

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

ÁGATAS DO RIO GRANDE DO SUL: CONTRIBUIÇÃO À MINERALOGIA,  
CRISTALOQUÍMICA E ÀS VARIEDADES ENCONTRADAS.

Ivan Pereira Marques

Orientador: Prof. Dr. Rainer Aloys Schultz-Güttler

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA  
(TF-2012/25)

SÃO PAULO  
2012

---

Ivan Pereira Marques

De acordo:

---

Prof. Dr. Rainer Aloys Schultz-Güttler

“Deus quer, o homem sonha, a obra nasce.”

Fernando Pessoa

Dedico esse trabalho a todos que foram professores meus ao longo da minha vida.

## **Agradecimentos**

Agradeço primeiramente a minha família, a qual sempre me apoiou, em especial meus pais Paulo Medina Marques e Ana Maria Monteiro Pereira que me sustentam e aos meus irmãos Luísa Pereira Marques e Tiago Pereira Marques que me aguentam.

Aos meus colegas e amigos da Turma 51, em especial aqueles que frequentam rotineiramente o banco do saguão.

Aos funcionários do Instituto de Geociências, em especial Flávio Machado de Souza Carvalho, do Laboratório de Difração de Raios X e Paulo Augusto Morgato, Renato Carvalho e Luiz Cláudio Nogueira, da Seção de Laminação.

Ao geólogo Cyro T. Enokihara, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, pelo auxílio com a irradiação de amostras e a espectroscopia no infravermelho.

Aos docentes do Instituto de Geociências, especialmente meu orientador, Prof. Dr. Rainer Aloys Schultz-Güttler, por me auxiliar profundamente na realização desse projeto e dar a oportunidade de aprofundar meus conhecimentos sobre geologia, gemologia e mineralogia. Posso dizer que, parafraseando Sir Isaac Newton, se eu enxerguei mais longe é porque estava sobre o ombro de um “gigante” da gemologia.

## Índice

1. Resumo .....	1
2. Abstract.....	1
3. Introdução.....	2
4. Metas e Objetivos .....	3
5. Trabalhos Prévios .....	3
5.1. A ágata e seu contexto no estado do Rio Grande do Sul .....	3
5.2. Nomenclatura das variedades de ágatas.....	4
5.2.1. Bandamento concêntrico .....	4
5.2.2. Bandamento horizontal.....	10
5.2.3. Outras variedades de calcedônia.....	12
5.2.4. Material de substituição .....	13
5.3. Gênese da ágata e formação de suas texturas .....	14
5.4. Mineralogia, cristalografia e cristaloquímica das ágatas .....	15
5.5. Cores e tratamentos em ágata .....	17
5.6. Estudo de corantes naturais e outros métodos analíticos auxiliares .....	18
6. Materiais e Métodos.....	19
6.1. Tratamento de amostras .....	19
6.1.1. Irradiação por raios gama .....	19
6.1.2. Tratamento térmico.....	20
6.2. Métodos analíticos .....	21
6.2.1. Difração de raios X .....	21
6.2.2. Espectroscopia no visível .....	22
6.2.3. Espectroscopia no infravermelho.....	23
6.2.4. Análise de lâminas delgadas .....	24
6.2.5. Análise de placas polidas .....	24
7. Resultados Obtidos.....	25
7.1. Irradiação por raios gama.....	25
7.2. Tratamento térmico .....	28
7.3. Difração de raios X.....	30
7.4. Espectroscopia no visível .....	32
7.5. Espectroscopia no infravermelho.....	36
7.6. Análise de lâminas delgadas .....	37
7.7. Análise de placas polidas .....	41
8. Interpretação e Discussão dos Resultados .....	51
8.1. Irradiação por raios gama.....	51
8.2. Tratamento térmico .....	52
8.3. Difração de raios X.....	52
8.4. Espectroscopia no visível .....	53
8.5. Espectroscopia no infravermelho.....	53
8.6. Análise de lâminas delgadas .....	54
8.7. Análise de placas polidas .....	55
9. Conclusões .....	56
10. Referências Bibliográficas.....	57

## Índice de Figuras

Figura 1 - Ágata tipo "Umbu", mostrando sua variação de cores, entre branco e cinza escuro. O centro da ágata é colorido por óxidos e apresenta quartzo macrocristalino. A imagem tem cerca de 10 cm de comprimento.....	2
Figura 2 - Ágata chama, segundo a nomenclatura européia (amostra com cerca de 7 cm no eixo maior).....	5
Figura 3 - Ágata dendrítica. A estrutura dendrítica possui cerca de 5 mm. ....	5
Figura 4 - Ágata stalactite, observada com luz transmitida para realçar esse detalhe. É possível observar no corte da stalactite a estrutura em forma de "tubo" (amostra com cerca de 5 cm de diâmetro).....	6
Figura 5 - Ágata fortificação (amostra com cerca de 8 cm no eixo maior).....	6
Figura 6 - Ágata olho (amostra com 5 cm de diâmetro). ....	7
Figura 7 - Ágata íris (amostra com cerca de 5 cm de diâmetro).....	7
Figura 8 - Ágata musgo (amostra com cerca de 7 cm de diâmetro). ....	8
Figura 9 - Ágata pluma, com cerca de 3 cm de diâmetro. ....	9
Figura 10 - Ágata sagenítica (amostra com cerca de 5 cm de diâmetro).....	9
Figura 11 - Detalhe de tubos (os tubos têm cerca de 2 mm de diâmetro). ....	10
Figura 12 - Ágata com bandamento "tipo Uruguai" (ou Ônix) em seu centro (amostra com cerca de 8 cm de diâmetro). ....	10
Figura 13 - Ônix ondulado (amostra com cerca de 7 cm de diâmetro). ....	11
Figura 14 - Ágata Paisagem. A imagem representa uma área com cerca de 2 cm de comprimento.....	11
Figura 15 - Ônix plintóide (amostra com cerca de 8 cm de diâmetro). ....	12
Figura 16 - Equipamento utilizado para a espectroscopia no visível. ....	22
Figura 17 - Detalhe do Espectrômetro. ....	22
Figura 18 - Equipamento utilizado para a espectroscopia no infravermelho.....	23
Figura 19 - Amostras antes da irradiação por raios gama. O comprimento da imagem é de cerca de 30 cm. ....	26
Figura 20 - Amostras após a irradiação por raios gama. O comprimento da imagem é de cerca de 30 cm. ....	26
Figura 21 - Amostra dividida, com metade irradiada com 11 kGy (cinza, a direita) ao lado de natural (branca, a esquerda). O conjunto apresenta cerca de 20 cm de comprimento.....	27
Figura 22 - Opalas irradiadas, as amostras possuem cerca de 5 a 7 cm de diâmetro.....	27
Figura 23 - Gráfico relacionando a dose de radiação em kGy e sua tonalidade de cinza final (de 0 a 100%, com 0% representando branco e 100% preto). ....	28
Figura 24 - Amostra de calcedônia cinza com ametista, em estado natural (na esquerda), ao lado de uma amostra tratada termicamente (cerca de 400°C). As amostras têm cerca de 10 cm de comprimento. ....	29
Figura 25 - Ágata seccionada, com a metade branca da esquerda tratada termicamente (cerca de 300°C) ao lado da metade natural. A placa possui cerca de 10 cm de diâmetro. .	29
Figura 26 - Amostra tratada a baixas temperaturas, cerca de 170°C (bordas), com naturais no centro. O conjunto possui cerca de 20 cm de comprimento. ....	29

Figura 27 - Difratograma do material de alteração encontrado no interior de uma placa de ágata, próximo a sua borda. ....	30
Figura 28 - Difratograma do material de alteração encontrado em amígdalas das rochas portadoras de geodos de ágata. ....	30
Figura 29 - Difratograma de amostra de ágata.....	31
Figura 30 - Difratograma de amostra de ágata.....	31
Figura 31 - Espectro de absorbância de ágatas vermelhas naturais (curvas com picos menores, entre 520 e 550 nm) e tingidas (curvas com picos maiores, ao redor de 570 nm).32	32
Figura 32 - Espectro de absorbância de ágatas amarelas naturais.....	33
Figura 33 - Espectro de absorbância de ágatas azuis tingidas. ....	33
Figura 34 - Espectros de absorbância de ágatas tingidas de roxo. ....	34
Figura 35 - Espectro de absorbância de ágata verde natural (mais de um ponto na amostra). ....	35
Figura 36 - Espectro de absorbância de ágatas verdes tingidas. ....	35
Figura 37 - Espectro de absorbância de duas ágatas verdes, com tingimento localizados em alguns pontos específicos.....	35
Figura 38 - Espectros de infravermelho da lâmina delgada Nº 3 indicando o pico da água molecular (3400 cm <sup>-1</sup> ) na calcedônia. A imagem da Lâmina Nº3, com pontos referentes as análises tem cerca de 6 cm de comprimento. Os picos entre 2800 e 2900 cm <sup>-1</sup> são produzidos pelo bálsamo do Canadá.....	36
Figura 39 - Espectros de infravermelho da lâmina delgada Nº 4 indicando o pico da água molecular (3400 cm <sup>-1</sup> ) na calcedônia e no quartzo. A imagem da Lâmina Nº3, com pontos referentes as análises tem cerca de 4 cm de comprimento. Os picos entre 2800 e 2900 cm <sup>-1</sup> são produzidos pelo bálsamo do Canadá. ....	37
Figura 40 – Lâmina delgada observada no polariscópio com fibras de calcedônia intercaladas por quartzo. A lâmina possui cerca de 6 cm de comprimento. ....	37
Figura 41 - Fotomicrografia do bandamento Uruguai, onde é possível notar o crescimento com esferulítico em algumas das bandas. O comprimento da imagem é cerca de 8 mm. ...	38
Figura 42 - Lâmina delgada de ágata observada no polariscópio com fibras crescendo a partir do bandamento tipo Uruguai. A lâmina possui cerca de 6 cm de comprimento.....	38
Figura 43 - Lâmina delgada observada no polariscópio de amostra com bandamento tipo Uruguai, com intercalações de quartzo macrocristalino e calcedônia com opala. A lâmina apresenta cerca de 6 cm de comprimento. ....	38
Figura 44 - Lâmina delgada de ágata observada no polariscópio, com quartzo macrocristalino no topo. A lâmina tem 6 cm de comprimento, aproximadamente. ....	39
Figura 45 - Fotomicrografia na qual é possível observar em detalhe a feição "Runzeländerung" e a passagem das fibras para quartzo macrocristalino. A comprimento da imagem é cerca de 5 mm.....	39
Figura 46 - Lâmina delgada de ágata observada no polariscópio, na qual é possível notar o desenvolvimento das fibras na base até o quartzo macrocristalino no topo. A lâmina possui cerca de 6 cm de comprimento, aproximadamente.....	39
Figura 47 - Fotomicrografia de corte perpendicular à elongação das fibras. O comprimento da imagem é cerca de 0,3 mm.....	40
Figura 48 - Fotomicrografia, com a placa de gipsita, para realce da orientação das fibras. O comprimento da imagem é cerca de 0,4 mm. ....	40

Figura 49 - Placa de ágata observada com luz transmitida, apresentando fenômeno íris restrito as bordas, onde suas fibras são mais finas. A placa possui cerca de 7 cm de comprimento.....	41
Figura 50 - Óxidos (pontos pretos) concentrados em banda de ágata. Os óxidos apresentam cerca de 2 mm de diâmetro. ....	42
Figura 51 - Placa com inclusões vermelhas no seu interior, provavelmente hematita. A placa possui cerca de 10 cm de diâmetro. ....	42
Figura 52 - Ágata com possível banda de opala (parte branca). A placa possui cerca de 8 cm de diâmetro.....	42
Figura 53 - Ágata com crescimento hemisférico, relativamente de grande porte, com cerca de 1,5 cm de diâmetro. ....	43
Figura 54 - Ágata com aparente estrutura de escape. A distância entre os dois “pontos de escape” é de cerca de 4 cm.....	43
Figura 55 - Ágata com aparente estrutura de escape com material semelhante à areia remobilizada em seu interior. A imagem representa uma área de cerca de 4 cm de largura. ....	43
Figura 56 – Ágata observada com luz transmitida, com quartzo macrocristalino no centro e deformação nas bandas concêntricas. A placa possui cerca de 8 cm de diâmetro. ....	44
Figura 57 - Ágata com pequeno centro derivando do centro maior. A placa tem cerca de 6 cm de diâmetro. ....	44
Figura 58 - Ágata com pequeno centro derivado do centro principal. A figura representa uma área com cerca de 3 cm de comprimento. ....	44
Figura 59 - Ágata com pequeno núcleo deslocado do seu centro. A placa possui cerca de 9 cm de diâmetro. ....	44
Figura 60 - Placa de ágata com bandamentos do tipo Uruguai em seu centro. A placa possui cerca de 8 cm de comprimento.....	45
Figura 61 - Placa de ágata com bandamento Uruguai. A placa possui cerca de 6 cm de diâmetro. ....	45
Figura 62 - Placa com bandamento tipo Uruguai com quartzo macrocristalino. A figura representa uma área com cerca de 6 cm de comprimento.....	45
Figura 63 - Placa com bandamento tipo Uruguai com quartzo macrocristalino em uma das bandas. A figura representa uma área com cerca de 4 cm de comprimento. ....	46
Figura 64 - Placa de ágata com cristais de ametista. A placa tem cerca de 9 cm de comprimento.....	46
Figura 65 - Placa de ágata com possível estrutura de ressecamento e com entrada de óxidos e outros materiais em seu interior. A placa possui cerca de 11 cm de diâmetro. ....	46
Figura 66 - Placa com celadonita em seu centro. A placa possui cerca de 7 cm de diâmetro. ....	47
Figura 67 - Placa de ágata com celadonita (material verde) e quartzo macrocristalino em seu interior. A placa possuí cerca de 7 cm de comprimento no eixo maior. ....	47
Figura 68 - Placa de ágata com celadonita entre os cristais de quartzo macrocristalino. A placa possui cerca de 5 cm de diâmetro. ....	47
Figura 69 - Placa de ágata mostrando a entrada de celadonita por uma abertura até seu centro. A Placa possui cerca de 7 cm de comprimento. ....	48
Figura 70 - Placa de ágata com bandamento Uruguai em duas posições distintas. A placa possui cerca de 5 cm de diâmetro. ....	48

Figura 71 - Geodo de grande porte com stalactites de calcedônia. As stalactites de calcedônia possuem cerca de 6 cm de comprimento.....	49
Figura 72 - Placa de ágata com tubos. A placa possui cerca de 8 cm de diâmetro.....	49
Figura 73 - Placa de ágata, com pseudomorfos de zeólita, observada por luz transmitida. A placa possui cerca de 7 cm de diâmetro.....	49
Figura 74 - Placa de ágata com pseudomorfos de zeólita na base. A Placa apresenta cerca de 5 cm de diâmetro. ....	50
Figura 75 - Zeólitas observadas no interior de um geodo. Os cristais tem aproximadamente 6 cm de comprimento. ....	50
Figura 76 - Calcita com hábito conhecido como "dente de cão", crescendo sobre cristais de ametista. Os cristais de calcita tem cerca de 2 cm de compriemento. ....	50

## 1. Resumo

O trabalho consiste no estudo sistemático de ágatas e de material opalino proveniente do estado do Rio Grande do Sul, Brasil. Esses estudos são baseados em diversas técnicas analíticas, que são elas difratometria de raios X, espectroscopia no visível e no infravermelho, análise de lâminas delgadas e análise de diversas placas de ágata e de suas variedades. Em parte das amostras foram realizados tratamentos térmico e de irradiação por raios gama, sendo possível detectar mudanças nas cores das amostras tratadas pelos dois métodos. É possível relacionar essas mudanças com a presença de moléculas do grupo do silanol, e essas mudanças podem ser creditadas ao deslocamento da molécula de hidrogênio nessas moléculas, pelo efeito da radiação ionizante e pelo retorno do hidrogênio ao seu sítio original pelo aumento da temperatura.

**Palavras Chave:** Ágata, Calcedônia, Opala, Silanol, Raios Gama.

## 2. Abstract

This work is the systematic study of agate and opaline material from the state of *Rio Grande do Sul*, Brazil. These studies are based on analytical techniques, that they are X-ray diffraction, spectroscopy in the visible and infrared, analysis of thin sections and analysis of various agates slabs and of their varieties. In part of the samples, were performed heat treatment and irradiation by gamma rays, and it was possible to detect color changes of the samples treated by both methods. It is possible to relate these changes to the presence of molecules of silanol group, and these changes can be credited to the displacement of the hydrogen molecule in these molecules by the effect of ionizing radiation and the return of hydrogen to its original site by the increasing of temperature.

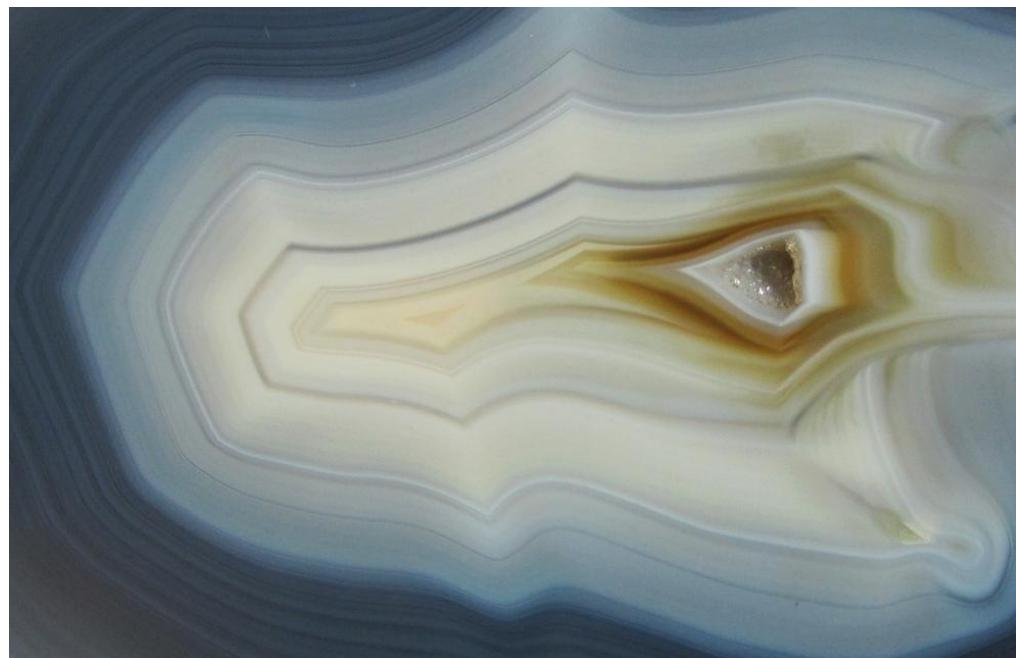
**Keywords:** Agate, Chalcedony, Opal, Silanol, Gamma Rays.

### 3. Introdução

A ágata, segundo Klein & Dutrow (2008), é uma variedade da calcedônia, que é o termo genérico aplicado para as variedades de quartzo microcristalino fibroso. Webster & Read (1994) citam que a ágata ocorre preenchendo cavidades, apresentando sucessivas camadas individuais concêntricas em relação a sua superfície externa e essas bandas possuem diferenças na coloração e em sua transparência. A ágata é conhecida desde a antiguidade (Webster & Read 1994) e seu nome, segundo Schumann (2006), provavelmente é derivado de um rio da Sicília denominado Achates, conhecido atualmente como Drillo.

Os depósitos do Rio Grande do Sul foram descobertos por acaso, por imigrantes alemães oriundos de Idar-Oberstein, cidade famosa por sua indústria do setor de gemas, ao redor do ano de 1830 (Agostini *et al.* 1998). Os depósitos dessa região então hospedados nos derrames basálticos continentais da província Paraná-Etendeka (Formação Serra Geral), segundo o trabalho de Strieder & Heemann (2006).

No Rio Grande do Sul, segundo Agostini *et al.* (1998), a cidade com maior representatividade na exploração de ágata é Salto do Jacuí, famosa por suas ágatas do tipo "Umbu" (Figura 1), que possuem uma cor acinzentada e são mais facilmente tingíveis, em comparação com as ágatas alemãs. A indústria da ágata, mesmo que de certo modo atrasada, em relação à alemã, por exemplo, é uma importante fonte de renda nas cidades do estado do Rio Grande do Sul, onde são explotadas e beneficiadas.



**Figura 1 - Ágata tipo "Umbu", mostrando sua variação de cores, entre branco e cinza escuro. O centro da ágata é colorido por óxidos e apresenta quartzo macrocristalino. A imagem tem cerca de 10 cm de comprimento.**

#### **4. Metas e Objetivos**

O objetivo desse trabalho é caracterizar certas propriedades físicas, químicas e mineralógicas das ágatas do Rio Grande do Sul, complementando a bibliografia sobre o assunto na região, de certa forma escassa. Ela se refere mais às rochas maficas e ácidas hospedeiras da mineralização, e não ao material de interesse econômico em si, no caso a ágata.

Apesar dos depósitos de ágata da região já serem conhecidos desde o século XIX, o conhecimento de detalhe sobre as ágatas da região ainda é escasso. Esse trabalho pode auxiliar na compreensão de sua gênese, já que a origem da ágata do Rio Grande do Sul ainda é controversa, não se sabe ao certo, por exemplo, a fonte de sílica, a origem da água responsável por sua formação, e nem o regime térmico responsável por sua formação.

