde claro.

A camada de flogopita xistos está alojada em metassedimentos proterozóicos do Grupo Araxá. Estas rochas afloram a cerca de 200 metros ao sul do granodiorito-gnaiss Raizama (Fig. 2), o qual está em contato tectônico com quartzo-mica xistos e quartzitos do Grupo Araxá (Araújo & Leonardos 1986). Adjacente ao quartzito micáceo ocorrem lentes de talco xisto, que se alteram para serpentinitos e flogopita xistos.

O contato sul do granodiorito-gnaiss Raizama com as rochas do Grupo Araxá é marcado por pegmatitos e exogreisens contendo zonas ricas em albita, turmalina, zinnwaldita e, em certos locais também aparecem cristais de fluorita e cassiterita (Araújo & Leonardos 1986). A alteração se prolonga para o interior do granodiorito-gnaiss Raizama sob a forma de endogreisens e pegmatitos com cassiterita, quartzo, microclínio e albita (Araújo & Leonardos 1986). Veios de quartzo são freqüentes por todo o halo de alteração.

Determinações ^{40}Ar - ^{39}Ar na flogopita do exogreisen forneceram uma idade de platô de $650 \pm 2 \text{ Ma}$ (Ribeiro-Althoff *et al.* 1996). Dados similares foram obtidos com o emprego do método K-Ar, o qual indicou uma idade de $649 \pm 9 \text{ Ma}$ (Ribeiro-Althoff *et al.* 1996). Por isso, Giuliani *et al.* (1997) relacionaram a formação das esmeraldas na região de Pirenópolis com a Orogênese Brasileira.