Para atingir essas metas, dados foram obtidos através de análises laboratoriais do material oriundo da região e do estudo em detalhe de uma grande coleção de placas polidas de ágata, oriundas da região, com mais de duzentas amostras, adquiridas comercialmente.

Compreender melhor os depósitos de ágata do Rio Grande do Sul, e as próprias ágatas, pode levar a um melhor aproveitamento desse bem mineral, incrementando seu valor agregado, considerado baixo atualmente. Isso é importante pelo fato de que essas jazidas estão entre as maiores e mais importantes do mundo, além de ser uma importante fonte de renda para as regiões produtoras.

#### **5. Trabalhos Prévios**

##### **5.1. A ágata e seu contexto no estado do Rio Grande do Sul**

Ágata, segundo Akhavan (acess. 01 ago 2012), não é um termo de simples definição, geralmente é definida simplesmente como “Calcedônia bandada”. Essa definição geralmente é o suficiente para a maioria dos usos. Essa generalização suscita alguns problemas, com termos consagrados pelo mercado, por exemplo, “Ágata Musgosa”, que geralmente não possui sinais de bandamento. Uma calcedônia para ser considerada uma ágata tem que, no mínimo, ser translúcida e apresentar um bandamento ou um jogo de cores. As cores mais comuns na ágata, em ordem decrescente são cinza, branco, marrom, salmão, vermelho, laranja, preto e amarelo. Existem ágatas com tons de violeta, cinza azulada, azul e verde intensa, mas são cores mais raras. A maior parte das cores é dada por óxidos de ferro. Quando pura a ágata é branca, cinza ou cinza azulada.

Sobre ágatas, em geral, principalmente quando tratadas em seu aspecto gemológico, existe uma boa quantidade de informação disponível, como o trabalho de Pabian *et al.* (2006), que trata especificamente das ágatas e variedades encontradas ao redor do mundo

e os trabalhos de Schumann (2006) e Webster & Read (1994), que são obras que tratam sobre os aspectos gemológicos da ágata e de outros materiais em geral.

Especificamente, sobre as jazidas do Rio Grande do Sul, existem como referências o trabalho de Agostini *et al.* (1998), com um enfoque na mineração da ágata, tratando da história, produção, beneficiamento e aspectos econômicos, e a tese de doutorado de Heemann (2005), que tem como principal enfoque na modelagem dos depósitos de Salto do Jacuí, além de discorrer sobre a geologia da região e a gênese das ágatas. Existem também estudos sobre minerais secundários nos derrames da região (Franco 1954, Frank *et al.* 2006, Frank *et al.* 2008), indicando a ocorrência de carbonatos diversos, zeólitas, argilominerais e outros minerais silicáticos, além da própria ágata.

## 5.2. Nomenclatura das variedades de ágatas

A ágata é, sem dúvida, dos materiais gemológicos, a que apresenta maior quantidade de nomes para designar suas variedades no mercado de gemas (Cornejo & Bartoreli 2010). Segundo Agostini *et al.* (1998) um mesmo geodo pode dar origem a ágatas de diferentes variedades, dependendo da orientação do corte. Um exemplo disso seriam as ágatas estalactite e tubo.

Este pequeno resumo sobre a nomenclatura das ágatas no mercado foi baseado em Pabian *et al.* (2006), como uma referência recente. É preciso atentar que, por se tratar de um livro dos Estados Unidos da América (EUA), são priorizados os termos usados no mercado dessa região, como, por exemplo, o termo “ônix” em detrimento do termo “bandamento tipo Uruguaí”, mais utilizado na Europa. As figuras que ilustram o resumo abaixo são de material proveniente do estado do Rio Grande do Sul, demonstrando a grande variedade de ágatas da região.

### 5.2.1. Bandamento concêntrico

**Ágata brechada (ou ágata ruína):** Ágata que sofreu esforços fraturando seu bandamento original, com recimentação posterior por calcedônia, ágata ou outros materiais.

**Ágata calico:** É um termo utilizado nos EUA que se refere a pequenos padrões de ágatas com bandas concêntricas envoltas por um material de coloração mais clara.

**Ágata chama:** É um nome subjetivo, que na Europa refere-se a qualquer ágata que possua um bandamento lembrando uma chama, normalmente com coloração vermelha (Figura 2). Nos EUA refere-se à ágata que apresenta pequenas inclusões de hematita em uma matriz de calcedônia clara, dando uma aparência de um incêndio florestal.



Figura 2 - Ágata chama, segundo a nomenclatura européia (amostra com cerca de 7 cm no eixo maior).

**Ágata dendrítica:** Ágata a qual apresenta inclusões com cores que vão do marrom escuro até o preto, formados por óxidos de ferro ou manganês. Geralmente essas inclusões ficam confinadas nas áreas que separam as bandas, onde formam estruturas com formas que lembram musgos ou samambaias (Ver Figura 3).



Figura 3 - Ágata dendrítica. A estrutura dendrítica possui cerca de 5 mm.

**Ágata disco (ágata com ovóides):** Uma variedade incomum em que a ágata contém pequenos discos brancos, ou ovóides, em seu interior. Essas estruturas são descritas como misturas de calcedônia e opala.

**Ágata stalactite:** Ágatas que apresentam estruturas em forma de stalactite, formados ao redor de um cristal sagenítico ou alguma protuberância na parede da cavidade em que a ágata foi formada. Essas stalactites nem sempre crescem no sentido vertical, em alguns locais elas são dobradas ou até mesmo entrelaçadas (ver Figura 4).



Figura 4 - Ágata stalactite, observada com luz transmitida para realçar esse detalhe. É possível observar no corte da stalactite a estrutura em forma de "tubo" (amostra com cerca de 5 cm de diâmetro).

**Ágata falhada:** A ágata pode, ocasionalmente, ser falhada e recimentada em uma posição ligeiramente diferente da original. As fraturas geralmente são cimentadas por calcita ou calcedônia e os “segmentos” da ágata podem apresentar cores diferentes, devido à percolação de fluidos ricos em óxidos de ferro, nesses segmentos de maneira não homogênea.

**Ágata fortificação:** É um tipo relativamente comum e refere-se a qualquer ágata que apresente um bandamento concêntrico bem definido. Quando cortada, forma figuras semelhantes a fortificações medievais (ver Figura 5).



Figura 5 - Ágata fortificação (amostra com cerca de 8 cm no eixo maior).

**Ágata olho:** Algumas estruturas presentes em ágatas formam desenhos semelhantes à “olhos”. Esses “olhos” podem ser evidenciados pelo corte em ângulos corretos perpendiculares as estruturas semelhantes a stalactites, ou cortes paralelos da base de ágatas com bandamento hemisférico (ver Figura 6).



Figura 6 - Ágata olho (amostra com 5 cm de diâmetro).

**Ágata íris (ou ágata arco-íris):** Ágata geralmente com bandamento muito fino e incolor. Apesar desse tipo de ágata possuir uma aparência “amorfa”, quando é cortada em placas finas e observada por luz transmitida, o seu bandamento fino atua como uma grade de difração, abrindo a luz em suas cores espectrais. Esse efeito não é exclusividade das ágatas incolores e pode ocorrer até nas que possuem cores intensas. Nesses casos esse efeito é mascarado pelas cores da ágata (ver Figura 7).

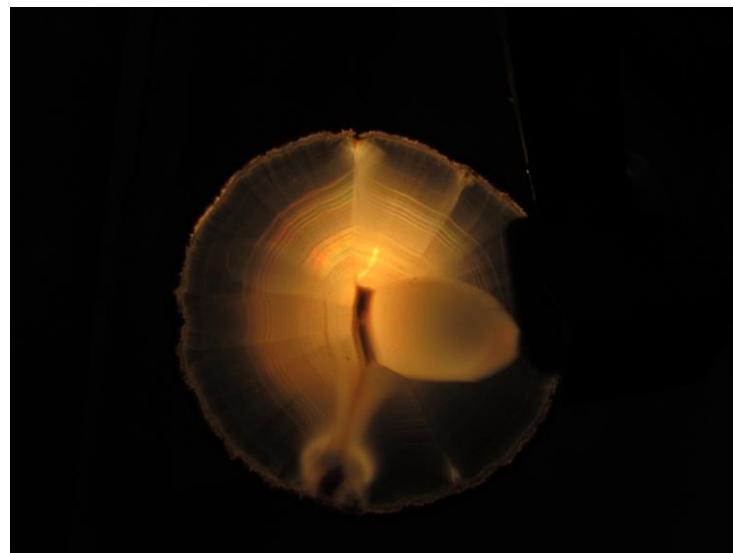


Figura 7 - Ágata íris (amostra com cerca de 5 cm de diâmetro).

**Ágata jaspe:** A calcedônia misturada com outros materiais ricos em óxidos de ferro forma um tipo comum de calcedônia chamado de jaspe. É geralmente vermelho, amarelo ou marrom e se a sílica gel contém uma mistura com jaspe é formado a ágata jaspe. Geralmente possui coloração amarelo ou vermelha e é opaca, exceto se cortada em placas finas, nas quais é possível ver o bandamento e cores bem definidas.

**Ágata renda:** Essa variedade de ágata é geralmente encontrada em veios e nódulos, geralmente com bandas finas azuladas. O padrão formado se assemelha a rendas. É comum ter esse padrão interrompido por pseudomorfos de calcita ou zeólitas, substituídos por calcedônia.

**Ágata mocha:** É um tipo de ágata dendrítica em que os padrões semelhantes a musgos preenchem as fraturas da ágata, mostrando além do bandamento, formas arborescentes.

**Ágata musgo:** Esse tipo de ágata é formado se dendritos, ou material clorítico semelhante a ramos, são forçados a entrar no interior da cavidade com o influxo de sílica gel. Se o material for de coloração verde, o mineral predominante dessas inclusões provavelmente é a celadonita. Se o material apresentar uma coloração marrom, se trata de outro mineral da família da clorita (ver Figura 8).



**Figura 8 - Ágata musgo (amostra com cerca de 7 cm de diâmetro).**

**Ágata pluma:** Outro tipo de ágata com padrões dendríticos, em que plumas formam as estruturas arborescentes. Essas plumas são geralmente de cor vermelha brilhante, geralmente de hematita, ou amarela brilhante, formadas por goethita (ver Figura 9).



Figura 9 - Ágata pluma, com cerca de 3 cm de diâmetro.

**Ágata sagenítica:** Esse termo refere-se a qualquer ágata que apresente cristais aciculares no interior da calcedônia, geralmente rutilo, goethita, anidrita, aragonita ou algum mineral do grupo das zeólitas. A calcedônia nem sempre forma tubos ao redor dessas inclusões, deixando-os visíveis. Geralmente, e particularmente no caso das zeólitas, as acículas aparentam ter um formato semelhante a um spray no bandamento das ágatas, formando contornos intricados ao seu redor. Essas acículas podem ser substituídas posteriormente por calcedônia, formando um pseudomorfo (ver Figura 10).



Figura 10 - Ágata sagenítica (amostra com cerca de 5 cm de diâmetro).

**Ágata tubo:** Se a ágata for cortada perpendicularmente a estruturas semelhantes a stalactites, ela é chamada de ágata tubo (ver Figura 11).



Figura 11 - Detalhe de tubos (os tubos têm cerca de 2 mm de diâmetro).

### 5.2.2. Bandamento horizontal

**Ônix:** As ágatas bandamento plano-paralelo são tradicionalmente chamadas de ônix. Essa forma de estrutura também é conhecida como bandamento “tipo Uruguai”. O bandamento geralmente ocorre com faixas brancas e azuis, e mais raramente, entre faixas negras e brancas (ver Figura 12).



Figura 12 - Ágata com bandamento "tipo Uruguai" (ou Ônix) em seu centro (amostra com cerca de 8 cm de diâmetro).

**Ônix ondulado:** Nesse caso, algumas das camadas horizontais apresentam formas curvilíneas, semelhantes às estratificações *hummocks*. Essas formas possivelmente acontecem devido a alguma rugosidade ou impureza que formam pequenos domos (ver Figura 13).

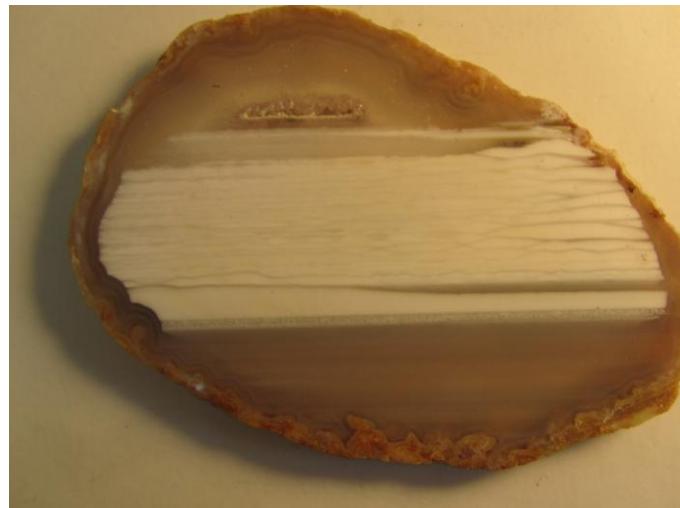


Figura 13 - Ônix ondulado (amostra com cerca de 7 cm de diâmetro).

**Ônix paisagem:** Esse é um termo genérico para todos os tipos de ônix que lembram alguma forma semelhante a uma paisagem (ver Figura 14, com essa feição em ágata).



Figura 14 - Ágata Paisagem. A imagem representa uma área com cerca de 2 cm de comprimento.

**Ônix plintóide:** Ocasionalmente, as bandas horizontais se faturam na vertical, possivelmente devido a algum encolhimento, ficando com um aspecto de blocos. Esses espaços podem ser preenchidos por calcedônia, quartzo ou até mesmo pequenas ágatas independentes, dependo do tamanho do espaço formado (ver Figura 15).



Figura 15 - Ônix plintóide (amostra com cerca de 8 cm de diâmetro).

**Ônix sardo:** O bandamento desse tipo de ônix varia do vermelho ao marrom, alternando com camadas brancas ou branco-azuladas.

### 5.2.3. Outras variedades de calcedônia

**Chert:** É um tipo de calcedônia impura, misturada com argilas, e o resultado é uma rocha de coloração branca a amarelada.

**Cornalina:** Calcedônia translúcida de coloração vermelha, com tonalidade cor de carne.

**Crisoprásio:** Variedade mais atraente do prásio, com cor que varia do verde claro até o verde-maçã. Esse material pode ser translúcido ou opaco. Esses dois tipos de material (crisoprásio e prásio) são separados mais por questões comerciais, do que por diferenças mineralógicas. A cor verde é dada por compostos de níquel.

**Heliotrópicio:** Calcedônia geralmente verde escura, com pontos vermelhos cor de sangue, distribuídos na matriz.

**Jaspe:** Jaspe é uma forma opaca de calcedônia com argilas ricas em óxidos de ferro. Suas cores variam entre vermelho e amarelo, passando pelo marrom.

**Plasma:** Forma geralmente opaca de calcedônia verde, com pontos brancos. Sua cor é atribuída pela presença de celadonita ou outros minerais do grupo da clorita.

**Ovo de trovão:** É um tipo incomum de ágata encontrado em cinzas e tufos vulcânicos. Esse tipo de ágata possui uma espécie de casulo, geralmente na cor marrom, formado pela mistura de rocha matriz com vidro de sílica. No interior desse casulo, está à calcedônia, em formato de estrela, com ônix e geralmente ágata com bandas concêntricas.

**Prásio:** Variedade de calcedônia com cores que variam entre o amarelo-esverdeado até um tom de verde semelhante ao do alho-porão. É translúcida e não bandada.

**Sardo:** Variedade de calcedônia que varia do marrom-alaranjado ao marrom, a qual não é tão vermelha ou translúcida como a cornalina.

**Sílex:** Essa é uma forma impura de calcedônia, encontrada em rochas sedimentares, particularmente giz. Tem um odor fétido devido à presença de pirita e cria fagulhas. Era um material muito valorizado na pré-história até os meados de século XIX, para obtenção de faíscas. Também era material utilizado para ferramentas de corte pré-históricas devido à fratura conchoidal.

#### 5.2.4. Material de substituição

**Coral agatizado:** A calcedônia pode substituir o carbonato de cálcio de organismos marinhos, preenchendo os vazios internos. A sílica gel pode englobar a carapaça calcítica de um animal morto. Muitos tipos de organismos foram encontrados “agatizados”, entre eles corais, briozoários, crinóides, ostras, amonitas e trilobitas.

**Madeira agatizada:** Este é um tipo especial não é propriamente uma ágata de fato, mas sim calcedônia que permeou a região interna da parede celular da madeira. Geralmente o formato das células permanece, preservando o aspecto de madeira, formando a “madeira petrificada”. Existe a ocorrência de bandamento nessa variedade, mas é uma feição muito rara.

### 5.3. Gênese da ágata e formação de suas texturas

A gênese da ágata sempre foi cercada por controvérsias e ainda não está totalmente explicada em todos os casos. A grande maioria das teorias sobre a formação da ágata parte da formação de vesículas em rochas vulcânicas extrusivas, formadas por aprisionamento de gases. As diversas teorias existentes sobre a gênese da ágata começavam a discordar em relação a como a sílica se concentrava nessas cavidades. Segundo Macpherson (1993), a evolução do conhecimento sobre a gênese pode ser dividida em três grandes linhas de pensamento até os dias de hoje. Uma primeira linha de pensamento acreditava que a sílica penetrava nas cavidades em soluções pouco concentradas por toda a parede da vesícula, formando a ágata gradualmente. Essa teoria foi contestada por uma segunda linha de pensamento, já que depois de formadas dessa maneira, seria muito difícil ocorrer escape dessas soluções, que são estruturas relativamente comuns. Essa segunda linha de pensamento acreditava que a sílica gel era formada e permanecia na cavidade e as diferentes porções eram segregadas por difusão, como nos anéis de Liesegang. Essa teoria também foi contestada, porque com estudos mais detalhados, baseado em aspectos microscópicos, observou que as ágatas não seguiam o padrão dos anéis de Liesegang. Isso levou a uma nova teoria, em que a sílica gel na verdade migra para as cavidades e posteriormente esse gel se separa em fases anidras e hidratadas. Os geodos com cavidades preenchidas por quartzo no centro seriam explicados pela mudança de densidade entre o fluido e a porção cristalizada, o que levaria ao aumento da pressão e expulsão de parte do material por meio de tubos de escape.

Entre trabalhos com foco na formação das texturas da ágata, merece ser citado o trabalho de Heaney (1993), que propõe um modelo para o crescimento da ágata, no qual é sugerido que o crescimento das fibras de calcedônia é em forma espiral. Esse padrão oscilatório explicaria a extinção periódica na direção de crescimento das fibras, conhecido na literatura como “Runzelbänderung”. Wahl (2002) estuda o desenvolvimento dos diferentes tipos de fibras de quartzo microcristalino por meio do microscópio polarizador e do microscópio eletrônico de transmissão, mas seu trabalho é mais voltado para discussão do método em si. Taijing & Sunagawa (1994) também discorrem sobre a formação das texturas microscópicas das ágatas, e as separam em dois grandes grupos, as bandas de ágata e as bandas do tipo Uruguai. Os autores sugerem que os geodos de ágatas são formados a baixas temperaturas por soluções hidrotermais que invadem as cavidades com partículas embrionárias, que por forças de atração se aglutanam formando as fibras finas. Em caso dessas partículas crescerem demais, elas tendem se depositar devido à gravidade, formando as bandas do tipo Uruguai. Petránek (2004) considera em seu trabalho o bandamento Uruguai como de origem puramente gravitacional, e até mesmo sugere a mudança do termo de “bandamento Uruguai” para “bandamento gravitacional”, para evitar

conotações geográficas que possam levar a confusão e o termo “adensional” para o bandamento concêntrico comum.

Existem trabalhos sobre a formação da ágata de “Ovo do Trovão” nos Estados Unidos, com origem singenética com a deposição de cinzas riolíticas. Algumas dessas ágatas apresentam feições muito interessantes, como ágatas falhadas, com fraturas preenchidas por sílica, e algumas ágatas que apresentam bandas do tipo Uruguai truncadas, que mostram a mudança das cavidades com a posição das ágatas durante a sua formação (Colburn acess. 24.2.2012).

#### **5.4. Mineralogia, cristalografia e cristaloquímica das ágatas**

Sobre estudos referentes à mineralogia da ágata, merece ser citado o trabalho de Frondel (1982) no qual ele utiliza difração de raios X para demonstrar uma variação no tamanho da cela unitária do quartzo microcristalino. O motivo pelo aumento, segundo o autor, seria a presença da hidroxila, inferida pela espectroscopia no infravermelho e pelo ensaio de perda de água, realizado em temperaturas de 120°C até 1000°C. Já o trabalho de Holzhey & Müller (1997), baseado em ágatas dos riolitos da floresta da Turíngia, Alemanha, com base em análises isotópicas e geoquímicas afirma que a variação no tamanho da cela unitária do quartzo nas ágatas dessa região é provavelmente causada pela presença de moléculas de alumínio, com base em análises químicas de elementos traços maiores. Complementar a esse trabalho, Botis & Pan (2009) realizaram cálculos teóricos sobre os efeitos de alumínio nesses defeitos no quartzo. As ágatas da floresta da Turíngia foram formadas a baixas temperaturas, ao redor de 100°C (Holzhey 1999).

Entre os estudos da cristaloquímica da ágata, o trabalho de Yamagishi *et al.* (1997) analisa mudanças no espectro infravermelho com o aquecimento de suas amostras. Pelo comportamento dessas mudanças, ele infere que há dois tipos de moléculas de água nas ágatas, uma que corresponde à água livre, liberada com aquecimento inferior a 200°C, correspondendo a aproximadamente 0,15% do peso da ágata, e outra que se encontra ligada aos átomos de sílica, formando o Si-OH, chamado Silanol. Usando a espectroscopia IR, ele infere três tipos diferentes de Si-OH, ocorrendo nos defeitos estruturais, formando pontes de hidrogênio, e moléculas livres que ocorrem na superfície, isentas de pontes de hidrogênio. O trabalho de Müller & Koch-Müller (2009) focaliza o estudo de quartzos metamórficos e hidrotermais da Noruega, baseado nos elementos traços. Os autores concluem que cerca de 60% do hidrogênio nos quartzos hidrotermais ocorre em forma molecular.

Com base na espectroscopia no IR, Kronenberg (1994) cita diferentes tipos de moléculas hidrogenadas presentes nos cristais de quartzo. Essas moléculas ocorreriam na

superfície do quartzo, em defeitos estruturais e no interior de seus retículos cristalinos. Segundo o autor, esses defeitos, que levam a uma maior quantidade de conteúdo de hidrogênio, são mais comuns no quartzo com crescimento rápido, entre eles o quartzo leitoso, a ametista, o citrino, cristais sintéticos e mais ainda em calcedônia, já que há a incorporação de água molecular durante o seu desenvolvimento em baixas temperaturas. Graetsch (1994) estuda as características estruturais dos minerais microcristalinos de sílica e opalinos, chegando à conclusão de que podem ser divididos em três grandes grupos. Os grupos seriam o do quartzo microcristalino e da moganita, o grupo da opala microcristalina com estrutura desordenada de cristobalita e tridimita, e o grupo das opalas não cristalinas e vidros. O estado estrutural dos minerais microcristalinos, segundo o autor, pode ser classificado com base no tamanho diminuto dos cristalitos e em defeitos estruturais planares, e complementarmente, por quantidades variáveis de água não estrutural.

Lee (acess. 8.12.2011 a) discorre em seu trabalho sobre a caracterização dos minerais de sílica na ágata, sua gênese e mecanismos de crescimento. Este artigo é complementado por Lee (acess. 8.12.2011 b) focalizando nas transformações diagenéticas nos minerais de sílica e na caracterização desses minerais. O autor separa os minerais microcristalinos de sílica em três grandes grupos, com auxílio da difração de raios X, da espectroscopia no IR, pela microscopia de luz transmitida e pela dispersão de elétrons por retrodispersão. Os grupos, segundo ele, são a opala amorfa, opala CT (cristobalita-tridimita) e o quartzo microcristalino. A sequência diagenética observado na natureza ocorreria da sílica criptocristalina até o quartzo, passando pela calcedônia, com a diminuição do conteúdo de água e dos defeitos na rede cristalina. O bandamento poderia ser resultado de um sistema com supersaturação em sílica inicialmente, diminuindo sua concentração com o tempo. Moxon & Carpenter (2009) realizaram experimentos, com cristais de ágata de diversas origens a temperaturas de 350°C até 500°C e pressões de 100 MPa na presença de vapor, para estudar o desenvolvimento dos pequenos grãos de seus minerais. Constatou-se que a presença de fases metaestáveis de sílica são inibidores do crescimento dos cristais de quartzo em um ambiente natural, quando os grãos atingiam cerca de 50 nm (nanômetros).

Moxon (2002) em seu trabalho apresenta um aumento na cristalinidade das ágatas conforme o aumento de sua idade, baseando-se, principalmente, nas análises de difração de raios X. Esse estudo é complementado pelo trabalho de Moxon & Ríos (2004), que cita que o máximo de moganita, uma variedade hidratada de  $\text{SiO}_2$ , encontradas em amostras estudadas de diversas partes do mundo foi de 14%, porém em amostras com mais de 410 Ma, ela ocorre apenas como traços. O autor aponta que a água tem um papel fundamental na passagem da moganita para quartzo, e que a quantidade de água interna tende a diminuir com o tempo também. Outros autores também estudam a moganita, entre eles Parthasarathy *et al.* (2001), que citam a presença de calcedônias ricas em moganita nos

derrames basálticos do Deccan, na Índia, e Constantina & Moxon (2010) que estudam ágatas ricas em moganita oriundas da região de Gurasada, Romênia. Para determinar as características das ágatas nesses dois trabalhos, foram utilizados a difração de raios X, a espectroscopia no IR e ensaios termogravimétricos.

### 5.5. Cores e tratamentos em ágata

Sobre as cores naturais das ágatas do Rio Grande do Sul, Agostini *et al.* (1998) divide as ágatas em 3 grupos, que são a ágata Umbu, a ágata vermelha e ágata casca branca de giz. A ágata Umbu é representada por variedades cinza-azulado, que são subdivididas em 3 grupos, tipo A, que é cinza claro, tipo B, que é cinza médio e o tipo C, com cores que vão do cinza médio ao cinza escuro. Essa terminologia também é função do tamanho das cavidades internas do geodo, que são de até 5% no tipo A, até 20% no tipo B e de até 50% no tipo C. Esse material geralmente recebe tingimento antes de ser comercializado. Já as ágatas vermelhas dispensam esses processos, pois apresentam cores que vão do caramelo até o vermelho. Essa variedade pode receber tratamento térmico para realçar suas cores, efeito que pode ser conseguido com a exposição do material ao sol. A ágata branca casca de giz apresenta na sua parte externa um material branco pulverulento, que os autores acreditam se tratar de calcedônia desidratada.

Grande parte das ágatas oriundas do Rio Grande do Sul passa por processos de tingimento por diversos corantes. Esse é o principal tratamento que recebem na região antes de serem comercializadas. Há estudos sobre a perda dessa cor artificial nas ágatas da região, devido principalmente a fotodegradação dos corantes. Os estudos chegam à conclusão que os corantes orgânicos são os mais instáveis (Schneider *et al.* 2000, Silva *et al.* 2007). Silva *et al.* (2007) citam que as cores mais utilizadas no tingimento clássico das ágatas no Rio Grande do Sul são o verde, vermelho, azul e preto. A cor verde é obtida por soluções de ácido crômico com cloreto de amônio, e posteriormente aquecimento até 300°. Já a cor vermelha é obtida por soluções de ácido nítrico e perclorato de ferro, seguido de aquecimento até 240°. A cor azul é obtida com solução de ferrocianeto de potássio, e banho posterior em ácido sulfúrico fervente. A cor preta é obtida com solução de calda de açúcar, as peças passam posteriormente por um banho de ácido sulfúrico fervente e depois são aquecidas até 300°. Mais recentemente são utilizados também anilinas a fim de se obter as cores verde, vermelha, rosa e roxa. Essas cores são obtidas pela imersão das ágatas em compostos alcoólicos com corantes.

O que facilita o tingimento da ágata, segundo Schumann (2006), é o fato de ser um material poroso, com isso os corantes conseguem penetrar nas placas. Essa porosidade não é homogênea, o que faz o tingimento ressaltar algumas bandas em detrimento de

outras. A técnica de tingimento foi originalmente aplicada para se produzir ágatas com duas camadas de cores, geralmente branca e preta. Esse padrão de cores existe naturalmente, e é valorizado para a arte glíptica (produção de camafeus e entalhes).

A única referência sobre irradiação de ágatas é o trabalho de Kohn & Benjamin (1961), que trata de diversos materiais de sílica irradiados. Sobre a ágata, especificamente, cita apenas que as ágatas se tornaram um pouco mais acinzentadas, sem se aprofundar na intensidade de irradiação necessária para produzir esses efeitos e nos motivos que levaram a essa mudança.

### **5.6. Estudo de corantes naturais e outros métodos analíticos auxiliares**

Segundo a bibliografia, outras técnicas analíticas, além das já citadas, podem ser úteis para o estudo da ágata. Götze (2009) usa técnicas como a catodoluminescência (CL) no estudo de diversos tipos de quartzo e Moxon & Reed (2006) estudaram ágatas, hospedadas em rochas sedimentares e ígneas, de diversas fontes com a mesma técnica, a qual segundo os autores não foi útil para determinar as diferentes origens da ágata. O motivo disso seria o desenvolvimento de defeitos nos retículos cristalinos durante o crescimento, e isso seria comum a todas as amostras. Götze *et al.* (2009) estudam especificamente as ágatas de Montana, Estados Unidos, com auxílio da CL, microscópio polarizador, microscópio eletrônico de varredura e a análise de elementos traços. Os autores definem a origem da ágata por fluidos hidrotermais que percolaram as rochas sedimentares da região, com base nos elementos traços encontrados, como U e elementos de terras raras. A luminescência de cor azulada indicaria o quartzo como sendo de origem hidrotermal e por análise dos isótopos de hidrogênio, indicaria que a temperatura de formação devia ser ao redor de 120°C.

Em respeito à análise de material corante natural, aplicável às ágatas se cita o trabalho de Scheinost *et al.* (1998) os autores utilizam a espectroscopia no visível para identificar e quantificar os óxidos e hidróxidos de ferro em solos. É citado nesse trabalho que a hematita tem bandas de absorção que são bem distintas de outros óxidos e hidróxidos de ferro. O pico de absorção dessas bandas distintas é de 877 e de 531 nm. Outro trabalho com a aplicação da espectroscopia no visível no estudo da mineralogia de óxidos de ferro é o de Grygar *et al.* (2003), só que no caso, a espectroscopia foi utilizada para discriminar a mineralogia de óxidos de ferro em *red beds*. Esses trabalhos são particularmente úteis para a comparação com espectros obtidos em ágatas naturais que possam ser coloridas devido à presença de óxidos e hidróxidos de ferro.

Outros estudos auxiliam na metodologia do trabalho, fornecendo informações valiosas sobre técnicas analíticas, mesmo que não tratem sobre a ágata diretamente como o

de Tsyganenko & Filimonov (1973), os quais interpretam os espectros de diversos óxidos na presença de hidroxila. O tema também foi abordado por Hair (1975), que trata da absorbância no infravermelho, do grupo de moléculas com hidroxila na presença de sílica, entre elas o silanol. A espectroscopia do grupo do silanol é descrita com mais detalhe no trabalho de Läufer (1980). O trabalho de Koretsky *et al.* (1997) também trata da espectroscopia no infravermelho, só que nesse caso pela reflectância difusa, feita a partir de pó de diversos materiais, entre eles o quartzo, sugerindo que o espectro encontrado nos quartzos aquecidos só apresenta uma camada de silanol na sua superfície, do tipo terminal. Gold & Burrowsz (2004) estudam, com a espectroscopia no IR, a reação da água com o dióxido de silício formando o silanol, com um enfoque em ciência dos materiais, para a fabricação de semicondutores.

## 6. Materiais e Métodos

O material estudado neste trabalho consiste predominantemente em cerca de 200 placas polidas de ágatas com dimensões variando de 4 a 15 cm de comprimento e largura, com a espessura variando de 2 a 20 mm. Devido a pouca chance de encontrar uma grande variedade de ágatas em trabalho de campo, foi decidido de adquirir essas placas comercialmente. Assim, foi possível de escolher dentro de uma grande quantidade de placas as mais exuberantes e importantes para esse projeto.

É certo que a escolha não é aleatória, como Agostini *et al.* (1998) ressaltam, a grande quantidade de ágata “tipo Umbu”, de tonalidades cinza encontrado na Bacia do Paraná, que tem pouca representação neste trabalho. Foi por esta razão que o estágio pretendido no Rio Grande do Sul foi preferido.

### 6.1. Tratamento de amostras

#### 6.1.1. Irradiação por raios gama

O fato de certos tipos de quartzo macrocristalino adquirirem coloração verde até cinza devido à irradiação por radiação gama (Henn & Schultz-Güttler 2011), suscitou a suposição de que a radiação poderia ter influência nas cores de ágata, já que a ágata ocorrem tanto com tonalidades brancas como cinzas. Assim foi decidido de investigar o efeito da radiação nas ágatas.

A irradiação foi realizada nos reatores do IPEN (Instituto de Pesquisas Nucleares), que utilizam pastilhas de cobalto 60 como fonte radioativa. As amostras irradiadas foram separadas em dois grupos. O primeiro grupo continha amostras de ágata branca, incolor e

cinza (algumas previamente tratadas termicamente), além de opalas brancas coletadas em Salto do Jacuí. Esse grupo de amostras foi irradiado com uma dose relativamente baixa de radiação ionizante, 11 kGy (kilogray). É importante ressaltar que as opalas do Rio Grande do Sul, segundo Brum *et. al.* (2009) são predominantemente do tipo opala-C (com cristobalita) e opala-CT (com cristobalita e tridimita), o que provavelmente se aplica as amostras de opala do estudo.

O segundo grupo consistia em placas, oriundas de uma mesma amostra, tratadas previamente por tratamento térmico a baixas temperaturas (cerca de 150°C) para uniformizar sua cor, preservando sua água molecular. Cada uma dessas placas foi tratada com uma dose específica de radiação ionizante (2, 4, 6, 10, 15, 20 e 30 kGy) e uma dessas placas foi preservada sem ser irradiada, para controle.

### **6.1.2. Tratamento térmico**

Foi observado que a ágata, quando ocorre junto aos citrinos produzidos a partir da queima de partes de geodos de ametistas, sempre mostra uma cor branca. Assim foi considerado estudar o comportamento de ágatas quando submetidas a tratamento térmico.

O tratamento foi efetuado em dois fornos, calibrados em trabalhos anteriores (Clerici 2010), do Laboratório de Gemologia do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (IGc-USP), com diversas faixas de temperaturas. Foram tratadas várias amostras, com temperaturas de 150°C até 400°C, observando o comportamento do material nessas faixas de temperatura.

Uma amostra de placa de ágata cinza foi seccionada em fatias para testar os efeitos da irradiação, com diversas intensidades. Esta foi aquecida à temperatura de 150°C, para evitar a perda da água molecular, com o objetivo de tornar a cor da amostra mais clara. Uma das fatias dessa amostra foi irradiada previamente com irradiação de raios gama, com 11 kGy. Essa amostra específica não passou por tratamento térmico. Outra amostra, uma ágata com coloração amarela, foi aquecida à 250° e sua massa foi medida por uma balança de precisão no Laboratório de Química do IGc - USP antes e depois do aquecimento, com o objetivo de comparar a perda de água na amostra ao citado na literatura.

## 6.2. Métodos analíticos

### 6.2.1. Difração de raios X

Para determinar a mineralogia dos materiais de alteração encontrados em conjunto com algumas amostras de ágatas e analisar propriedades dessas ágatas, optou-se pelo uso da técnica da difração de pó de raios X.

A difração de raios X foi realizada no Laboratório de Difração de Raios X (LDRX) do IGc – USP. O equipamento utilizado para essa análise foi o difratômetro de pó *D5000*, fabricado pela Siemens. As análises foram realizadas com passos de 0,020°, com um segundo por passo, partindo de 3° até 70°. As amostras foram preparadas no próprio LDRX, onde pulverizadas em cadiinhos de ágata do próprio laboratório.

Segundo Will (2006), o princípio da difração de raios X se baseia na interação dos raios X com os elétrons dos átomos. Dependendo do ajuste atômico, as interferências entre os raios dispersados são construtivas quando a diferença de trajetória entre dois raios difratados diferem por um número inteiro de comprimento de onda. Essa condição seletiva é descrita pela lei de Bragg. A lei de Bragg pode ser descrita matematicamente como  $2d \sin \theta = n\lambda$ , em que  $\lambda$  representa o comprimento de onda do raio incidente,  $n$  um número inteiro,  $d$  o espaçamento entre os planos atômicos e  $\theta$  é o ângulo de Bragg, que é a metade do ângulo entre o raio incidente e refletido. A difração de pó apresenta a vantagem, em relação às análises com monocristais, de ser um método analítico rápido e versátil, já que nem sempre é possível obter monocristais do material de estudo, que é o caso no das ágatas.

Foram realizadas oito análises de amostras de ágata, sendo que o material analisado teve origem de seis amostras de ágata distintas. Uma dessas amostras forneceu material para três análises distintas. Nessa amostra foram realizadas análises referentes ao material em sua forma natural e outras duas referentes ao material tratado termicamente, uma de sua porção mais externa e outra de sua porção mais interna (essa feição foi ressaltada pelo tratamento térmico).

Paralelamente foram realizadas duas análises do material de alteração de coloração verde. O material de alteração foi coletado em uma placa de ágata, na qual o material de alteração se encontrava englobado em sua borda e de uma rocha proveniente de uma pilha de rejeito de uma mina da região de estudo. A rocha contém pequenas amígdalas (cerca de 3 mm de diâmetro) preenchidas pelo material verde.

### 6.2.2. Espectroscopia no visível

Para o estudo da cor nas ágatas, causa de certas tonalidades específicas e a relação entre as cores oriundas de pigmentos naturais e as cores provenientes de tingimento, foi utilizada a espectroscopia no visível no intuito de esclarecer essas questões.

A espectroscopia no visível foi efetuada com o equipamento GL Gem Spectrometer (Figura 16 e Figura 17). Esse equipamento é um pequeno espetrômetro portátil, com resolução de 300 a 1000 nm, o qual é acoplável a um notebook por meio de uma porta USB. O princípio da espectroscopia é o fato quando a luz atravesses uma amostra a ser estudada, ela sofra absorção preferencial em certas porções do seu espectro devido à vibração de moléculas e/ou defeitos eletrônicos nas vacâncias. Após atravessar a amostra, a luz é direcionada por um jogo de espelhos e passa por uma grade de difração, com isso seu espectro é aberto. Com seu espectro aberto, a luz é captada por um sensor óptico eletrônico, sendo possível identificar os picos de absorção se comparados com o espectro da luz utilizada no experimento sem essa interferência. Os dados gerados por esse equipamento são transmitidos para um computador, no qual os dados são interpretados e tratados por meio de softwares (GEMLAB 2010, Menges 2010).

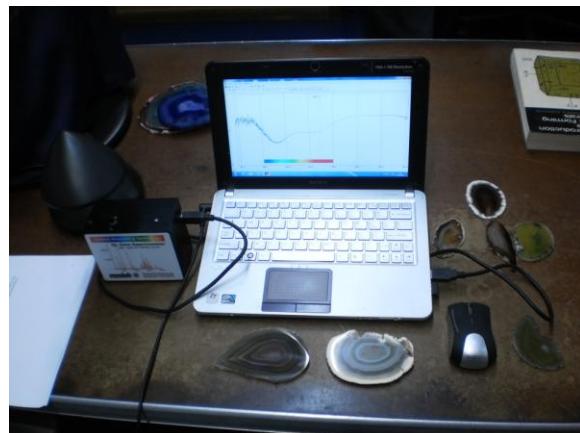


Figura 16 - Equipamento utilizado para a espectroscopia no visível.

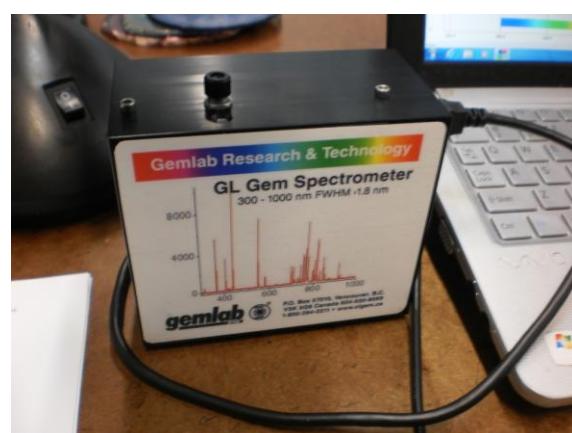


Figura 17 - Detalhe do Espectrômetro.

O material analisado se tratava de placas de ágata com cores naturais e com cores artificiais provenientes de processos de tingimento. A análise teve como objetivo estudar a absorção da luz no espectro visível das cores naturais das ágatas da região de estudo, correlacionando seus espectros com as possíveis causas que podem ser os responsáveis por essas cores. Procura-se determinar qual são os picos de absorção dos diversos pigmentos utilizados no tratamento por tingimento das ágatas e correlacioná-los com os espectros das cores naturais. Comparando o espectro das ágatas com cores artificiais e naturais é possível auxiliar na determinação se uma cor é causada por pigmentos de origem natural ou se provém de processos de tingimento.

Na análise foi utilizada como fonte de luz uma lâmpada de halogênio, já que a luz fluorescente apresenta muitos picos, que poderiam interferir nos resultados. Os resultados foram coletados em forma de espectros de transmitância, que são facilmente convertidos para espectros de absorbância, por meio de softwares (Menges 2010), já que absorbância é relacionado logaritmicamente com transmitância. Para um estudo como esse, de cunho exploratório, o equipamento utilizado é suficientemente adequado. Para análises mais detalhadas, um equipamento mais sofisticado seria necessário.