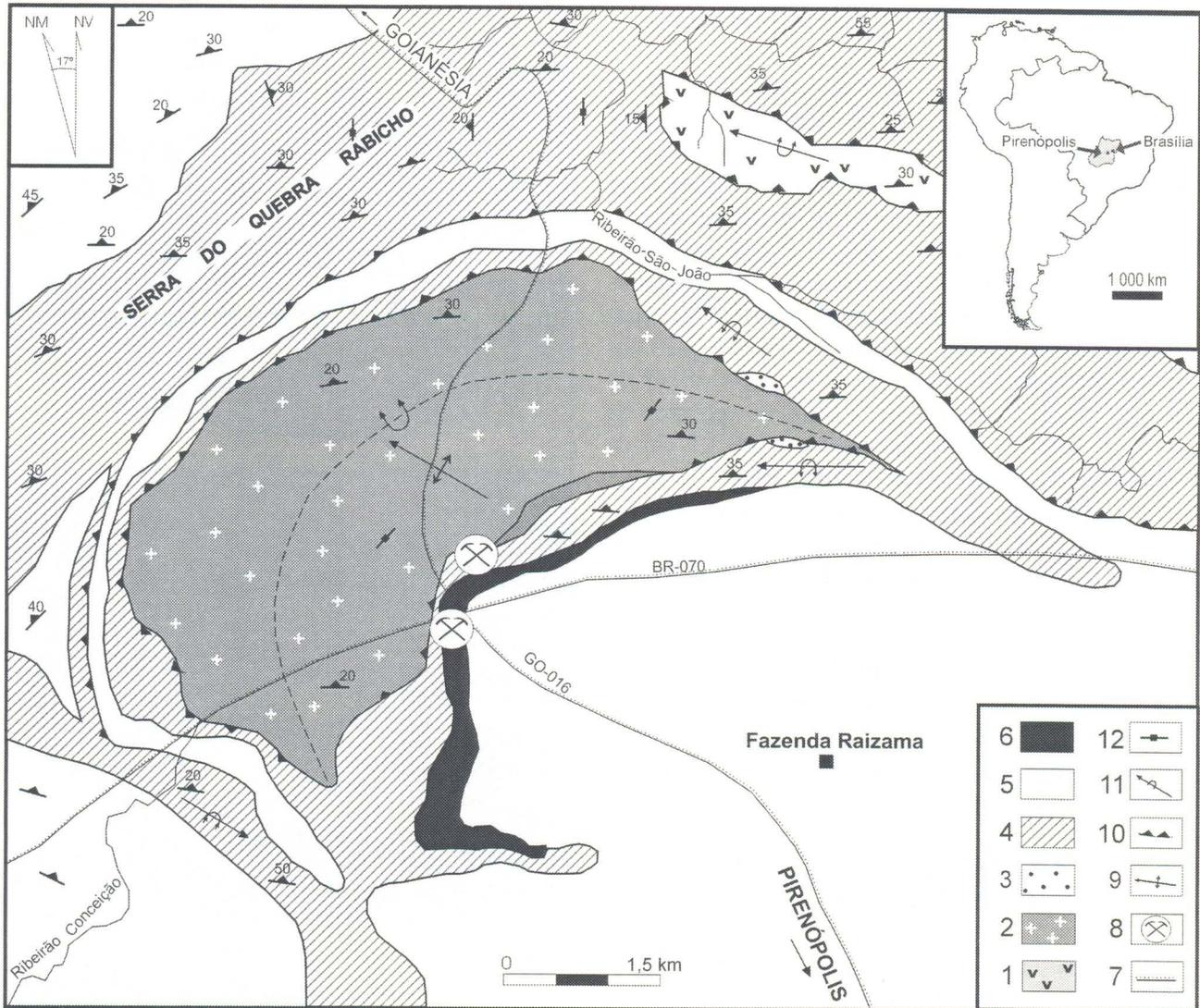


Figura 2 - Mapa geológico da região de Pirenópolis, modificado de Araújo & Leonardos (1986). *Abreviaturas:* 1- Biotita-anfibólio gnaiss. 2- Granodiorito-gnaiss Raizama com veios pegmatíticos e greisens. 3- Conglomerado oligomítico. 4- Quartzito. 5- Granada-muscovita xisto localmente grafitoso. 6- Rochas metaultramáficas, talco xistos, serpentinitos e flogopititos. 7- Estradas. 8- Ocorrência de esmeralda. 9- Anticlinal normal com caimento. 10- Thrust. 11- Antiforme invertida. 12- Juntas verticais.

PROCEDIMENTO ANALÍTICO

As propriedades físicas e ópticas da esmeralda aqui estudada foram investigadas com o auxílio de dicróscópio, polariscópio, refratômetro gemológico de contato Topcon® equipado com luz de sódio e precisão de 0,01. A luminescência dos cristais foi testada com lâmpada ultravioleta de ondas longas (3150-4000 Å) e filtros de absorção (Chelsea e Göttingen). A densidade dos cristais foi determinada em água destilada, a temperatura ambiente, usando balança hidrostática Marte® (modelo A200CT) com precisão de 0,001 g.

As estruturas internas dos cristais foram observadas com microscópio gemológico de imersão Schneider® e complementadas com imagens

backscattering obtidas em microscópio eletrônico de varredura (equipamento Jeol Scan Microscope 5800®) acoplado com EDS (*Energy Dispersive System*). A aceleração de voltagem utilizada em todas as análises foi de 20 kV.

Os dados de espectroscopia no infravermelho com transformação de Fourier (FTIR) foram obtidos em fragmentos de dois cristais de esmeralda sem inclusões sólidas visíveis a olho nu. Estes foram pulverizados e suportados com KBr para confecção de pastilhas. Duas análises foram realizadas com espectrofotômetro Mattson® (modelo Galaxy 3020®) operando sob condições de temperatura ambiente e utilizando 32 varreduras no intervalo de 4000-400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

CARACTERÍSTICAS GEMOLÓGICAS

As propriedades gemológicas de um lote de berilo, incluindo os cristais de esmeralda utilizados nas análises FTIR, foram descritas por Fischer *et al.* (2000a) e estão resumidas na Tabela 1. A maioria dos cristais apresenta boa transparência, entretanto alguns são translúcidos, devido a abundância de inclusões. Os cristais aparecem intercrescidos em agregados paralelos ou como prismas individuais achatados perpendicularmente ao eixo cristalográfico *c* (Fig. 3). Os cristais de berilo analisados nesta pesquisa variam de 3 a 9 mm de comprimento, porém há registros de cristais extraídos de Pirenópolis com até 1,5 cm de comprimento (Araújo & Leonards 1986).