### 6.2.3. Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia no infravermelho teve por objetivo estudar o comportamento de absorção do espectro eletromagnético na região do infravermelho. Esse estudo é particularmente útil para estudar a presença de moléculas hidratadas, do grupo do silanol, e da água molecular na estrutura cristalina do quartzo e nas fibras de quartzo microcristalino.

A espectroscopia no visível foi realizada no IPEN, com o equipamento FTLA2000 (Figura 18). O princípio do equipamento é o mesmo do espectrômetro utilizado para o experimento no visível, só que a região do espectro eletromagnético analisado é outra, com um sensor eletrônico mais sofisticado. Foram coletados dados com base em lâminas delgadas, sem lamínula, previamente polidas, para que fosse viável essa análise.



Figura 18 - Equipamento utilizado para a espectroscopia no infravermelho.

Para o tratamento dos dados, foram utilizados os mesmos softwares que no tratamento dos dados dos espectros do visível (Menges 2010). Os resultados obtidos apresentam a interferência do bálsamo do Canadá, que apresenta picos de absorção entre 2900 e 2800 cm<sup>-1</sup>.

#### **6.2.4. Análise de lâminas delgadas**

O estudo de lâminas delgadas de ágata foi realizado com enfoque em se obter um maior conhecimento sobre a estrutura fibrosa da ágata e sua organização geral. Podemos citar entre esses conhecimentos, o modo de organização dessas fibras, suas diversas variedades e a busca feições que mostrassem relações com a gênese da ágata e seu desenvolvimento.

As Lâminas foram produzidas a partir de amostras de ágatas selecionadas, com diferentes orientações em relação a sua estrutura. As lâminas foram preparadas na Seção de Laminação IGc – USP, duas delas com lamínula e outras 9 sem a lamínula. Essas lâminas apresentavam a espessura padrão de 0,3 mm.

As lâminas foram analisadas primariamente nos polariscópio do Laboratório de Gemologia do IGc – USP, para uma análise geral da estrutura das lâminas e para fotografar essas feições. Posteriormente essas lâminas foram analisadas nos microscópios polarizadores do Laboratório Didático de Microscopia Petrográfica (LDMP) do IGc – USP, tanto na luz transmitida normal como na polarizada. O modelo do microscópio utilizado para essa análise foi o Olympus BXP 40. As lâminas foram fotografadas no polariscópio, com auxílio de uma placa de vidro translúcido, para diminuir a intensidade da luz e aumentar a nitidez das fotos. Foram fotografadas no microscópio petrográfico algumas feições que exigiam um maior detalhe e não eram observáveis no polariscópio.

#### **6.2.5. Análise de placas polidas**

O estudo de placas polidas teve como objetivo mostrar a grande diversidade de ágatas do Rio Grande do Sul, além da sua variedade mais conhecida (tipo Umbu). Complementar a esse objetivo, essa análise buscava encontrar feições sobre a formação e desenvolvimento das ágatas do Rio Grande do Sul.

Partindo de uma coleção de mais de duas centenas de placas polidas, já adquiridas dessa forma, sem informações sobre seus garimpos de origem. Por esse motivo não foram elaborados mapas de proveniência dessas amostras. A vantagem de se adquirir essas placas é que foi possível ter acesso a uma grande quantidade de material, para então selecionar as com feições relevantes. Após a compra foi realizada a descrição das placas

com base em uma ficha padrão, confeccionada especialmente para esse trabalho, que foi realizado no Laboratório de Gemologia. Não foram descritas dessa forma as amostras tingidas e amostras muito similares a outras descritas, provenientes de um mesmo geodo. A ficha padrão leva em consideração a dimensão das placas (eixo maior, menor e espessura), suas cores, estruturas, inclusões e observações relevantes de cada amostra específica.

Todas as amostras utilizadas nesses estudos foram fotografadas, e as que apresentaram feições interessantes tiveram essas particularidades fotografadas em detalhe, por diferentes técnicas de fotografia, utilizando da luz refletida e da transmitida. A luz transmitida foi utilizada para realçar a estrutura das ágatas e suas fibras. Essa técnica foi particularmente útil com as placas de ágata com menor espessura.

Parte das fichas, das amostras que foram julgadas mais representativas, pode ser consultada no Anexo I – Fichas de descrição de placas de ágatas. As demais fichas podem ser consultadas no diretório online “[https://docs.google.com/folder/d/0B\\_6hXgsdiy-GdGFidlp1YIZQT2M/edit](https://docs.google.com/folder/d/0B_6hXgsdiy-GdGFidlp1YIZQT2M/edit)”.

É importante ressaltar que a análise das placas por esse método é útil apenas para estudos qualitativos nesse trabalho. A análise não é útil, para estudos estatísticos e quantitativos das variedades que ocorrem no Rio Grande do Sul, porque as placas analisadas não foram selecionadas ao acaso.

## 7. Resultados Obtidos

### 7.1. Irradiação por raios gama

A irradiação por raios gama realizado em diversas amostras de ágata e opala branca obteve resultados muito relevantes para a compreensão das causas de cor nas ágatas do Rio Grande do Sul e em geral, mostrando fenômenos ainda pouco citados na literatura consultada.

A irradiação, mesmo com dose relativamente baixas, 11 kGy, levou a grandes mudanças no material irradiado, no caso, amostras de ágata e de opalas do Rio Grande do Sul (Figura 19 e Figura 20). No caso de calcedônias incolores, naturais e as que passaram por tratamento térmico prévio, o material se tornou de coloração cinza (Figura 21), marcando bandamentos que eram imperceptíveis antes da irradiação. O material ganhou cores com tom de cinza escuro. Foram irradiadas ágatas que já eram acinzentadas. Essas ágatas se tornaram ainda mais cinzas, realçando seu bandamento. Amostras tratadas, quando irradiadas voltaram a apresentar tonalidades cinza, semelhantes ao do seu estado original.



Figura 19 - Amostras antes da irradiação por raios gama. O comprimento da imagem é de cerca de 30 cm.



Figura 20 - Amostras após a irradiação por raios gama. O comprimento da imagem é de cerca de 30 cm.



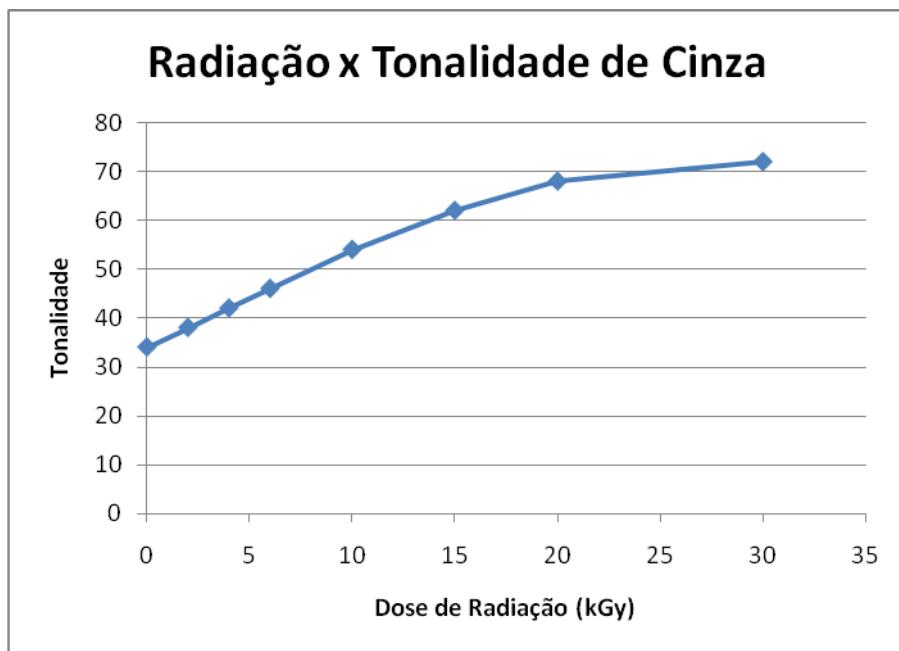
**Figura 21 - Amostra dividida, com metade irradiada com 11 kGy (cinza, a direita) ao lado de natural (branca, a esquerda). O conjunto apresenta cerca de 20 cm de comprimento.**

Além de ágatas propriamente ditas foram tratadas com radiação gama opalas coletadas pelo orientador em Salto do Jacuí. As opalas apresentaram uma grande mudança na sua tonalidade, com a mesma dose de irradiação. Partindo de uma coloração branca a mesma dose de 11 kGy tornou a opala azul turquesa (Figura 22). Esse fenômeno ainda não havia sido descrito na literatura, e acreditava-se que as cores da opala, incluindo o azul, eram causadas apenas pela difração da luz, controlada pelos tamanhos das esferas microscópicas de sílica (Nassau 1983).



**Figura 22 - Opalas irradiadas, as amostras possuem cerca de 5 a 7 cm de diâmetro.**

No ensaio em que as amostras oriundas da mesma placa, que foram previamente tratadas por aquecimento para perder a sua cor natural, foram irradiadas com doses controladas de radiação (de 2 a 30 kGy). Foi possível notar no gráfico de dispersão, representado pela Figura 23, que as amostras ganham cor relativamente de forma constante, até se aproximar de um patamar máximo, onde doses maiores já não surtem muito efeito.



**Figura 23 - Gráfico relacionando a dose de radiação em kGy e sua tonalidade de cinza final (de 0 a 100%, com 0% representando branco e 100% preto).**

## 7.2. Tratamento térmico

Os resultados obtidos com tratamento térmico complementaram os dados obtidos pelo tratamento com a irradiação por raios gama, ajudando a fomentar as teorias cogitadas para explicar as mudanças no material ocasionado por esses dois tipos de tratamentos.

O tratamento térmico de ágatas levou à perda da coloração nas ágatas acinzentadas, levando-as apresentar uma tonalidade próxima ao branco (Figura 24 e Figura 25), mesmo se realizado com temperaturas relativamente baixas de 150º, por exemplo, ou altas, de 400º. As diferenças ocorrem na velocidade da perda dessa cor: com o forno a 400ºC, a cor se torna branca em pouco tempo, em torno de 10 minutos, com a desvantagem de que o material apresenta trincas pelo rápido aquecimento. Já no aquecimento a temperaturas mais baixas, ao redor de 150º, são necessárias horas de aquecimento para o material perder as tonalidades de cinza e atingir cores mais próximas ao branco. Por outro lado, o aquecimento a baixas temperaturas evita a perda de água contida nas calcedônias. É possível notar uma perda gradual da cor nesse caso.



**Figura 24** - Amostra de calcedônia cinza com ametista, em estado natural (na esquerda), ao lado de uma amostra tratada termicamente (cerca de 400°C). As amostras têm cerca de 10 cm de comprimento.



**Figura 25** - Ágata seccionada, com a metade branca da esquerda tratada termicamente (cerca de 300°C) ao lado da metade natural. A placa possui cerca de 10 cm de diâmetro.

Em ágatas com coloração amarela natural, o aquecimento a 170° por uma hora resultou na mudança dessas cores para tons de laranja (Figura 26), em temperaturas relativamente baixas, ressaltando algumas bandas. A massa dessa amostra antes o aquecimento era de 44,8087 gramas que, após o aquecimento, passou a 44,6676 gramas, uma perda de 0,315%, coerente com a bibliografia consultada (Yamagishi *et al.* 1997) para aquecimento nessa faixa de temperatura.

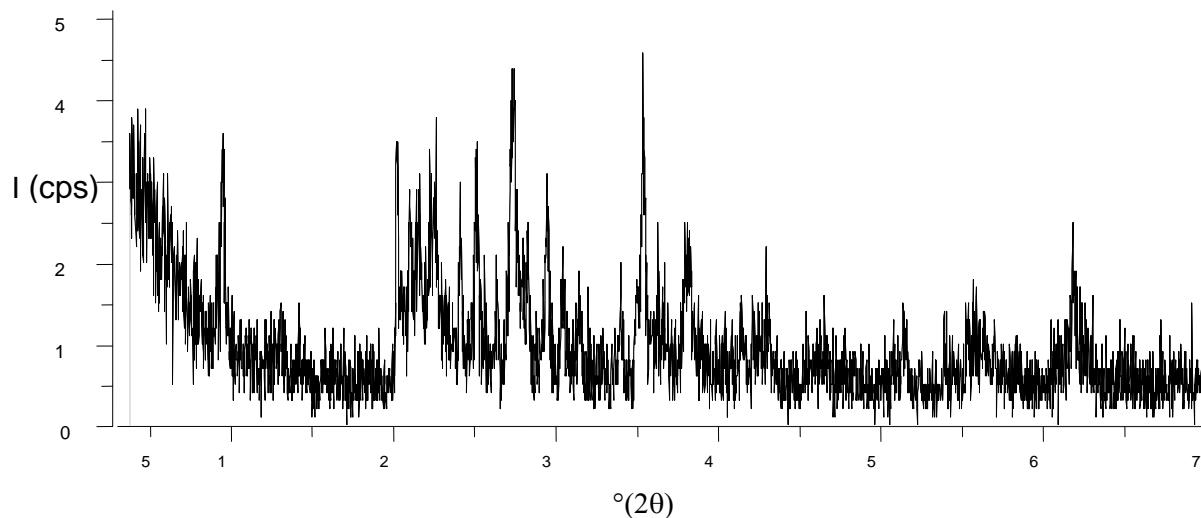


**Figura 26** - Amostra tratada a baixas temperaturas, cerca de 170°C (bordas), com naturais no centro. O conjunto possui cerca de 20 cm de comprimento.

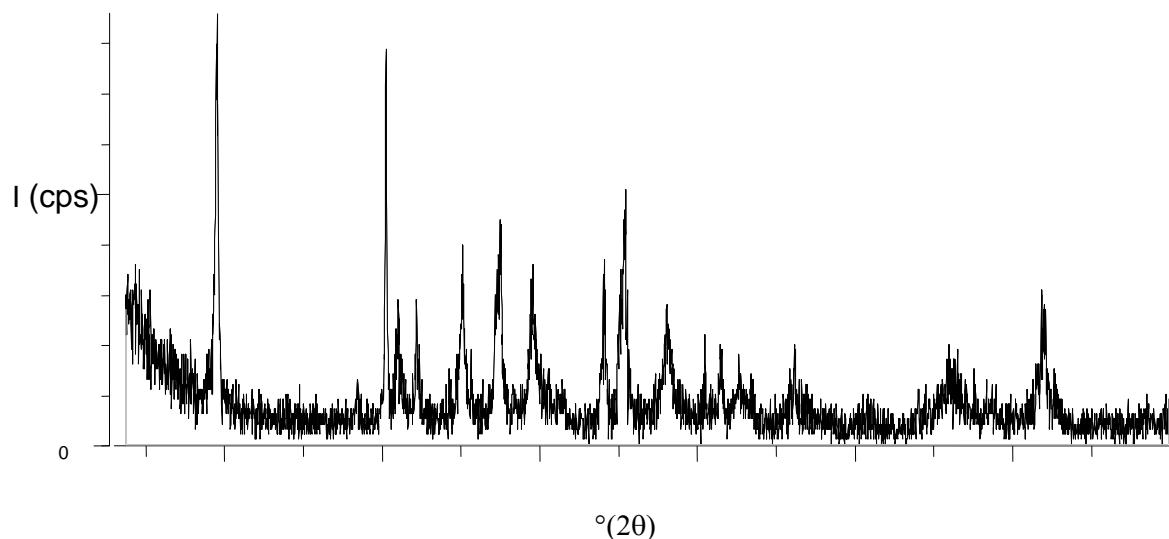
### 7.3. Difração de raios X

A difração de raios X obteve êxito em determinar qual era a mineralogia dos materiais de alteração analisados, encontrados em conjunto com a ágata. No estudo das ágatas por essa técnica, também foram obtidos alguns resultados relevantes, que implicam em alterações em suas células unitárias.

Nos difratogramas dos materiais de alteração (Figura 27 e Figura 28), foi possível determinar o material predominante como celadonita, mineral do grupo dos filossilicatos, semelhante à clorita. A celadonita é um material comum no preenchimento de amígdalas nos basaltos produzido pela alteração dessas rochas. Um aspecto a ser observado é que a celadonita que foi encontrada englobada na ágata, próximo a sua borda, é mais impura do que a encontrada nas vesículas como evidenciado pela presença de diversos picos não identificados nos difratogramas.

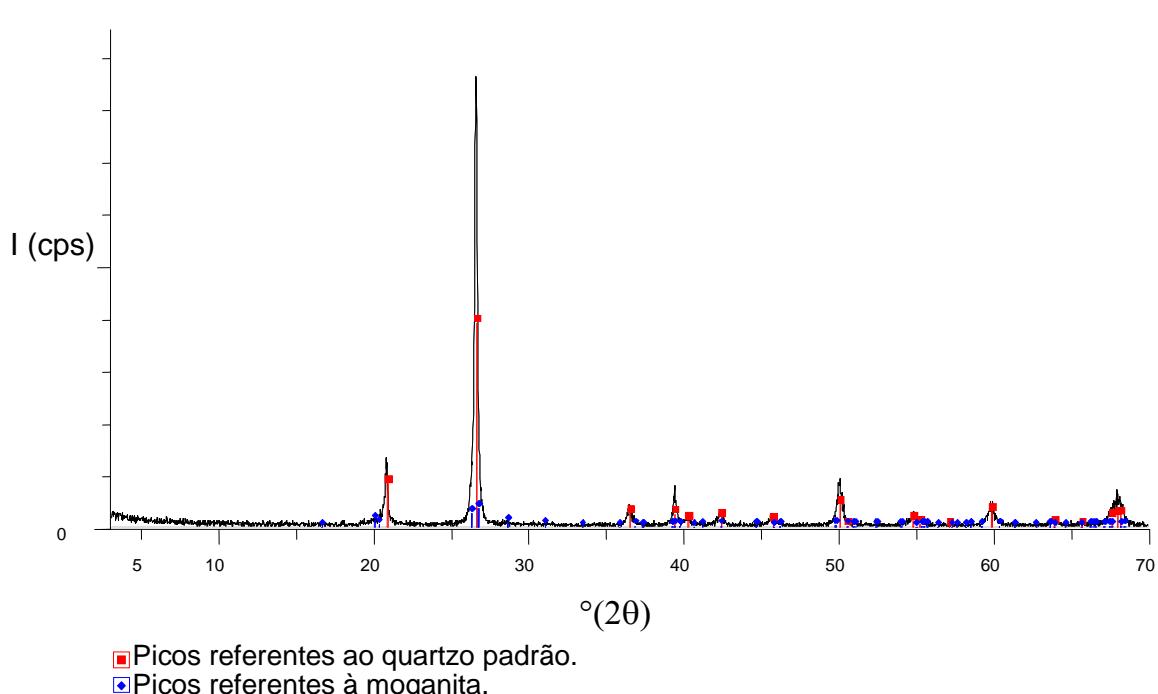
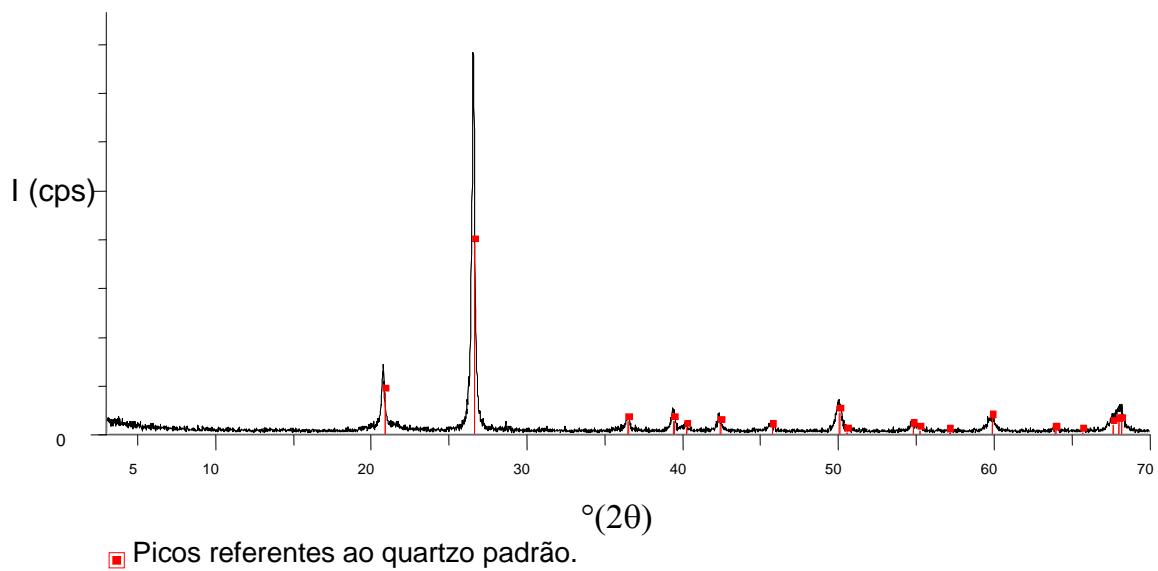


**Figura 27 - Difratograma do material de alteração encontrado no interior de uma placa de ágata, próximo a sua borda.**



**Figura 28 - Difratograma do material de alteração encontrado em amígdalas das rochas portadoras de geodos de ágata.**

A análise dos difratogramas das amostras de ágata permite a observação da predominância dos picos representativos do quartzo alfa nas amostras analisadas, como, por exemplo, no difratograma representado na Figura 29. É possível notar nos difratogramas que esses picos estarão levemente deslocados para valores de  $2\theta$  menores, indicando aumento dos parâmetros de  $a_0$  e  $c_0$  do quartzo, em relação à amostra padrão de quartzo. É possível observar picos menores, em parte dos difratogramas, como por exemplo, na Figura 30, que seriam coincidentes com os picos da moganita.



#### 7.4. Espectroscopia no visível

Após diversas analyses, com amostras de cores naturais (amarelo, verde e vermelho) como produzidas por tingimento (roxo, azul, verde e vermelho), obteve-se uma boa base de dados para estudos comparativos entre essas variedades.

Na Figura 31, observa-se que nas placas vermelhas é possível diferenciar com certa clareza, com base na espectroscopia, as diferenças entre as ágatas naturais e tingidas. É possível notar que as ágatas vermelhas naturais apresentam um pico de absorção entre 510 e 540 nm. Esse espectro é diferente do observado nas placas amarelas naturais (Figura 32). Levando em consideração os resultados obtidos com o tratamento térmico, é possível que essas cores sejam causadas por pigmentos semelhantes, só que em estado de oxidação diferente, como no caso em que a amostra passou de tons amarelados para vermelhos no tratamento térmico.

É importante citar que as amostras tingidas de vermelho possuíam uma leve tonalidade de magenta, enquanto as naturais eram mais próximas ao vermelho espectral. Isso pode ser explicado pela transmitância um pouco maior na faixa do azul nas placas tingidas em relação às naturais.

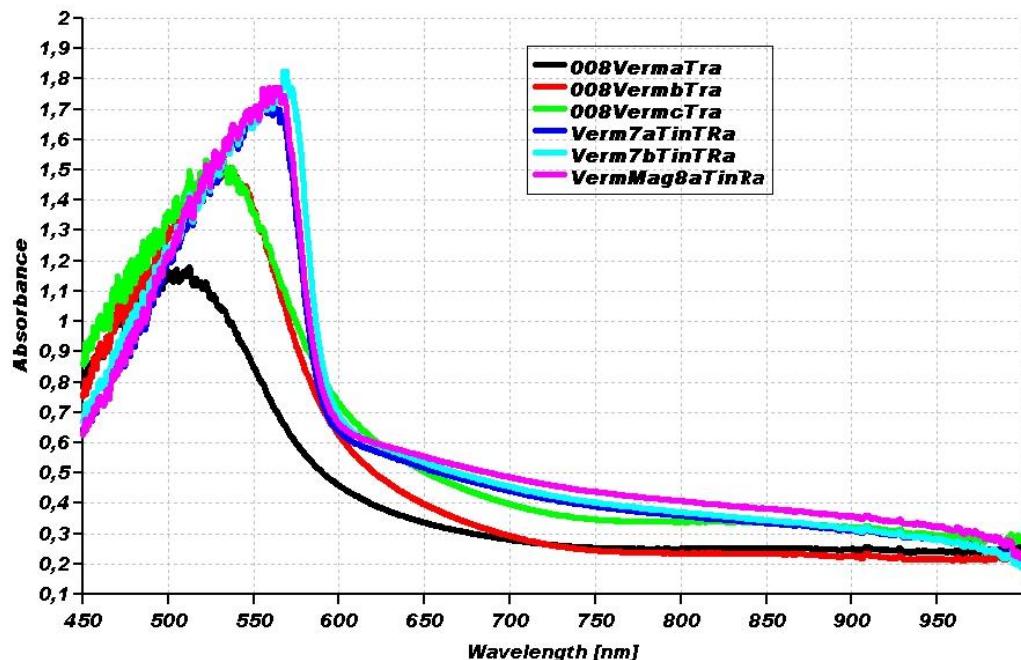


Figura 31 - Espectro de absorbância de ágatas vermelhas naturais (curvas com picos menores, entre 520 e 550 nm) e tingidas (curvas com picos maiores, ao redor de 570 nm).

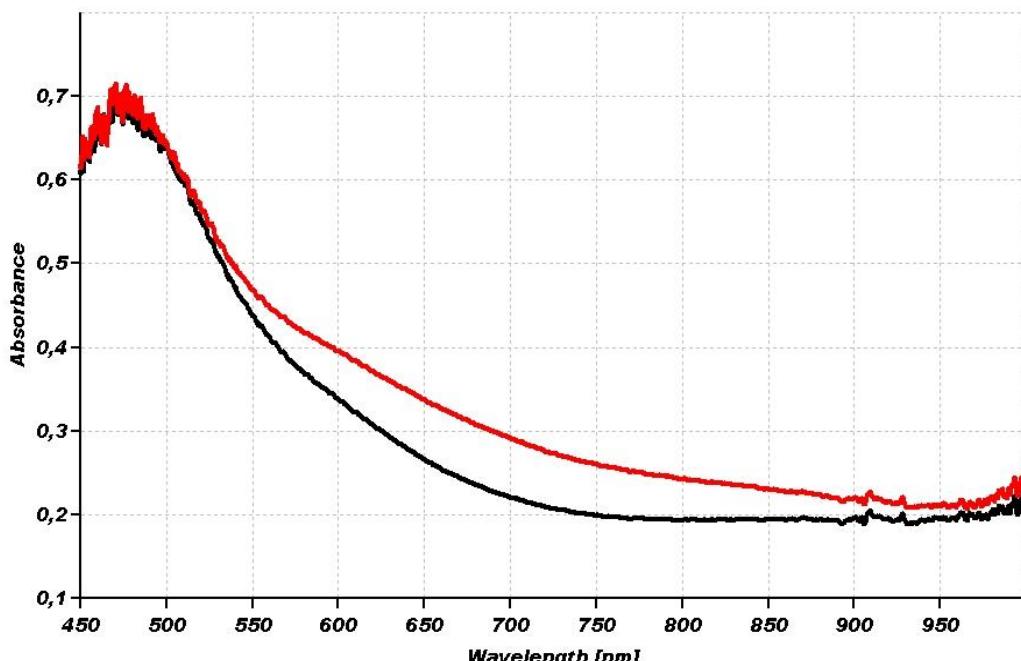


Figura 32 - Espectro de absorbância de ágatas amarelas naturais.

Nas placas de ágata com cores oriundas apenas de processos de tingimento na coleção, que são no caso as ágatas de cor azul (Figura 33) e as de cor roxa (Figura 34) é possível observar picos de absorção, que devem ser característicos dos seus corantes. Nas ágatas de cor azul é possível observar um pico de absorção entre 660 e 680 nm. No caso da cor roxa os picos de absorção estão localizados ao redor de 580 nm.

Baseando-se na literatura consultada, principalmente em Silva *et al.* (2007), a absorção das placas azuis pode ser causada pelo tratamento com ferrocianeto de potássio, que é corante azul utilizado no tingimento das ágatas no Rio Grande do Sul. Já a cor roxa é possivelmente dada anilinas, que são compostos orgânicos.

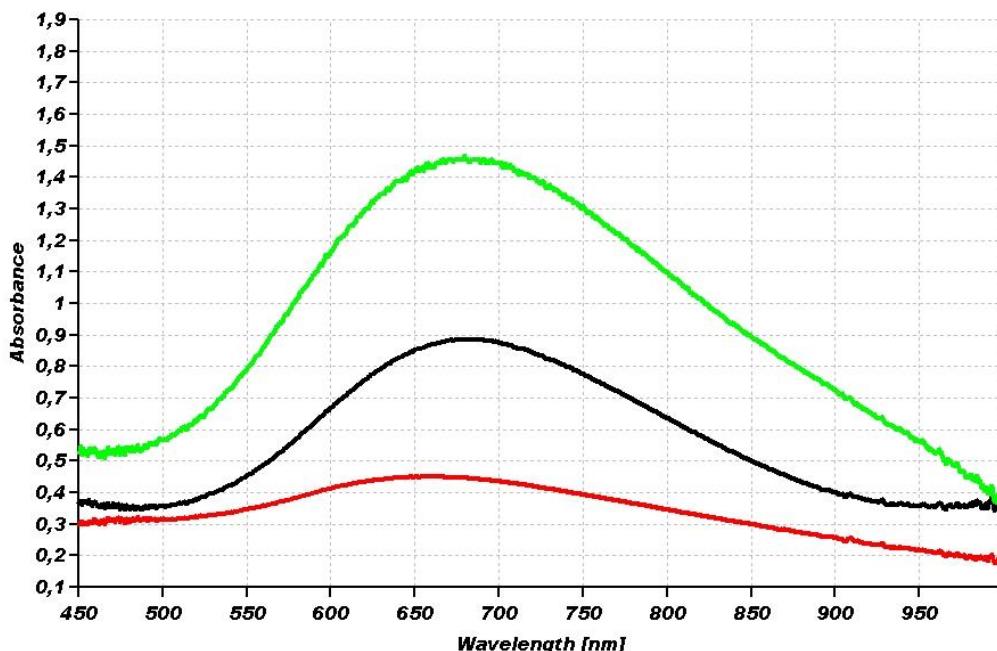


Figura 33 - Espectro de absorbância de ágatas azuis tingidas.

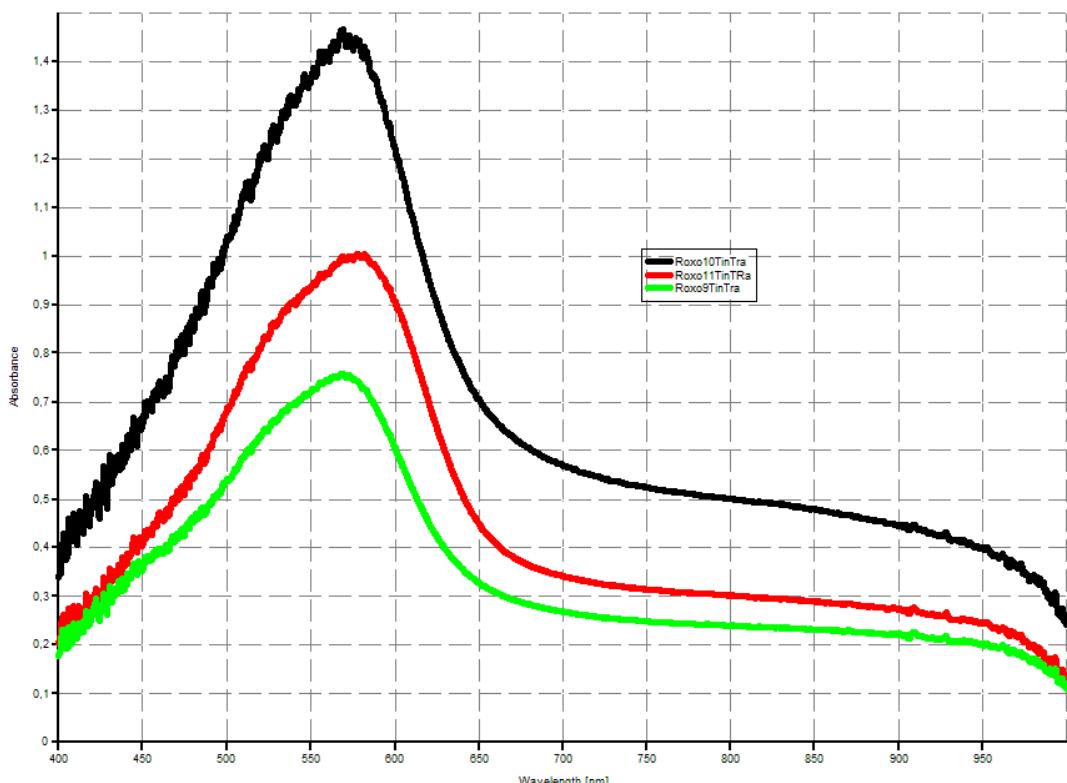


Figura 34 - Espectros de absorbância de ágatas tingidas de roxo.

O grupo de ágatas de cores verdes apresenta informações relevantes. O espectro de transmitância de uma ágata natural de coloração verde representado pela Figura 35 é importante para a comparação com ágatas que possivelmente passaram por processos de tingimento. É possível observar um pico de absorção entre 460 e 470 nm, além de um incremento na transmitância relativamente suave até ao redor 750 nm.

A Figura 36 representa o espectro de transmitância de ágatas tingidas de verde. É possível observar dois padrões entre os espectros presentes no gráfico. Isso possivelmente provém dos dois tipos de tingimentos citados na literatura para a coloração verde, que são as anilinas e o óxido de cromo. Possivelmente o óxido de cromo é a causa das curvas com dois picos de absorção acentuados. As curvas mais suaves devem ser causadas por corantes orgânicos.

A Figura 37 apresenta a interação de ágatas com tons de verde naturais com interação em corante em certas porções. É possível notar que ocorre certa interação do espectro das ágatas verdes naturais com o espectro causado pelo óxido de cromo. Possivelmente essas ágatas tinham leves tons de verde, e tentaram realçar essas cores pelo tingimento. Nas porções com maior influência do corante, é possível notar picos de absorção ao redor de 530 nm.

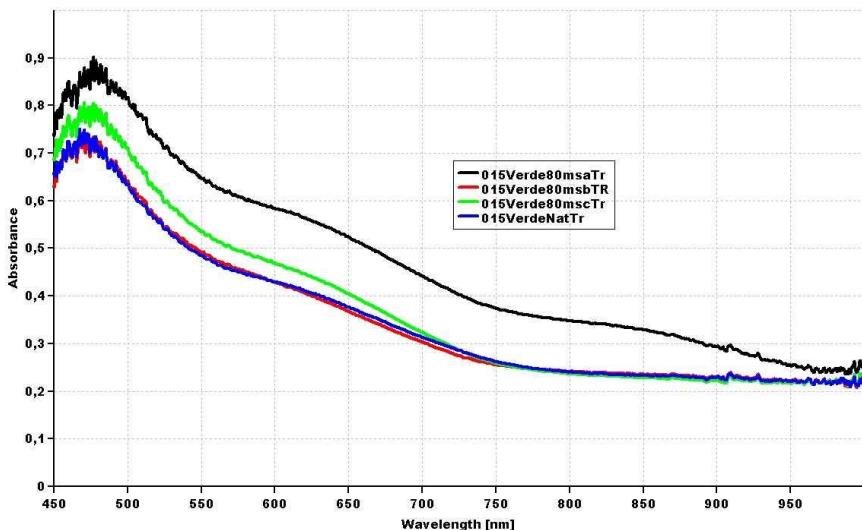


Figura 35 - Espectro de absorbância de ágata verde natural (mais de um ponto na amostra).

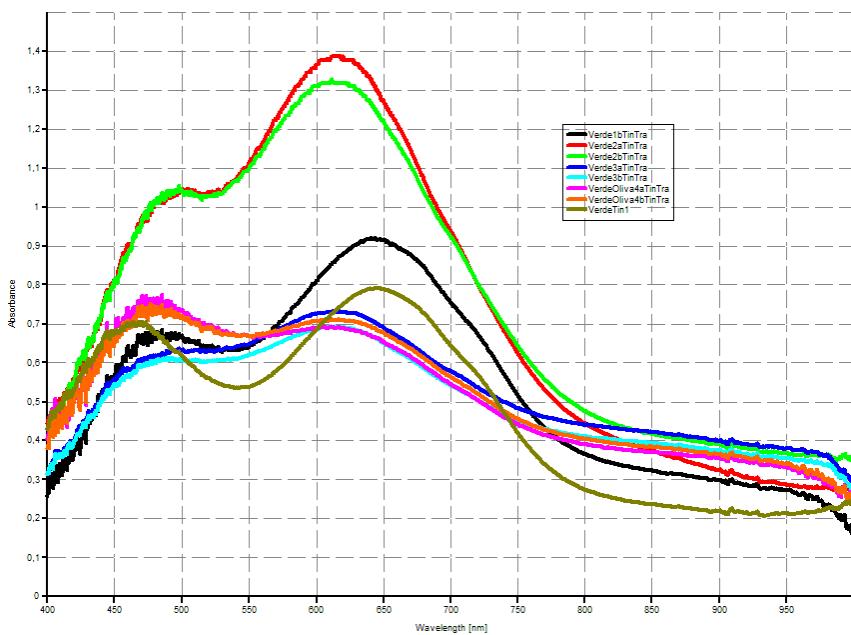


Figura 36 - Espectro de absorbância de ágatas verdes tingidas.

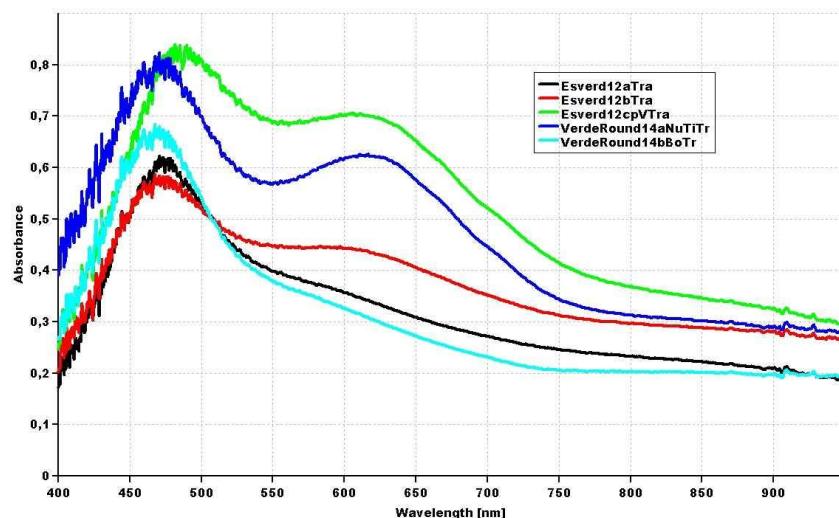


Figura 37 - Espectro de absorbância de duas ágatas verdes, com tingimento localizados em alguns pontos específicos.

## 7.5. Espectroscopia no infravermelho

Com a espectroscopia no infravermelho ficou claro a presença de água molecular nas amostras. É importante ressaltar a presença de picos entre 2900 e 2800 cm<sup>-1</sup> são causados pela presença do bálsamo do Canadá, utilizado na confecção das lâminas delgadas, e não por alguma propriedade da calcedônia.

Na análise da lâmina Nº3 (Figura 38), podemos notar pela espectroscopia no infravermelho o aumento relativo da hidratação das fibras de calcedônia presentes na borda da ágata (ponto 1) em relação as fibras de seu centro (ponto 4). Nesse espectro já é possível notar claramente o pico em 3400 cm<sup>-1</sup> causado pela presença de silanol nas ágatas.

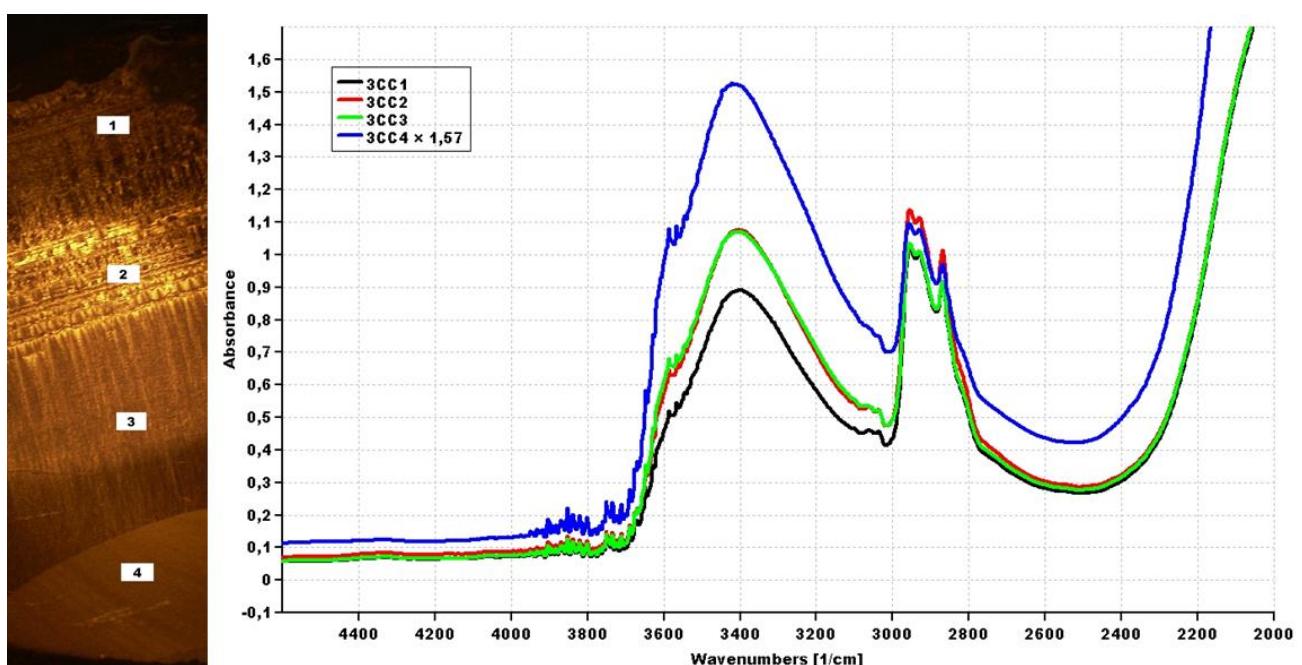
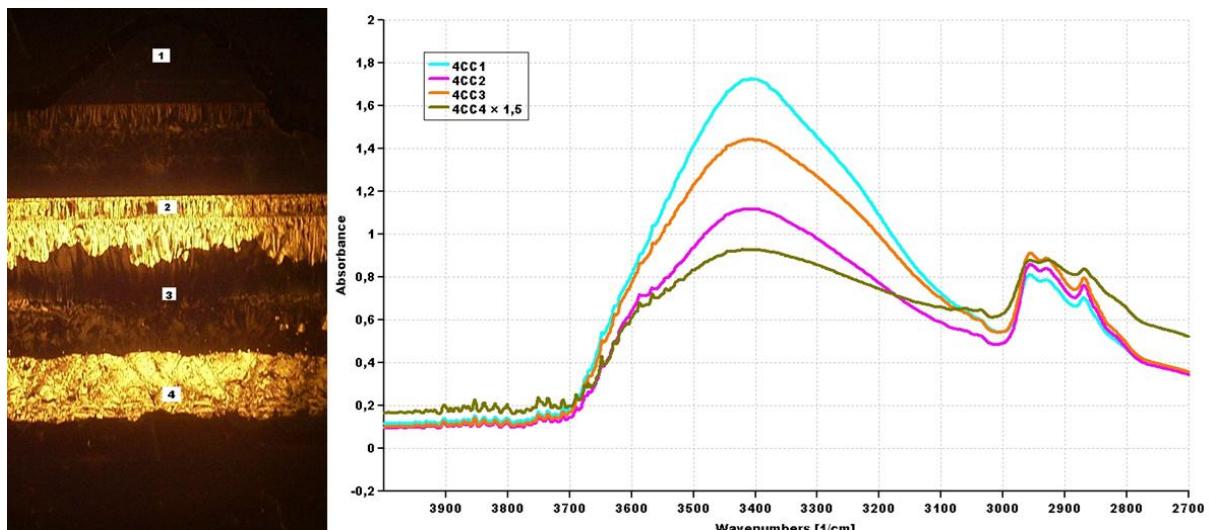


Figura 38 - Espectros de infravermelho da lâmina delgada Nº 3 indicando o pico da água molecular (3400 cm<sup>-1</sup>) na calcedônia. A imagem da Lâmina Nº3, com pontos referentes as análises tem cerca de 6 cm de comprimento. Os picos entre 2800 e 2900 cm<sup>-1</sup> são produzidos pelo bálsamo do Canadá.