Diversas espécies de inclusões sólidas foram identificadas na esmeralda aqui estudada, incluindo flogopita, actinolita, hematita, pentlandita, prata nativa, turmalina, zircão, cromita e outros minerais do grupo dos espinélios (Fischer *et al.* 2000b). Além destes minerais também foram observadas inclusões fluidas em cavidades tubulares (13 mm de diâmetro) e com forma de cristal negativo (17 mm de diâmetro). No interior de algumas dessas cavidades ocorrem cristais de halita (Fig. 3).

TRABALHOS DE FTIR EM ESMERALDAS BRASILEIRAS

Até o momento, há poucos dados publicados de FTIR em esmeraldas brasileiras, os quais estão registrados nos trabalhos de Schmetzer (1989), Souza (1991), Aurisicchio *et al.* (1994) e Pulz *et al.* (1998). Em conjunto, essas pesquisas determinaram

Tabela 1 - Síntese das propriedades gemológicas dos cristais de berilo de Pirenópolis (modificado de Fischer *et al.* 2000a).

Cor	amarela, amarelo esverdeada, verde amarelada, verde
Densidade	2,69 e 2,82 g/cm ³
Forma	prisma e bipirâmide hexagonal pinacóide basal
Fratura	conchoidal
Índices de refração	No = 1,590 a 1,593 Ne = 1,582 a 1,592
Birrefringência	0,006 a 0,009
Carácter ótico	uniaxial negativo
Filtro de Göttingen	reação avermelhada escura
UVL	fraca, emite luz verde amarelada