No estudo de detalhe da lâmina Nº4 (Figura 39), pela espectroscopia no infravermelho podemos notar que as partes ricas em calcedônia (representados pelos pontos 1 e 3) são mais ricas em água do que as partes com quartzo macrocristalino (representados pelos pontos 2 e 4). Também é possível notar que a quantidade de água diminui da base (ponto 1) para o topo (ponto 4) no bandamento Uruguai representado por essa Lâmina delgada.



**Figura 39 - Espectros de infravermelho da lâmina delgada N° 4** indicando o pico da água molecular (3400 cm<sup>-1</sup>) na calcedônia e no quartzo. A imagem da Lâmina N°3, com pontos referentes as análises tem cerca de 4 cm de comprimento. Os picos entre 2800 e 2900 cm<sup>-1</sup> são produzidos pelo bálsamo do Canadá.

## 7.6. Análise de lâminas delgadas

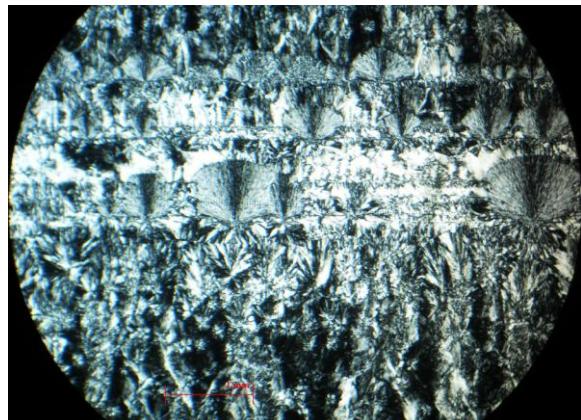
Com auxílio da luz polarizada em seção delgada, mesmo sem aumento, foi possível observar diversas feições interessantes nas lâminas delgadas, além da sua estrutura fibrosa. Entre as feições observadas estão à mudança entre as variedades de fibras de calcedônia e a sua composição geral (quartzo macrocristalino, diferentes formas de fibras de calcedônia, e opala). As lâminas foram estudadas com um maior detalhe no microscópio petrográfico, onde foi possível observar a estrutura microscópica das fibras e sua organização. Essas feições não foram observadas nas placas polidas, mesmo nas mais finas, pois sua espessura era relativamente grande em relação ao tamanho das fibras de calcedônia, tornando a luz polarizada difusa.

É possível notar em parte das amostras intercalações, como na amostra representada pela Figura 40. Essa amostra apresenta uma intercalação de calcedônia com quartzo macrocristalino. É possível notar que após a presença do quartzo macrocristalino, as fibras de calcedônia utilizam a banda de quartzo como substrato para seu desenvolvimento.

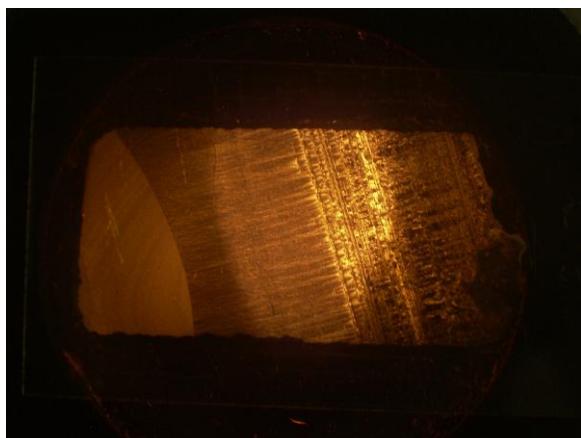


**Figura 40 – Lâmina delgada observada no polariscópio com fibras de calcedônia intercaladas por quartzo.** A lâmina possui cerca de 6 cm de comprimento.

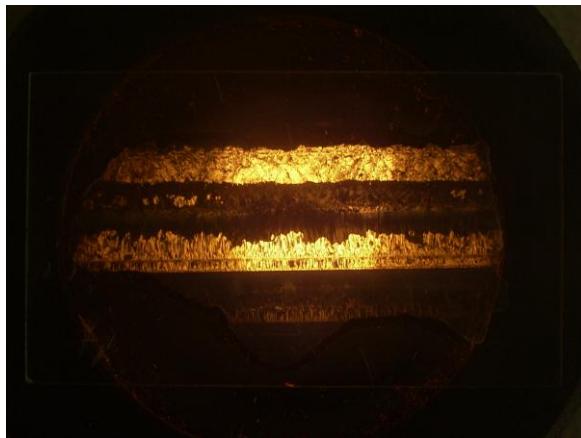
Nas amostras que apresentam o bandamento “tipo Uruguai” pode ser observado variação de composicional ou estrutural entre suas bandas. Em alguns casos essas bandas são representadas apenas por quartzo fibroso (Figura 41 e Figura 42). Em outros casos ocorre à intercalação entre materiais distintos, como observado na Figura 43, em que há a intercalação entre quartzo macrocristalino e calcedônia com opala.



**Figura 41** - Fotomicrografia do bandamento Uruguai, onde é possível notar o crescimento com esferulítico em algumas das bandas. O comprimento da imagem é cerca de 8 mm.



**Figura 42** - Lâmina delgada de ágata observada no polariscópio com fibras crescendo a partir do bandamento tipo Uruguai. A lâmina possui cerca de 6 cm de comprimento.

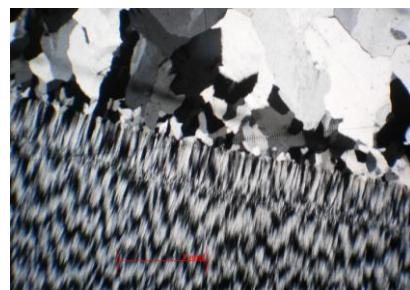


**Figura 43** - Lâmina delgada observada no polariscópio de amostra com bandamento tipo Uruguai, com intercalações de quartzo macrocristalino e calcedônia com opala. A lâmina apresenta cerca de 6 cm de comprimento.

Em parte das lâminas é possível observar as fibras servindo como núcleo de orientação para o crescimento do quartzo macrocristalino (Figura 44 e Figura 45). Essa observação é baseada na orientação óptica das fibras e dos cristais de quartzo macrocristalino. É possível ver também a extinção rítmica (Figura 45), conhecida na literatura como “Runzelbänderung” (Heaney 1993). Runzelbänderung pode ser traduzido como “bandamento em rugas”.



**Figura 44 - Lâmina delgada de ágata observada no polariscópio, com quartzo macrocristalino no topo. A lâmina tem 6 cm de comprimento, aproximadamente.**



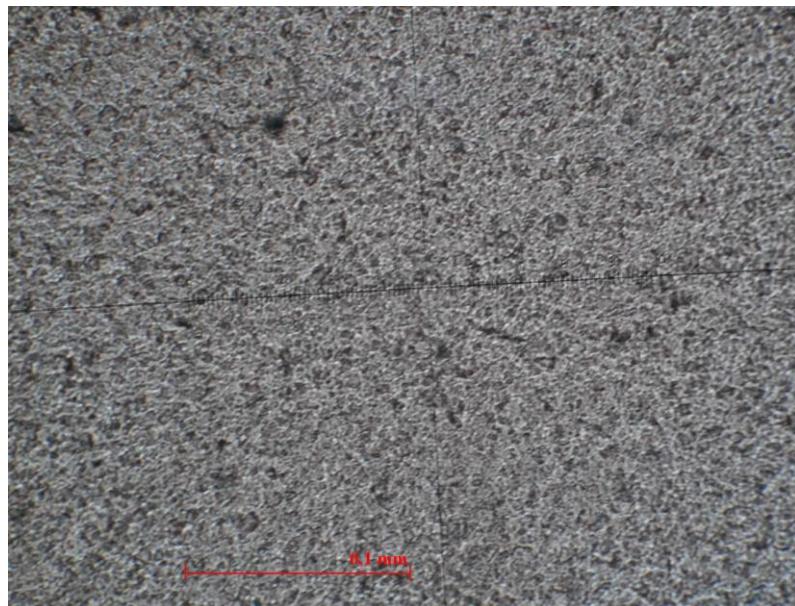
**Figura 45 - Fotomicrografia na qual é possível observar em detalhe a feição "Runzelbänderung" e a passagem das fibras para quartzo macrocristalino. A comprimento da imagem é cerca de 5 mm.**

Em parte das amostras, a passagem de fibras para quartzo macrocristalino não é contínua, como por exemplo, na amostra representada pela Figura 46. Nessa amostra a divisão entre as fibras de calcedônia e quartzo macrocristalino é dada apenas por bandas mais ricas em óxidos de ferro, que no caso da figura é marcado pela cor mais escura. Desconsiderando essa feição, a passagem das fibras para quartzo macrocristalino é abrupta. As fibras não atuam como núcleo de cristalização como nos casos mostrados anteriormente.



**Figura 46 - Lâmina delgada de ágata observada no polariscópio, na qual é possível notar o desenvolvimento das fibras na base até o quartzo macrocristalino no topo. A lâmina possui cerca de 6 cm de comprimento, aproximadamente.**

Com as lâminas delgadas feitas com orientação perpendicular ao crescimento das fibras de calcedônia, foi possível identificar diversas feições, como o tamanho diminuto das fibras (Figura 47, algo ao redor de 5 microns de diâmetro) e agrupamento dessas fibras com uma mesma orientação ótica (Figura 48). Foi observado que algumas das bordas dessas fibras são envolvidas por óxidos, e que essas fibras apresentam uma simetria hexagonal, aproximadamente. Infelizmente essa feição não pode ser fotografada com clareza, devido seu tamanho diminuto.



**Figura 47 - Fotomicrografia de corte perpendicular à elongação das fibras. O comprimento da imagem é cerca de 0,3 mm.**



**Figura 48 - Fotomicrografia, com a placa de gipsita, para realce da orientação das fibras. O comprimento da imagem é cerca de 0,4 mm.**

## 7.7. Análise de placas polidas

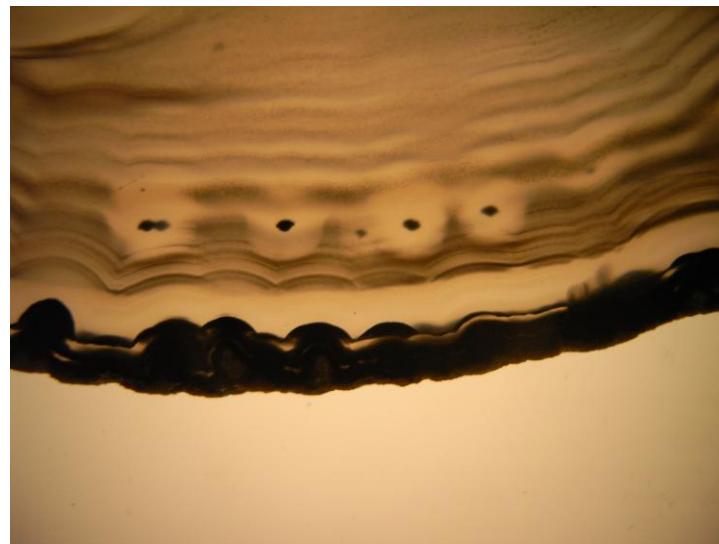
A análise de placas polidas de ágatas do Rio Grande do Sul mostrou a grande diversidade do material existente, além de mostrar evidências importantes sobre sua gênese e desenvolvimento.

Uma observação relevante ao material explotado no Rio Grande do Sul é a presença de ágatas que apresentam o fenômeno íris (Figura 7 e Figura 49). Mesmo o material não sendo preparado especialmente para apresentar essa propriedade, com as placas sendo muito mais espessas que o recomendado para esse fim é possível observar o fenômeno em parte das amostras. Esse fenômeno ocorre preferencialmente nas placas transparentes.



**Figura 49 - Placa de ágata observada com luz transmitida, apresentando fenômeno íris restrito as bordas, onde suas fibras são mais finas. A placa possui cerca de 7 cm de comprimento.**

Outro aspecto relevante foram placas que apresentava óxidos concentrados em alguns pontos da amostra. Em alguns dos casos observados, os óxidos eram claramente provenientes do material que dava cor ao bandamento (Figura 50), provavelmente pela difusão desses óxidos no interior da ágata e o aglutinamento destes em pequenos cristais. Em outros casos o material que geralmente causa a pigmentação de bandas das ágatas aparentemente se concentrou durante a formação da ágata, formando pequenos cristais (Figura 51). Em algumas amostras, como por exemplo, a Figura 52, ocorrem materiais em bandas próximas ao seu centro, como opalas. Isso que contrariam de certa forma, a ordem teórica de cristalização das ágatas, com as porções mais amorfas e criptocristalinas nas bordas gradando para quartzo macrocristalino no centro.



**Figura 50 - Óxidos (pontos pretos) concentrados em banda de ágata. Os óxidos apresentam cerca de 2 mm de diâmetro.**



**Figura 51 - Placa com inclusões vermelhas no seu interior, provavelmente hematita. A placa possui cerca de 10 cm de diâmetro.**



**Figura 52 - Ágata com possível banda de opala (parte branca). A placa possui cerca de 8 cm de diâmetro.**

Na formação da ágata, é citado na literatura (Macpherson 1993, Pabian *et al.* 2006, Akhavan acess. 01 ago 2012) que seu desenvolvimento começa a partir de pequenas semiesferas de calcedônia, formando um bandamento hemisférico, nem sempre perceptível ao olho nu. Os contatos entre as semiesferas de calcedônia formam as angulosidades nas ágatas. Na Figura 53 é possível observar um bandamento hemisférico muito bem desenvolvido, inclusive em relação aos outros bandamentos hemisféricos presentes na amostra.



**Figura 53 - Ágata com crescimento hemisférico, relativamente de grande porte, com cerca de 1,5 cm de diâmetro.**

É possível observar conhecidas como estruturas de escape em diversas amostras (Figura 54, Figura 55 e Figura 56). Na Figura 55 é possível notar que o material presente no interior do geodo se trata de areia remobilizada silicificada, indicando uma possível fonte de sílica para a formação dessa amostra.



**Figura 54 - Ágata com aparente estrutura de escape. A distância entre os dois “pontos de escape” é de cerca de 4 cm.**



**Figura 55 - Ágata com aparente estrutura de escape com material semelhante à areia remobilizada em seu interior. A imagem representa uma área de cerca de 4 cm de largura.**



**Figura 56 – Ágata observada com luz transmitida, com quartzo macrocristalino no centro e deformação nas bandas concêntricas. A placa possui cerca de 8 cm de diâmetro.**

Mesmo sem ocorrer o escape da sílica gel, podemos notar que em algumas amostras de ágatas apresentam deformação plástica do material no interior das placas, sem apresentar escape aparente do material em seu interior. É possível notar a formação de novos bandamentos concêntricos de ágatas, com seus núcleos deslocados do centro das placas (Figura 57, Figura 58 e Figura 59).



**Figura 57 - Ágata com pequeno centro derivando do centro maior. A placa tem cerca de 6 cm de diâmetro.**



**Figura 58 - Ágata com pequeno centro derivado do centro principal. A figura representa uma área com cerca de 3 cm de comprimento.**



**Figura 59 - Ágata com pequeno núcleo deslocado do seu centro. A placa possui cerca de 9 cm de diâmetro.**

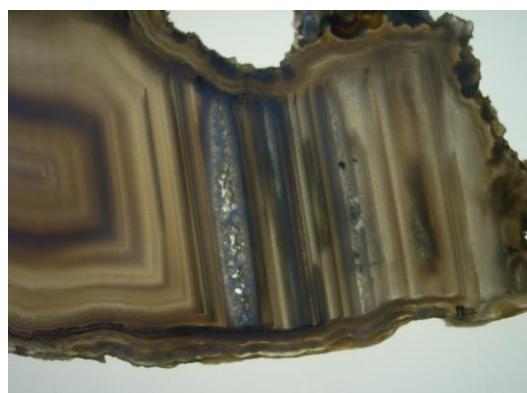
Em diversas amostras é possível observar a presença do bandamento tipo Uruguai, tanto no centro de amostras (Figura 12 e Figura 60), como próximo às bordas das amostras (Figura 61). É interessante notar que em algumas dessas amostras o bandamento tipo Uruguai apresenta quartzo macrocristalino (Figura 63 e Figura 64) com cristais que crescem que irradiam para o centro da banda. Isso pode ser uma possível feição de substituição. Podemos observar em outras amostras algo semelhante, mas não ocorrendo especificamente no bandamento tipo Uruguai (Figura 64).



**Figura 60 - Placa de ágata com bandamentos do tipo Uruguai em seu centro. A placa possui cerca de 8 cm de comprimento.**



**Figura 61 - Placa de ágata com bandamento Uruguai. A placa possui cerca de 6 cm de diâmetro.**



**Figura 62 - Placa com bandamento tipo Uruguai com quartzo macrocristalino. A figura representa uma área com cerca de 6 cm de comprimento.**



**Figura 63 - Placa com bandamento tipo Uruguai com quartzo macrocristalino em uma das bandas. A figura representa uma área com cerca de 4 cm de comprimento.**



**Figura 64 - Placa de ágata com cristais de ametista. A placa tem cerca de 9 cm de comprimento.**

É possível notar em parte das amostras uma feição de ressecamento semelhante a uma greta de contração em algumas amostras, como observado na Figura 65. O interessante dessa feição é que ela não afeta a amostra inteira, apenas o seu interior. Durante a formação dessa feição, as bordas e o centro da amostra estavam em estágios diferentes de desenvolvimento.



**Figura 65 - Placa de ágata com possível estrutura de ressecamento e com entrada de óxidos e outros materiais em seu interior. A placa possui cerca de 11 cm de diâmetro.**

Em algumas amostras é possível notar a presença de material verde em seu interior, discriminado como celadonita pela difração de raios X (Figura 66, Figura 67, Figura 68 e Figura 69). Na Figura 69 é possível observar uma feição interessante, com um pouco de celadonita aprisionada em um pequeno “canal” no interior da amostra, provando que a origem da celadonita, nesse caso é exógena.



**Figura 66 - Placa com celadonita em seu centro. A placa possui cerca de 7 cm de diâmetro.**



**Figura 67 - Placa de ágata com celadonita (material verde) e quartzo macrocristalino em seu interior. A placa possui cerca de 7 cm de comprimento no eixo maior.**



**Figura 68 - Placa de ágata com celadonita entre os cristais de quartzo macrocristalino. A placa possui cerca de 5 cm de diâmetro.**



**Figura 69 - Placa de ágata mostrando a entrada de celadonita por uma abertura até seu centro. A Placa possui cerca de 7 cm de comprimento.**

É possível notar o bandamento tipo Uruguai truncado em uma amostra (Figura 70). Isso mostra uma mudança de posição do geodo durante sua formação, já que o bandamento Uruguai é um indicador geopolital. Essa mudança indica um ambiente não estável durante a formação da ágata nesse geodo.