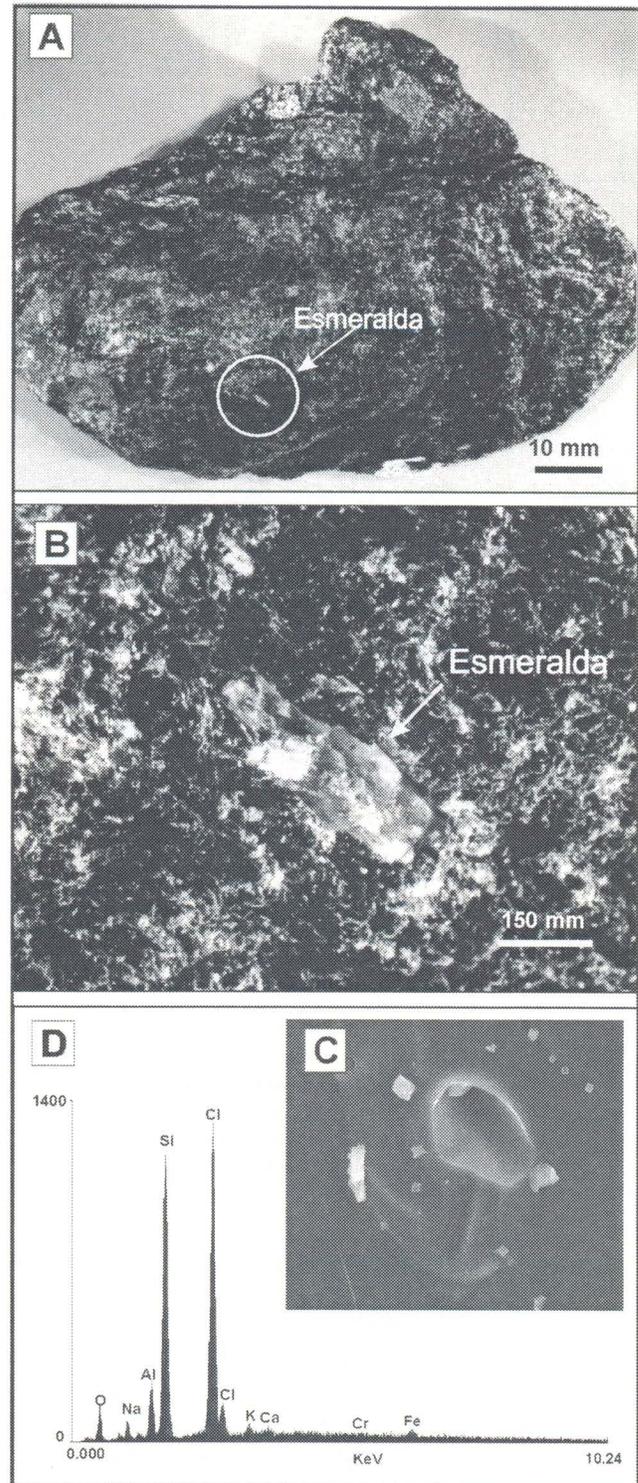


Figura 3 - (A) Amostra de mão de flogopita xisto com esmeralda da área mineralizada de Pirenópolis. (B) Detalhe de (A) destacando o cristal de esmeralda. (C) Imagem *backscattering* da esmeralda de Pirenópolis mostrando uma cavidade de inclusão fluida contendo um cubo de halita. Note a dispersão de cubos de halita em torno da cavidade de inclusão fluida, devido ao vazamento da inclusão durante a preparação do fragmento para a análise. (D) Espectro de EDS do fragmento de esmeralda mostrado em (C).

a assinatura de esmeraldas provenientes de seis localidades brasileiras, apesar das inúmeras existentes no país. Schmetzer (1989) determinou a intensidade das vibrações da água nas frequências 3694 (A), 3592 (B) e 3655 (C) cm^{-1} em algumas esmeraldas do Brasil. Seus resultados mostraram que as gemas de Itabira (MG) e Carnaíba (BA) apresentam água tipo-I e tipo-II, caracterizadas por intensidades $B > A > C$. Nas gemas de Socotó (BA), ambos os tipos de água foram identificados, mas com intensidades $B > A \gg C$. A esmeralda de Tauá (CE) tem vibrações $B > C > A$ indicativas da presença de moléculas de água do tipo-I e do tipo-II neste mineral. Por outro lado, nas esmeraldas de Santa Teresinha de Goiás (GO) e de Salininha (BA) predomina a água do tipo-II com $B > C \gg A$. Na esmeralda de Itabira, além da água (tipos I e II), Souza (1991) identificou as vibrações de CO_2 e CH_4 . Este autor atribuiu a ocorrência destas espécies carbônicas à presença de inclusões fluí-

das no cristal analisado. Aurisicchio *et al.* (1994) identificaram substituições no sítio octaédrico de um cristal de esmeralda de Santa Teresinha de Goiás, através da relação entre o espectro de FTIR e as dimensões da cela unitária deste mineral. Posteriormente, Pulz *et al.* (1998) apresentaram o espectro FTIR de dezoito cristais de esmeralda de Santa Teresinha de Goiás, nos quais foram identificados os picos de água tipo-II e em alguns também apareceram os picos de CO_2 e CH_4 .

ESPECTRO FTIR DA ESMERALDA DE PIRENÓPOLIS

Conforme a classificação de Wood & Nassau (1968), a presença da água do tipo-I nos canaliculos dos cristais de esmeralda produz vibrações moleculares em 3694, 3555 e 1542 cm^{-1} , enquanto a água do tipo-II é registrada por vibrações

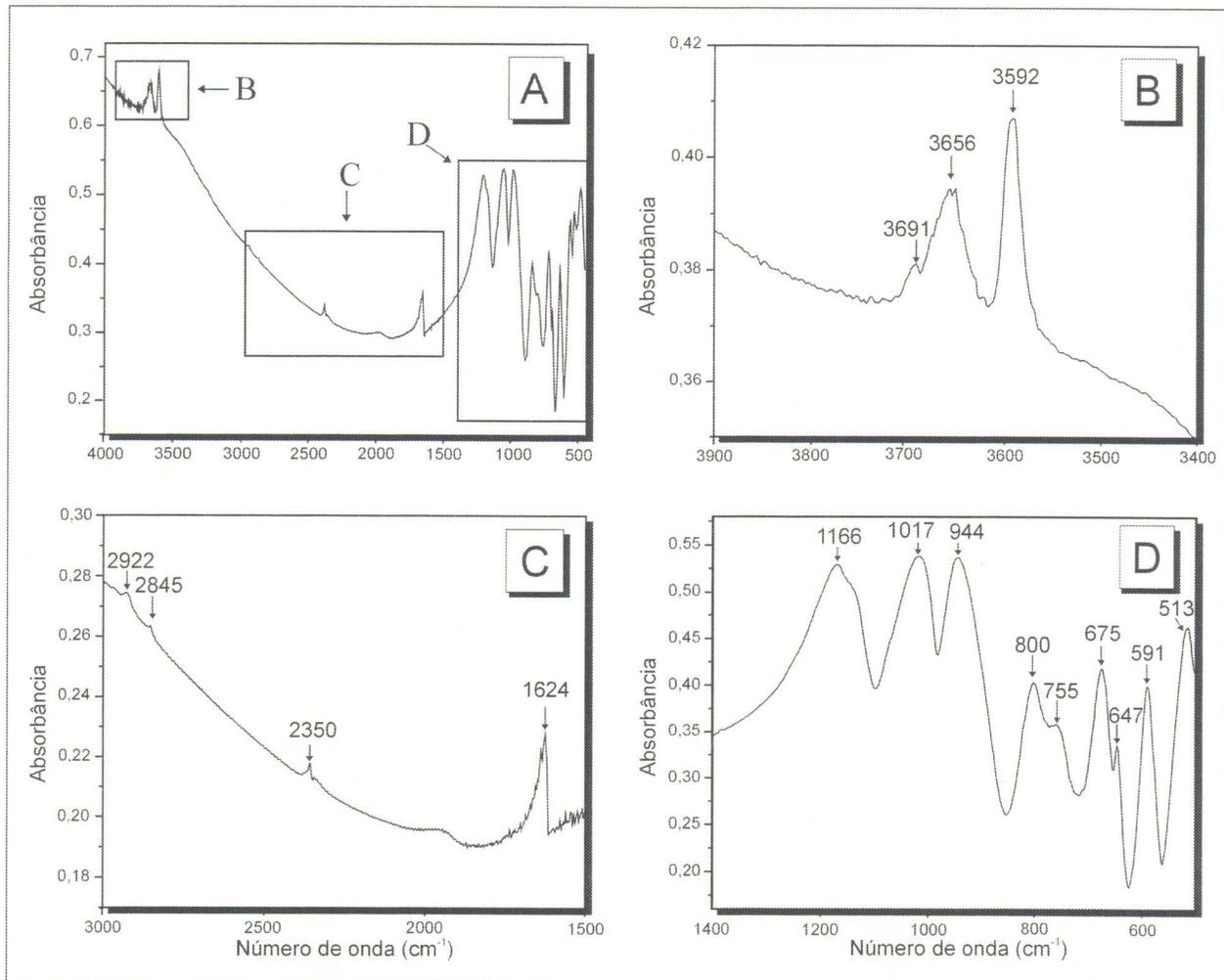


Figura 4 - Resultado das análises FTIR da esmeralda de Pirenópolis. (A) Espectro completo (4000-400 cm^{-1}). (B) Detalhe de (a) destacando os picos das moléculas de água no intervalo 3900-3400 cm^{-1} . (C) Detalhe de (a) mostrando os picos da deformação angular da água, CO_2 e CH_4 . (D) Detalhe de (A) ilustrando as vibrações da estrutura do mineral.

em 3655, 3592 e 1628 cm^{-1} . No espectro FTIR da esmeralda de Pirenópolis são observadas vibrações em 3691, 3656, 3592 e 1624 cm^{-1} (Fig. 4), as quais indicam tanto a presença da água tipo-I como do tipo-II nos canalículos deste mineral.