**Figura 70 - Placa de ágata com bandamento Uruguai em duas posições distintas. A placa possui cerca de 5 cm de diâmetro.**

Podemos observar stalactites de calcedônia em formas de tubo, na Figura 70, em um geodo não preenchido por calcedônia. Esse tipo de estrutura é o possível gerador das estruturas em forma de tubo e olhos encontrados nas ágatas do Rio Grande do Sul (Figura 4, Figura 6, Figura 11 e Figura 72).



**Figura 71 - Geodo de grande porte com stalactites de calcedônia. As stalactites de calcedônia possuem cerca de 6 cm de comprimento.**



**Figura 72 - Placa de ágata com tubos. A placa possui cerca de 8 cm de diâmetro.**

As placas de ágata apresentavam uma grande diversidade de pseudomorfos inclusos (Figura 10, Figura 73 e Figura 74). Esses cristais pré-existentes nas cavidades foram englobados pelo material de sílica gel que preencheu a cavidade e sofreram substituição, preservando sua forma. É possível observar em geodos não preenchidos por ágatas a presença de zeólitas semelhantes às encontradas nas placas de ágata (Figura 75), além de outros minerais diversos (Figura 76).



**Figura 73 - Placa de ágata, com pseudomorfos de zeólita, observada por luz transmitida. A placa possui cerca de 7 cm de diâmetro.**



**Figura 74 - Placa de ágata com pseudomorfos de zeólita na base. A Placa apresenta cerca de 5 cm de diâmetro.**



**Figura 75 - Zeólitas observadas no interior de um geodo. Os cristais tem aproximadamente 6 cm de comprimento.**



**Figura 76 - Calcita com hábito conhecido como "dente de cão", crescendo sobre cristais de ametista. Os cristais de calcita tem cerca de 2 cm de comprimento.**

## 8. Interpretação e Discussão dos Resultados

### 8.1. Irradiação por raios gama

Uma possível explicação para a mudança de cores nas amostras de ágata e opala seria o deslocamento do hidrogênio do silanol, causado pela radiação. Esse deslocamento pode produzir o defeito NBOHC, ou “non-bonding oxygen hole center”, responsável também pela cor esverdeada do quartzo (Henn & Schultz-Güttler 2011). Compostos com menos água teriam respostas diferentes aos ricos em água. A luz sofreria uma absorção preferencial, tornando o quartzo, a calcedônia e a opala coloridos. Esta observação de coloração por irradiação é diferente da explicação convencional explicando as cores cinzas e azuladas de variedades de sílica pelo espalhamento da luz (efeito Kubelka-Munk), semelhante da formação de cor azul do céu.

A resposta da irradiação em amostras que ressaltaram o bandamento das amostras de ágata seria explicado pela diferença de quantidade de água em cada banda, isso corroboraria para a tese de formação das ágatas pela separação de fases mais hidratadas e anidras, a partir de um gel de sílica, explicando em parte, a formação do bandamento nas ágatas.

As amostras de ágatas e calcedônia do Rio Grande do Sul apresentam, no geral, tonalidades mais acinzentadas do que amostras provenientes de Maharashtra, na Índia. Podemos explicar isso com base no maior tempo de exposição a radiação de fundo, de origem natural, proveniente das rochas hospedeiras desses materiais, já que os derrames da Bacia do Paraná, datados com idades que vão de 134,7 à 128,7 Ma (Bazzi *et al.* 2003), são mais antigos que os de Deccan, que são datados entre 68,7 até 66,6 Ma (Duncan & Pyle 1988). Mesmo que essas idades não representem a idade de formação das ágatas, é possível inferir que as ágatas da Bacia do Paraná são mais antigas que as do Deccan. Partindo desse pressuposto, e com base nos resultados obtidos com a irradiação por raios gama, é possível interpretar que a cor original das ágatas (e calcedônias) quando puras é branca e que a cor cinza provém da interação da radiação natural com as ágatas ao longo do tempo. Quanto maior o tempo de interação, intensidade dessa radiação e maior quantidade de água em sua estrutura, mais saturada deverá ser essa cor. Um resultado interessante que corrobora com essa teoria é o do estudo de placas de ágatas com doses calibradas de radiação. Esse estudo mostrou o incremento dos tons de cinza de maneira praticamente constante com doses mais baixas. Conforme as doses aumentaram, as amostras começaram a ter mudanças menores. Provavelmente com o aumento das doses essas cor atingiria um patamar máximo e a radiação pararia de ter efeitos notáveis. Isso seria causado devido ao deslocamento da maioria dos átomos de hidrogênio das moléculas de silanol presentes na amostra.

## 8.2. Tratamento térmico

A passagem da cor cinza na ágata passando para branco pode ser explicado pela volta do hidrogênio do silanol ao seu sítio original, que com aumento de temperatura, passa de um estado metaestável e retorna a sua condição de estabilidade natural, desfazendo o defeito NBOHC. Esse efeito é reversível, pois molécula de silanol não é destruída pelo aumento controlado da temperatura, pois a maior parte da água estrutural do quartzo tende a se manter até temperaturas de 200°C (Yamagishi *et al.* 1997), além de ser observado empiricamente o retorno à tonalidades de cinza de amostras previamente aquecidas, após o tratamento de irradiação por raios gama. Essa mudança de cor, passando de tons de cinza para tonalidades de branco, corrobora com os resultados e interpretações provenientes dos tratamentos por irradiação, em relação a origem das cores das ágatas e calcedônias de cores cinza, características da região de estudo (conhecido como “Umbu”).

A mudança de cor nas amostras com tons de amarelo que passaram para tons alaranjados pode ser explicada pela presença de ferro nessas amostras. Com o aquecimento, o ferro muda seu estado de oxidação, passando de  $Fe^{+2}$  para  $Fe^{+3}$ , o que leva a absorção seletiva da luz diferente nos dois casos, alterando a cor natural das ágatas tratadas por esse método. As bandas ressaltadas provavelmente eram as mais ricas em óxidos de ferro. A presença desses óxidos de ferro pode ser explicado por uma percolação posterior de fluidos com ferro em solução, que permeou as diversas bandas, com diferença de porosidade entre si, atuando como um tingimento natural.

## 8.3. Difração de raios X

A identificação do material de alteração de cor verde como celadonita, predominantemente, é algo coerente, já que esse mineral é comum no preenchimento de vesículas. Outros picos são observados na difratometria de raios X em amostras do material verde, o que abre uma grande quantidade de possibilidades para quais seriam os minerais acessórios da celadonita. Por esse motivo, não foi possível determinar quais seriam esses minerais apenas pela difração de raios X. Somente com análises químicas mais apuradas seria possível determinar quais seriam esses minerais. O fato da celadonita englobada na ágata ser mais impura do que as encontradas nas amígdalas sugestiona que possa haver uma participação de fluídos que podem ter contaminado ou alterado essa celadonita.

É possível notar nos difratogramas das ágatas que os picos do quartzo alfa encontrado não coincidem perfeitamente com o do quartzo alfa ideal. Isso pode ter origem em leves mudanças no retículo cristalino do quartzo nas amostras de ágata ou em uma superposição de picos. A moganita, cujos picos são muito próximos ao do quartzo alfa, não foi identificada em todos os difratogramas. Mesmo que essas análises foram realizadas com

o dobro de passos que o LDRX usa rotineiramente, elas precisariam ser ainda mais detalhadas, para que permitissem uma definição mais precisa de possíveis sobreposições e a detecção de quantidades pequenas de moganita com maior precisão, para ser possível estimar seus teores em relação ao quartzo macrocristalino.

#### **8.4. Espectroscopia no visível**

Com uma análise do espectro do visível, feita com um equipamento portátil foi possível observar muitas feições relevantes. Foi possível observar grandes diferenças entre os espectros das placas de mesma cor, como por exemplo, nas placas de coloração vermelha, se essas cores eram naturais ou provenientes do tingimento. A espectroscopia no visível pode ser muito útil para determinar se as ágatas têm cores naturais ou artificiais. Para isso seria necessária uma base de dados com o espectro de ágatas naturais e tingidas.

A determinação dos óxidos que dão cor às ágatas também é bem aplicável com essa técnica. Foi possível determinar com o equipamento utilizado que o pigmento que é responsável pela cor vermelha nas ágatas naturais é a hematita, já pico da absorção observado nas amostras naturais é coerente com o pico da hematita citado na literatura, que é de 531 nm. Com equipamentos mais precisos, deve ser praticável determinar outros óxidos com picos menos diferenciados e estimar quantificar seus teores se houver mistura, aplicando para essa finalidade técnicas semelhantes às descritas por Scheinost *et al.* (1998).

É interessante notar que no caso dos espectros das placas tingidas de verde, o fato de apresentarem dois tipos de absorção diferentes, possivelmente causados por dois tipos de corantes distintos. Segundo a literatura, os corantes de origem orgânica são sujeitos a degradação ao longo do tempo pela interação com a luz. Pode ser interessante a aplicação dessa técnica para separar ágatas com os dois tipos de tingimento, se para o fim for necessário um material com maior resistência a fotodegradação.

#### **8.5. Espectroscopia no infravermelho**

Os resultados da espectroscopia FTIR (infravermelho por transformada de Fourier) deixavam comparar a presença de água e de silanol em pontos específicos nas ágatas. Essa análise local foi importante para definir as diferenças de hidratação entre as fibras de calcedônia e o quartzo macrocristalino. Outro fator relevante evidenciado por essa análise foi de como a água se distribuía nas amostras, e as variações entre o centro e a borda, o que pode dar informações sobre sua gênese.

O aumento do teor de água no centro da ágata na amostra é discordante com o descrito na literatura por Lee (acess. 8.12.2011 a), em que, segundo o autor, o teor de água na calcedônia deveria diminuir para o centro, devido à cristalização da ágata iniciando nas bordas do geodo e tendendo ao quartzo macrocristalino no centro, que é menos rico em silanol.

É observado que, nas calcedônias amostradas, apresentam uma quantidade muito mais baixa de silanol do que o esperado. A causa desse efeito pode ser pela espessura diminuta da lâmina delgada, devido ao seu processo especial de polimento, o que mascarando o silanol. Essa feição também pode ser uma característica especial das amostras de calcedônias analisadas.

## 8.6. Análise de lâminas delgadas

A análise ao microscópio petrográfico das seções delgadas de ágata foi particularmente útil para observar a transição das fibras para o quartzo macrocristalino. Em algumas amostras é possível observar a continuidade dessas fibras até o quartzo macrocristalino, como se a fibra de calcedônia atuasse como um núcleo para a formação do quartzo (Figura 45). Essa feição é observável graças a uma mesma orientação ótica dos cristais e das fibras. Como o efeito foi observado em apenas parte das amostras que apresentavam essas duas fases, é possível interpretar dois modelos possíveis para essas ágatas. A primeira seria a formação contínua, com as fibras de calcedônia passando diretamente para o quartzo e a segunda o desenvolvimento posterior dos cristais de quartzo, sobre a calcedônia já formada.

Como em parte das amostras observaram-se mudanças de fases entre quartzo e ágata, inclusive intercalações. Esse fato de certa maneira contraria a literatura mencionada, que considera a ágata formada a partir de um evento único, sugerindo mais de um modelo genético para as ágatas em geral e das do Rio Grande do Sul. Isso é corroborado com o fato de algumas amostras apresentarem mais de uma camada de quartzo macrocristalino, o que implicaria em duas fases de crescimento distintas, ou ao menos, mudanças na composição química dos fluídos geradores.

Foi possível observar outras feições nas lâminas delgadas que, segundo a literatura consultada, só foram descritas com auxílio de microscópios eletrônicos (de varredura e de transmissão), como por exemplo, no trabalho de Taijing & Sunagawa (1994). A vantagem de se observar essas imagens por meio de lâminas de seções delgadas de ágata é o fato de ser um método que afeta menos as fibras. Outro fato importante foi a observação de certas feições nas lâminas delgadas, descritas na literatura anteriormente apenas com auxílio da microscopia eletrônica, o que comprova a sua existência. A existência dessas feições era,

de certo modo, discutível, já que poderiam ser formadas no processo de preparação dessas amostras e não seriam de origem natural.

### **8.7. Análise de placas polidas**

A presença de celadonita no interior de algumas amostras indica a interação desses geodos com fluidos externos. Quando observada no interior das placas de ágatas, a celadonita no limite entre a calcedônia e o quartzo macrocristalino. A celadonita é quimicamente muito complexa para se precipitar diretamente do fluido silicático formador das ágatas, durante o em fases intermediárias. Esses fatos levam a acreditar que a celadonita veio do exterior da cavidade, em suspensão em fluidos, o que é confirmado na amostra representada pela Figura 69, onde é possível observar cristais de celadonita presas no interior de uma fratura que liga ao centro do geodo. A partir desse dado já é possível determinar que algumas das ágatas analisadas possuam mais de uma fase de formação, com interação com o meio externo. Esse resultado corrobora com os dados obtidos com as lâminas delgadas.

Muitas das ágatas analisadas mostraram estruturas de escape, com seu bandamento deformado na região, demonstrando o sentido de expulsão desse material. Essa expulsão é causada pelo aumento de pressão no geodo, quando o material ainda se encontrava em um estado plástico. Os fatores que levam a esse aumento de pressão podem ser internos ou externos, por exemplo, devido à cristalização de parte da sílica gel, aumentando a pressão interna, como citado na literatura ou também pela alteração da rocha portadora dos geodos para argilas, aumentando a pressão externa. Em algumas das ágatas que apresentavam estruturas de escape era possível notar materiais oriundos do meio externo (como a celadonita, por exemplo). Provavelmente esses materiais aproveitaram, em um evento posterior, o caminho de expulsão de certa parte do material e a cavidade interna formada pela expulsão, e foram transportados para o interior dessa cavidade, sendo preservados pela precipitação de quartzo. Algumas das amostras estudadas mostravam deformações plásticas em seu interior sem apresentar escape do material. Essa feição provavelmente é singenética a formação das ágatas, possivelmente por mudança de densidade em relação às fases segregadas de sílica gel e aumento da pressão interna no geodo, durante a fase final de cristalização da ágata. Isso levaria ao deslocamento de parte do material ainda não cristalizado.

Podemos concluir com base na observação das placas de ágatas do Rio Grande do Sul que existem ágatas com formação condizente com a literatura, com o preenchimento de uma cavidade por sílica gel, e desenvolvimento da ágata a partir da cristalização desse material, em um estágio único. É importante ressaltar que em muitos casos isso não é o observado. Isso corrobora com os dados obtidos com as lâminas delgadas. Muitas das

ágatas analisadas são formadas em sistemas abertos, que permitem a saída e entrada de material após o preenchimento da cavidade por sílica gel. Mesmo depois de formadas elas podem interagir com o meio, ocorrendo dissolução e precipitação de novos materiais, como observado nas Figura 62, Figura 63 e Figura 64. É importante ressaltar que mesmo com equilíbrio químico, as ágatas podem sofrer deformações em suas estruturas por fatores internos, como a formação de novos núcleos, como observado nas Figura 57, Figura 58 e Figura 59, possivelmente por mudanças na densidade do fluido de sílica gel no final da cristalização em relação à porção já cristalizada. Na Figura 70 podemos verificar que fatores externos, como movimentos nas rochas portadoras de ágatas durante sua formação, também podem afetar as ágatas do Rio Grande do Sul.

## 9. Conclusões

Foi possível determinar que a origem da ágata do Rio Grande do Sul é complexa, sendo que não é possível definir um modelo genérico simples para sua formação. É importante ressaltar que no estudo das ágatas devemos lembrar que a ágata é um sistema dinâmico em potencial, podendo sofrer interações com o meio externo durante a sua formação. Cada amostra de ágata pode apresentar peculiaridades, mesmo sendo geograficamente muito próximas, como no caso de amígdalas preenchidas por materiais totalmente distintos, separadas por centímetros. Essa complexidade é de certa forma, positiva, pois dão origem a uma grande diversidade de variedades de ágatas presentes no Rio Grande do Sul, algumas ainda pouco estudadas na região, como o caso da ágata íris. O melhor aproveitamento dessas variedades pode levar a um incremento no valor agregado do material produzido e beneficiado na região. Como exemplo disso, podemos citar as ágatas íris, que para seu máximo aproveitamento estético, exigem processos industriais especiais, como cortes em placas mais delgadas que o convencional.

Os novos conhecimentos provenientes nesse trabalho têm aplicação prática principalmente no tratamento de ágatas e opalas pela irradiação por raios gama, uma novidade na literatura da área, combinado com tratamento térmico. Com a melhor compreensão de seus efeitos, e as causas desses efeitos, é possível aplicar essas técnicas com maior eficiência e assertividade. A aplicação dessas técnicas pode levar a um incremento do valor agregado do material produzido na região, adicionando um valor considerável ao material explotado no Rio Grande do Sul, que às vezes é até mesmo descartado, como o caso das opalas brancas encontradas na região.

## 10. Referências Bibliográficas

- Agostini, I. M. Fiorentini, J. A. Juchem, P. L., Brum, T. M. M. 1998. *Ágata do Rio Grande do Sul*. DNPM Série Difusão Tecnológica, Brasília, 272 pp.
- Akhavan, A. C. The Quartz Page. Disponível em <http://www.quartzpage.de>. Acessado em 01 ago 2012.
- Bizzi, L. A. Schobbenhaus, C. Vidotti, R. M. Gonçalves, J. H. 2003. *Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil Texto, Mapas & SIG*. Serviço Geológico do Brasil – CPRM, Brasília, 674 pp.
- Botis, S. M. & Pan, Y. 2009. Theoretical calculations of  $[AlO_4/M+]_0$  defects in quartz and crystal-chemical controls on the uptake of Al. *Mineralogical Magazine*, **73**(4):537–550.
- Brum, T. M. M. Augustin, A. H. Juchem, P. L. Hartmann, L. A. 2009. Opala no Rio Grande do Sul, Brasil. In: I Seminário sobre Design e Gemologia de Pedras, Gemas e Jóias do Rio Grande do Sul, p. 1-5.
- Clerici, G. M. 2010 Quartzo Verde e Ametista: Formação da cor e estabilidade térmica. Monografia de trabalho de formatura, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- Colburn, R. The Formation of Thundereggs. Disponível em: <http://www.zianet.com/geodekid/thndregg.htm>. Acessado em 24 fev 2012.
- Constantina, C. & Moxon, T. 2010. Agates from Gurasada, southern Apuseni mountains, Romania: an XRD and thermogravimetric study. *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, **5**(2):89-99.
- Cornejo, C. Bartoreli, A. 2010. *Minerais e Pedras Preciosas do Brasil*. Solaris Edições Culturais, São Paulo, 704 pp.
- Duncan, R. A. & Pyle, D. G. 1988. Rapid eruption of the Deccan flood basalts at the Cretaceous/Tertiary boundary. *Nature*, **333**:841-843.
- Frank, H. T. Formoso, M. L. L. Gomes, M. E. B. 2006. Minerais Secundários na Formação Serra Geral (Bacia do Paraná). In: Semana Acadêmica dos Alunos de pós-graduação em geociências, 1, *Resumos*, p. 55-58.
- Frank, H. T. Waichel, B. L. Gomes, M. E. B. Formoso, M. L. L. 2008. Carbonatos de Mg, Fe e Mn e outros minerais secundários de um derrame de lava basáltico da formação Serra Geral (Bacia do Paraná, América do Sul): Descrição e seqüência de cristalização. In: IV Simpósio de Vulcanismo e Ambientes Associados, p. 1-6.
- Franco, R. R. 1954. Zeólitas dos Basaltos do Brasil Meridional (Gênese e Paragênese). *Boletim da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo*, **150**(10):1-69.
- Frondel, C. 1982. Structural hydroxyl in chalcedony (Type B quartz). *American Mineralogist*, **67**:1248-1257.
- GEMLAB 2010. GLGemSpec program, version 7.1: GL Gem Spectrometer software. Vancouver, Canadá. Canadian Institute of Gemology. Conjunto de programas 1 executável.
- Gold, S. A. & Burrowsz, V. A. 2004. Interaction of Water with Silicon Dioxide at Low Temperature Relevant to CMP. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **7**(12):295-298.
- Götze, J. 2009. Chemistry, textures and physical properties of quartz - geological interpretation and technical application. *Mineralogical Magazine*, **73**(4):645-671.
- Götze, J. Möckel, R. Kempe, U. Kapitonov, I. Vennemann, T. 2009. Characteristics and origin of agates in sedimentary rocks from the Dryhead area, Montana, USA. *Mineralogical Magazine*, **73**(4):569-583.
- Graetsch, H. 1994. Structural characteristics of opaline and microcrystalline silica minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **29**:209-232.
- Grygar, T. Dědeček, J. Kruiver, P.P. Dekkers, M.J. Bezdička, P. Schneeweiss, O. 2003. Iron oxide mineralogy in late Miocene red beds from La Gloria, Spain: rock-magnetic, voltammetric and Vis spectroscopy analyses. *Catena*, **53**:115-132.