No mesmo espectro foi detectado um pico de CO_2 em 2358 cm^{-1} . No intervalo de 2927 a 2925 cm^{-1} foram identificados os estiramentos C-H de hidrocarboneto (Fig. 4), provavelmente metano.

Na faixa de 1200 a 500 cm^{-1} foram registradas as vibrações da estrutura da gema estudada (Fig. 4). Os tetraedros de SiO_4^{4-} produziram uma banda em 798-800 cm^{-1} e um pico em 1166 cm^{-1} , os quais são comuns nos berilos (Plyusmina 1964). No mesmo espectro também aparece uma banda de absorção em 1200 cm^{-1} que pode ser atribuída a estiramentos Si-O-Si (Gervais & Piriou 1972; Adams & Gardner 1974; Hofmeister *et al.* 1987), como também à vibração dos tetraedros de BeO_4 (Plyusmina 1964). Em 1018 cm^{-1} há um pico que, segundo Plyusmina (1964), e Aurisicchio *et al.* (1994), correspondem às ligações Si-O-Be.

As bandas que aparecem centradas em 675 e 752 cm^{-1} (Fig. 4) podem ser atribuídas as ligações Be-O (Hofmeister *et al.* 1987; Manier-Glavinaz *et al.* 1989). Nos espectros das amostras analisadas também foram identificados picos nas frequências de 647, 591 e 513 cm^{-1} . Estas absorções são comuns nos berilos, conforme demonstram os experimentos de Hofmeister *et al.* (1987) e Manier-Glavinaz *et al.* (1989). Contudo, estas são absorções de baixa frequência nas quais ocorre a superposição das vibrações de várias espécies, dificultando a sua distinção. Por exemplo, na região de 513 cm^{-1} tanto as vibrações de Al-O como as do K-Br (utilizado na confecção das pastilhas) se superpõem, impossibilitando sua distinção. Além disso, nestes domínios de frequências baixas, podem ser detectadas as vibrações da rede cristalina, denominadas de fônons, as quais não podem ser distinguidas das ligações localizadas.

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

O pico em 3592 cm^{-1} que aparece no espectro da esmeralda de Pirenópolis indica a presença de água tipo-II nos canalículos deste mineral. Esta é uma característica típica de esmeraldas naturais que contêm álcalis (Schmetzer 1989) associados à moléculas de água em seus canalículos (Fig.1). Além disso, permite distingui-la de seus equivalentes sintéticos produzidos de soluções hidrotermais com ou sem álcalis, pois estes contêm apenas água tipo-I

(Wood & Nassau 1967; Flanigen *et al.* 1967; Kodaira *et al.* 1982).

As análises FTIR da esmeralda aqui estudada mostram a associação de picos em 3591 e 3656 cm^{-1} no mesmo espectro (Fig. 4). Esta é uma característica típica dos cristais naturais de berilo que contêm íons alcalinos alojados em seus canalículos (Wickersheim & Buchanan 1959; Flanigen *et al.* 1967; Wood & Nassau 1968; Kodaira *et al.* 1982; Aines & Rossman, 1984). Contudo, na esmeralda de Pirenópolis, a intensidade destas absorções pode ter sido ampliada, devido a combinação das vibrações dos íons alojados em seus canalículos com a das inclusões de halita.

Comparando os espectros FTIR obtidos neste estudo com aqueles publicados sobre esmeraldas de outras localidades brasileiras, verifica-se que:

- 1- a presença de vibrações da água tipo-I em 3691 e 3656 cm^{-1} distinguem a esmeralda de Pirenópolis daquelas extraídas em Santa Teresinha de Goiás e Salininha;
- 2- a esmeralda de Pirenópolis, assim como aquelas de Itabira, Carnaíba, Socotó e Tauá mostram em seus espectros FTIR tanto as vibrações das moléculas de água tipo-I como do tipo-II.
- 3- na faixa de 2500 a 2900 cm^{-1} , os espectros das gemas de Pirenópolis, Itabira e Santa Teresinha apresentam picos das moléculas carbônicas.

Do exposto conclui-se que o espectro de FTIR da esmeralda de Pirenópolis fornece critérios para distingui-la de seus equivalentes sintéticos. Assim, o espectro FTIR auxilia na certificação da qualidade de produto *natural* à gema de Pirenópolis. Além disso, possibilita o estabelecimento de parâmetros quanto a sua similitude com outras esmeraldas brasileiras.

Agradecimentos - Os autores externam sua gratidão ao Prof. Dr. Manfredo Winge pela assistência nos trabalhos de campo. As análises de espectroscopia de infravermelho e imagens de MEV desta pesquisa foram financiadas pelo Projeto Pronex (FAURGS-FINEP 76971006-00).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adams, D. M. & Gardner, I. R. 1974. Single-crystal vibrational spectra of beryl and diopside. **Journal Chemistry Society, Dalton Transactions**, Part 2, Inorg. Chem., 1502-1505.
- Aines, R. D. & Rossman, G.R. 1984. The high temperature behavior of water and carbon dioxide in cordierite and beryl. **American Mineralogist**, **69**: 319-327.
- Anuário Mineral. 1996. <http://www.dnpm.gov.br/economia> (Em 10.06.2000)
- Anuário Mineral. 1998. Ministério de Minas e Metalurgia. Departamento Nacional de Produção Mineral. Brasília. Ano XXVII. v. 27. 404p.

- Auricchio, C.; Grubessi, O. & Zecchini, P. 1994. Infrared spectroscopy and crystal chemistry of the beryl group. **Canadian Mineralogist**, **32**: 55-68.
- Araújo, J. O. & Leonardos, O. H. 1986. A esmeralda do município de Pirenópolis, Goiás: Um exemplo de greisenização de talco xistos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, **34**, **Anais...**, Goiânia, Goiás, Brasil, v. 4, p. 1835-1845.
- Fischer, A.; Brum, T. M. M.; Juchem, P. L.; Pulz, G. M. & Barboza, E. S. 2000a. Caracterização mineralógica dos berilos de Pirenópolis (Estado de Goiás). In: REUNIÃO ANUAL DA SPBC, **52^a**, **Anais...**, Brasília, Distrito Federal, Brasil. Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência. CD-ROM.
- Fischer, A.; Brum, T. M. M.; Pulz, G. M.; Juchem, P. L. & Barboza, E. S. 2000b. Caracterização gemológica das inclusões na esmeralda de Pirenópolis (Estado de Goiás, Brasil central). In: Schalamuk, I.; Brodtkorb, M.; Etcheverry, R. (eds.). In: CONGRESO DE MINERALOGIA Y METALOGENIA, **5**, Universidad Nacional de La Plata. La Plata, Argentina. Publicación 6: 137-142.
- Flanigen, E. 1971. Hydrothermal process for growing crystals having the structure of beryl in an alkaline halide medium. **United States Patent**, **3**: 567, 642.
- Flanigen, E. M.; Breck, D. W.; Mumbach, N. R. & Taylor, A. M. 1967. Characteristics of synthetic emeralds. **American Mineralogist**, **52**: 744-772.
- Gervais, F. & Piriou, B. 1972. Étude des spectres de réflexion infrarouge du béryl dans la région 280-1400 cm⁻¹. **Comptes Rendus de L'Académie des Sciences de Paris**, **B274**: 252-255.
- Giuliani, G.; Silva, L. J. H. D. & Couto, P. 1990. Origin of emerald deposits of Brazil. **Mineralium Deposita**, **25**: 57-64.
- Giuliani, G.; Cheilietz, A.; Zimmermann, J. L.; Ribeiro-Althoff, A. M.; France-Lanord, C. & Féraud, G. 1997. Les gisements d'émeraude du Brésil: genèse et typologie. **Chronique de la Recherche Minière**, **526**: 17-61.
- Gramaccioli, C. M. 1991. Application of mineralogical techniques to gemmology. **European Journal of Mineralogy**, **3**: 703-706.
- Hänni, H. A.; Schwarz, D.; Fischer, M. 1987. The emeralds of Belmont Mine, Minas Gerais, Brazil. **Journal of Gemmology**, **20** (7/8): 446-456.
- Hofmeister, A. M.; Hoering, T. C. & Virgo, D. 1987. Vibrational spectroscopy of beryllium aluminosilicates: heat capacity calculation from band assignments. **Physics and Chemistry of Minerals**, **14**: 205-224.
- Koidara, K.; Iwase, Y.; Tsunashima, A. & Matsushita, T. 1982. High pressure hydrothermal synthesis of beryl crystals. **Journal of Crystal Growth**, **60**: 172-174.
- Manier-Glavinaz, V.; Couty, R. & Lagache, M. 1989. The removal of alkalis from beryl: structural adjustments. **Canadian Mineralogist**, **27**: 663-671.
- Pluysmina, I. I. 1964. Infrared absorption spectra of beryls. **Geochemistry**, **1964**: 13-21.
- Pulz, G. M.; D'el Rey Silva, L. J. H.; Barros Neto, L. S.; Brum, T. M. M.; Juchem, P. L.; Santos, C. A.; Pereira, V. P. & Silva, J. J. 1998. The chemical signature of emeralds from the Campos Verdes-Santa Terezinha Mining District, Goiás, Brazil. **Journal of Gemmology**, **26** (4): 252-261.
- Ribeiro-Althoff, A. M.; Cheilietz, A.; Giuliani, G.; Féraud, G.; Zimmermann, J. L.; Barbosa-Camacho, G. & Robert, P. 1996. Datações K-Ar e ⁴⁰Ar/³⁹Ar de mineralizações de esmeralda do Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, **39**, **Anais...**, Sociedade Brasileira de Geologia, Núcleo Bahia-Sergipe, v. 7, p. 324-328.
- Schmetzer, K. 1989. Types of water in natural and synthetic emerald. **Neus Jahrbuch Fur Mineralogie-Monatshefte**, **1**: 15-26.
- Schwarz, D. 1990. Die chemischen Eigenschaften der smaragde I. Brasilien. **Zeitschrift der Deutschen Gemmologischeschen Gesellschaft**, **39**(4): 233-272.
- Souza, J. L. 1991. A jazida de esmeralda de Itabira, Minas Gerais. In: Schobbenhaus, C.; Queiroz, E. T. & Coelho, C. E. S. (eds). **Principais Depósitos Minerais do Brasil - Gemas e rochas ornamentais**. p. 223-243. (Principais Depósitos Minerais do Brasil, n. 4).
- Werding, G. & Mirwald, P. W. 1982. Infrarotspektren CO₂-haltiger Mg-Cordierite. **Abstracts Bunsentagung Ulm und Neu-Ulm**, C25.
- Wickersheim, K. A. & Buchanan, R. A. 1959. The near infrared spectrum of beryl. **American Mineralogist**, **44**: 440-445.
- Wood, D. L. & Nassau, K. 1967. The infrared spectra of foreign molecules in beryl. **The Journal of Chemical Physics**, **47**: 2220-2228.
- Wood, D. L. & Nassau, K. 1968. The characterization of beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy. **American Mineralogist**, **53**: 777-800.