- Hair, M. L. 1975. Hydroxyl groups on silica surface. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **19**:299-309.
- Heaney, P. J. 1993. A proposed mechanism for the growth of chalcedony. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **115**:66-74.
- Heemann, R. 2005. Modelagem estrutural e tridimensional para a prospecção e avaliação dos depósitos de ágata do distrito mineiro de Salto do Jacuí (RS). Tese de doutorado, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Henn, U. Schultz-Güttler, R. A. 2011. Das Farbenspektrum der Quarze. *Zeitschrift der Deutschen Gemmologischen Gesellschaft*, **60**(3/4):63-86.
- Holzhey, G. & Muller, B. 1997. Gitterkonstanten und Kristallitgrößen mikrokristalliner Quarze aus Rholithkugeln in Rotliegendvulkaniten des Thüringer Waldes. *Chemie der Erde*, **57**:277-287.
- Holzhey, G. 1999. Mikrokristalline SiO<sub>2</sub>-Mineralisationen in rhyolithischen Rotliegendvulkaniten des Thüringer Waldes (Deutschland) und ihre Genese. *Chemie der Erde*, **59**:183-205.
- Kohn, H. W. & Benjamin, B. M. 1961. Radiation coloration of silica minerals. *The American Mineralogist*, **46**:218-224.
- Klein, C. & Dutrow, B. 2008. *The 23rd Edition of the Manual of Mineral Science*. John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, 675 pp.
- Koretsky, C. M. Dimitri, A. S. Salisbury, J. W. D'Aria, D. M. 1997. Detection of surface hydroxyl species on quartz,  $\gamma$ -alumina, and feldspars using diffuse reflectance infrared spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**(11):2193-2210.
- Kronenberg, A. K. 1994. Hydrogen speciation and chemical weakening of quartz. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **29**:123-176.
- Läufer, S. 1980. Quantitative determination of surface groups in silica: IR-analysis of isolated silanol groups in pyrogenic silica. *Journal of Molecular Structure*, **60**:409-414.
- Lee, D. R. Characterisation of silica minerals in a banded agate: implications for agate genesis and growth mechanisms. Disponível em: <http://www.geos.ed.ac.uk/homes/s0789516/agate.pdf>. Acessado em 8 dez 2011 a.
- Lee, D. R. Characterisation and the diagenetic transformation of non- and micro-crystalline silica minerals. Disponível em: <http://www.geos.ed.ac.uk/homes/s0789516/microsilica.pdf>. Acessado em 8 dez 2011 b.
- Macpherson, H. G. 1993. *Agates*. HMSO, London, 72 pp.
- Menges, F. 2010. Spekwin 32, version 1.71.5: Spectrum graph editor. Berchtesgaden, Germany. Dr. Friedrich Menges. Conjunto de programas 1 executável.
- Moxon, T. 2002. Agate: a study of ageing. *European Journal of Mineralogy*, **14**:1109–1118.
- Moxon, T. & Carpenter, M. A. 2009. Crystallite growth kinetics in nanocrystalline quartz (agate and chalcedony). *Mineralogical Magazine*, **73**(4):551-568.
- Moxon T. & Reed J. B. 2006. Agate and chalcedony from igneous and sedimentary hosts aged from 13 to 3480 Ma: a cathodoluminescence study. *Mineralogical Magazine*, **70**(5):485–498.
- Moxon, T. & Ríos, S. 2004. Moganite and water content as a function of age in agate: an XRD and thermogravimetric study. *European Journal of Mineralogy*, **16**:269-278.
- Müller, A. & Koch-Müller, M. 2009. Hydrogen speciation and trace element contents of igneous, hydrothermal and metamorphic quartz from Norway. *Mineralogical Magazine*, **73**(4):569-583.
- Nassau, K. 1983. *The Physics and Chemistry of Color, The Fifteen Causes of Color*. John Wiley & Sons, New York, 453 pp.

Pabian, R., Jackson, B., Tandy, P., Cromatie, J. 2006. *Agates: Treasures of Earth*, Firefly Books (U.S.) Inc., New York, 184 pp.

Parthasarathy, G. Kunwar, A. C. Srinivasan, R. 2001. Occurrence of moganite-rich chalcedony in Deccan flood basalts, Killari, Maharashtra, India. *European Journal of Mineralogy*, **13**:127-134.

Petránek, J. 2004. Gravitationally banded (“Uruguay-type”) agates in basaltic rocks – where and when?. *Bulletin of Geosciences*, **79**(4):195–204.

Schneider, I. A. H. Pizzolato, T. M. Machado, E. L. Carissimi, E. 2000. Fotodegradação solar e oxidação química (NaOCl) de corantes empregados na indústria de tingimento de ágatas. In: XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, p. 1-6.

Schumann, W. 2006. *Gemas do Mundo*. Disal Editora, São Paulo, 282 pp.

Scheinost, A. C. Chavernas, A. Barrón, V. Torrent, J. 1998. Use and limitations of second-derivative diffuse reflectance spectroscopy in the visible to near-infrared range to indentify and quantify Fe oxide minerals and soils. *Clays and Clay Minerals*, **46**(5):528-536.

Silva, R. A. Petter, C. O. Schneider, I. A. H. 2007. Avaliação da perda da coloração artificial de ágatas. *Revista Escola de Minas*, **60**(3):477-482.

Strieder, A. J. & Heemann, R. 2006. Structural Constraints on Paraná Basalt Volcanism and their Implications on Agate Geode Mineralization (Salto do Jacuí, RS, Brasil). *Pesquisas em Geociências*, **33**(1):37-50.

Taijing, L. & Sunagawa, I. 1994. Texture formation of agate in geode. *Mineralogical Journal*, **17**(2):53-76.

Tsyganenko A. A. & Filimonov V. N. 1973. Infrared spectra of surface hydroxyl groups and crystalline structure of oxides. *Journal of Molecular Structure*, **19**:579-589.

Wahl, C. 2002. Charakterisierung innerer Grenzflächen in mikrokristallinem SiO<sub>2</sub> mit Transmissionselektronenmikroskopie. Tese de doutorado, Fachbereich Material- und Geowissenschaften, Technischen Universität Darmstadt.

Webster, R. & Read, P. G. 1994. *Gems: their sources, descriptions, and identifications*. Butterworth-Heinemann, Oxford, 1026 pp.

Will, G. 2006. *Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two-Stage Method*. Springer, Berlin, 224 pp.

Yamagishi, H. Nakashima, S. Ito, Y. 1997. High temperature infrared spectra of hydrous microcrystalline quartz. *Physics and Chemistry of Minerals*, **24**:66-74.

**Amostra Nº 001**

**Imagen**



**Dimensões:** 8,92 X 4,32 cm

**Cor (Predominante):**

Incolor( ) Branco( ) Cinza( ) Amarelo( ) Amarelo-esverdeado( ) Verde( ) Cinza-azulado( ) Azul( ) Lilás( ) Laranja( ) Salmão( ) Vermelho(X) Marrom( ) Preto( )

**Estruturas:**

Bandamento Concêntrico: Fino( ) Médio(X) Espesso( )

Uruguai: Ausente(X) Borda( ) Centro( )

Bandamento Hemisférico: Ausente(X) Pequeno( ) Médio( ) Grande( )

Quartzo: Ausente( ) Borda( ) Entre bandas( ) Centro(X) Uruguai( )

Inclusões: Ausente(X) Hematita( ) Goethita( ) Celadonita ( ) Não identificado ( )

Pseudomorfos: Ausente(X) Zeólita( ) Carbonato( )

Tubos: Ausente(X) Pequenos ( ) Grandes ( )

Fenômeno Íris: Sim( ) Não(X)

Presença de Opala: Sim( ) Não(X)

**Observações:** Presença de duas estruturas de escape, que deformam as bandas mais externas. Ágata chama com cor intensa e formato semelhante a um “sabre”.

**Amostra Nº 002**

**Imagen**



**Dimensões:** 7,62 X 3,46 cm

**Cor (Predominante):**

Incolor(X) Branco( ) Cinza( ) Amarelo( ) Amarelo-esverdeado( ) Verde( ) Cinza-azulado( ) Azul( ) Lilás( ) Laranja( ) Salmão( ) Vermelho( ) Marrom( ) Preto( )

**Estruturas:**

Bandamento Concêntrico: Fino(X) Médio( ) Espesso( )

Uruguai: Ausente( ) Borda( ) Centro(X)

Bandamento Hemisférico: Ausente( ) Pequeno(X) Médio( ) Grande( )

Quartzo: Ausente( ) Borda( ) Entre bandas( ) Centro( ) Uruguai(X)

Inclusões: Ausente( ) Hematita( ) Goethita( ) Celadonita ( ) Não identificado (X)

Pseudomorfos: Ausente(X) Zeólita( ) Carbonato( )

Tubos: Ausente(X) Pequenos ( ) Grandes ( )

Fenômeno Íris: Sim( ) Não(X)

Presença de Opala: Sim(X) Não( )

**Observações:** Pequenos bandamentos hemisféricos nas bordas, sobre os quais crescem pequenas inclusões de coloração branca. Bandamento Uruguai bem definido no centro, com presença de opala e quartzo macrocristalino no topo desse bandamento.

**Amostra Nº 003****Imagen**

**Dimensões:** 7,73 X 5,63 cm

**Cor (Predominante):**

Incolor( ) Branco(X) Cinza( ) Amarelo( ) Amarelo-esverdeado( ) Verde( ) Cinza-azulado( ) Azul( ) Lilás( ) Laranja( ) Salmão( ) Vermelho( ) Marrom( ) Preto( )

**Estruturas:**

Bandamento Concêntrico: Fino(X) Médio( ) Espesso( )  
 Uruguai: Ausente(X) Borda( ) Centro( )  
 Bandamento Hemisférico: Ausente(X) Pequeno( ) Médio( ) Grande( )  
 Quartzo: Ausente( ) Borda( ) Entre bandas( ) Centro(X) Uruguai( )  
 Inclusões: Ausente( ) Hematita( ) Goethita( ) Celadonita ( ) Não identificado (X)  
 Pseudomorfos: Ausente( ) Zeólita(X) Carbonato( )  
 Tubos: Ausente(X) Pequenos ( ) Grandes ( )  
 Fenômeno Íris: Sim( ) Não(X)  
 Presença de Opala: Sim( ) Não(X)

**Observações:** Ágata com coloração branca clara, com pseudomorfos de zeólita concentrados em um dos canto da amostra, com o bandamento envolvendo esses pseudomorfos.

**Amostra Nº 007****Imagen**

**Dimensões:** 8,63 X 4,59 cm

**Cor (Predominante):**

Incolor( ) Branco( ) Cinza( ) Amarelo( ) Amarelo-esverdeado( ) Verde( ) Cinza-azulado( ) Azul( ) Lilás( ) Laranja( ) Salmão( ) Vermelho( ) Marrom(X) Preto( )

**Estruturas:**

Bandamento Concêntrico: Fino( ) Médio(X) Espesso( )  
 Uruguai: Ausente( ) Borda(X) Centro( )  
 Bandamento Hemisférico: Ausente( ) Pequeno(X) Médio( ) Grande( )  
 Quartzo: Ausente(X) Borda( ) Entre bandas( ) Centro( ) Uruguai( )  
 Inclusões: Ausente(X) Hematita( ) Goethita( ) Celadonita ( ) Não identificado ( )  
 Pseudomorfos: Ausente(X) Zeólita( ) Carbonato( )  
 Tubos: Ausente(X) Pequenos ( ) Grandes ( )  
 Fenômeno Íris: Sim( ) Não(X)  
 Presença de Opala: Sim( ) Não(X)

**Observações:** Ágata com coloração marrom, com porção inferior apresentando um espesso bandamento Uruguai. É possível notar que o bandamento concêntrico se desenvolve paralelamente ao Uruguai e em alguns pontos o bandamento concêntrico começa a partir dos cantos do bandamento Uruguai.

**Amostra Nº 008****Imagen**

**Dimensões:** 7,92 X 3,50 cm

**Cor (Predominante):**

Incolor( ) Branco( ) Cinza( ) Amarelo( ) Amarelo-esverdeado( ) Verde( ) Cinza-azulado( ) Azul( ) Lilás( ) Laranja( ) Salmão( ) Vermelho(X) Marrom( ) Preto( )

**Estruturas:**

Bandamento Concêntrico: Fino(X) Médio( ) Espesso( )

Uruguai: Ausente( ) Borda( ) Centro(X)

Bandamento Hemisférico: Ausente( ) Pequeno( ) Médio(X) Grande( )

Quartzo: Ausente(X) Borda( ) Entre bandas( ) Centro( ) Uruguai( )

Inclusões: Ausente(X) Hematita( ) Goethita( ) Celadonita ( ) Não identificado ( )

Pseudomorfos: Ausente(X) Zeólita( ) Carbonato( )

Tubos: Ausente(X) Pequenos ( ) Grandes ( )

Fenômeno Íris: Sim( ) Não(X)

Presença de Opala: Sim( ) Não(X)

**Observações:** Ágata com coloração vermelha intensa, com presença do bandamento Uruguai preenchendo no centro da amostra. Esse bandamento ocorre em dois locais da amostra.

**Amostra Nº 009****Imagen**

**Dimensões:** 8,34 X 3,11 cm

**Cor (Predominante):**

Incolor( ) Branco( ) Cinza( ) Amarelo( ) Amarelo-esverdeado( ) Verde( ) Cinza-azulado( ) Azul( ) Lilás( ) Laranja( ) Salmão( ) Vermelho( ) Marrom(X) Preto( )

**Estruturas:**

Bandamento Concêntrico: Fino( ) Médio(X) Espesso( )

Uruguai: Ausente(X) Borda( ) Centro( )

Bandamento Hemisférico: Ausente(X) Pequeno( ) Médio( ) Grande( )

Quartzo: Ausente(X) Borda( ) Entre bandas( ) Centro( ) Uruguai( )

Inclusões: Ausente(X) Hematita( ) Goethita( ) Celadonita ( ) Não identificado ( )

Pseudomorfos: Ausente(X) Zeólita( ) Carbonato( )

Tubos: Ausente(X) Pequenos ( ) Grandes ( )

Fenômeno Íris: Sim( ) Não(X)

Presença de Opala: Sim( ) Não(X)

**Observações:** Ágata com bandamento concêntrico regular, podendo ser chamada de “ágata fortificação”.

**Amostra Nº 013****Imagen**

**Dimensões:** 10,65 X 6,40 cm

**Cor (Predominante):**

Incolor( ) Branco( ) Cinza( ) Amarelo( ) Amarelo-esverdeado( ) Verde( ) Cinza-azulado(X) Azul( ) Lilás( ) Laranja( ) Salmão( ) Vermelho( ) Marrom( ) Preto( )

**Estruturas:**

Bandamento Concêntrico: Fino( ) Médio( ) Espesso(X)

Uruguai: Ausente(X) Borda( ) Centro( )

Bandamento Hemisférico: Ausente(X) Pequeno( ) Médio( ) Grande( )

Quartzo: Ausente(X) Borda( ) Entre bandas( ) Centro( ) Uruguai( )

Inclusões: Ausente(X) Hematita( ) Goethita( ) Celadonita ( ) Não identificado ( )

Pseudomorfos: Ausente(X) Zeólita( ) Carbonato( )

Tubos: Ausente(X) Pequenos ( ) Grandes ( )

Fenômeno Íris: Sim( ) Não(X)

Presença de Opala: Sim( ) Não(X)

**Observações:** Ágata com um formato peculiar, com bandamento concêntrico bem definido, de certa forma regular, que intercala bandas que variam de tons cinza escuro ao incolor.

**Amostra Nº 014****Imagen**

**Dimensões:** 9,25 X 5,73 cm

**Cor (Predominante):**

Incolor( ) Branco( ) Cinza( ) Amarelo( ) Amarelo-esverdeado( ) Verde( ) Cinza-azulado( ) Azul( ) Lilás( ) Laranja( ) Salmão( ) Vermelho( ) Marrom(X) Preto( )

**Estruturas:**

Bandamento Concêntrico: Fino(X) Médio( ) Espesso( )

Uruguai: Ausente(X) Borda( ) Centro( )

Bandamento Hemisférico: Ausente(X) Pequeno( ) Médio( ) Grande( )

Quartzo: Ausente(X) Borda( ) Entre bandas( ) Centro( ) Uruguai( )

Inclusões: Ausente(X) Hematita( ) Goethita( ) Celadonita ( ) Não identificado ( )

Pseudomorfos: Ausente(X) Zeólita( ) Carbonato( )

Tubos: Ausente(X) Pequenos ( ) Grandes ( )

Fenômeno Íris: Sim( ) Não(X)

Presença de Opala: Sim( ) Não(X)

**Observações:** Ágata com forma em gota, com bandamento espesso externo (aparentemente, por conta da cor marrom forte) e fino no seu interior, com cores mais claras.

**Amostra Nº 015****Imagen**

**Dimensões:** 9,83 X 3,52 cm

**Cor (Predominante):**

Incolor( ) Branco( ) Cinza( ) Amarelo( ) Amarelo-esverdeado(X) Verde( ) Cinza-azulado( ) Azul( ) Lilás( ) Laranja( ) Salmão( ) Vermelho( ) Marrom( ) Preto( )

**Estruturas:**

Bandamento Concêntrico: Fino(X) Médio( ) Espesso( )  
 Uruguai: Ausente(X) Borda( ) Centro( )  
 Bandamento Hemisférico: Ausente( ) Pequeno(X) Médio( ) Grande( )  
 Quartzo: Ausente( ) Borda( ) Entre bandas( ) Centro(X) Uruguai( )  
 Inclusões: Ausente(X) Hematita( ) Goethita( ) Celadonita( ) Não identificado( )  
 Pseudomorfos: Ausente(X) Zeólita( ) Carbonato( )  
 Tubos: Ausente(X) Pequenos( ) Grandes( )  
 Fenômeno Íris: Sim( ) Não(X)  
 Presença de Opala: Sim( ) Não(X)

**Observações:** Ágata com uma coloração incomum (amarelo-esverdeado natural) com seu centro preenchido totalmente por quartzo macrocristalino.

**Amostra Nº 016****Imagen**

**Dimensões:** 6,80 X 2,99 cm

**Cor (Predominante):**

Incolor( ) Branco( ) Cinza( ) Amarelo( ) Amarelo-esverdeado( ) Verde( ) Cinza-azulado( ) Azul( ) Lilás( ) Laranja( ) Salmão( ) Vermelho(X) Marrom( ) Preto( )

**Estruturas:**

Bandamento Concêntrico: Fino(X) Médio( ) Espesso( )  
 Uruguai: Ausente( ) Borda(X) Centro( )  
 Bandamento Hemisférico: Ausente( ) Pequeno( ) Médio( ) Grande(X)  
 Quartzo: Ausente( ) Borda( ) Entre bandas( ) Centro(X) Uruguai( )  
 Inclusões: Ausente( ) Hematita( ) Goethita( ) Celadonita( ) Não identificado(X)  
 Pseudomorfos: Ausente(X) Zeólita( ) Carbonato( )  
 Tubos: Ausente(X) Pequenos( ) Grandes( )  
 Fenômeno Íris: Sim( ) Não(X)  
 Presença de Opala: Sim(X) Não( )

**Observações:** Ágata com um bandamento hemisférico muito bem desenvolvido.

Presença de opala no bandamento Uruguai e pequenas inclusões, que podem ser de hematita e/ou goethita, mas devido seu tamanho diminuto não foi possível sua identificação.

**Amostra Nº 018****Imagen**

**Dimensões:** 4,10 X 3,72 cm

**Cor (Predominante):**

Incolor( ) Branco( ) Cinza( ) Amarelo( ) Amarelo-esverdeado( ) Verde( ) Cinza-azulado( ) Azul( ) Lilás( ) Laranja(X) Salmão( ) Vermelho( ) Marrom( ) Preto( )

**Estruturas:**

Bandamento Concêntrico: Fino( ) Médio(X) Espesso( )

Uruguai: Ausente(X) Borda( ) Centro( )

Bandamento Hemisférico: Ausente(X) Pequeno( ) Médio( ) Grande( )

Quartzo: Ausente( ) Borda( ) Entre bandas( ) Centro(X) Uruguai( )

Inclusões: Ausente(X) Hematita( ) Goethita( ) Celadonita( ) Não identificado( )

Pseudomorfos: Ausente( ) Zeólita(X) Carbonato( )

Tubos: Ausente(X) Pequenos ( ) Grandes ( )

Fenômeno Íris: Sim( ) Não(X)

Presença de Opala: Sim( ) Não(X)

**Observações:** Ágata com bandamento concêntrico no topo, com cores variáveis, entre elas branca, vermelha, laranja, preta e incolor. Em sua base ocorre uma grande quantidade de pseudomorfos de zeólitas, englobados pela ágata.

**Amostra Nº 019****Imagen**

**Dimensões:** 9,82 X 7,77 cm

**Cor (Predominante):**

Incolor( ) Branco( ) Cinza( ) Amarelo(X) Amarelo-esverdeado( ) Verde( ) Cinza-azulado( ) Azul( ) Lilás( ) Laranja( ) Salmão( ) Vermelho( ) Marrom( ) Preto( )

**Estruturas:**

Bandamento Concêntrico: Fino( ) Médio(X) Espesso( )

Uruguai: Ausente( ) Borda(X) Centro( )

Bandamento Hemisférico: Ausente(X) Pequeno( ) Médio( ) Grande( )

Quartzo: Ausente( ) Borda( ) Entre bandas( ) Centro(X) Uruguai(X)

Inclusões: Ausente(X) Hematita( ) Goethita( ) Celadonita( ) Não identificado( )

Pseudomorfos: Ausente(X) Zeólita( ) Carbonato( )

Tubos: Ausente(X) Pequenos ( ) Grandes ( )

Fenômeno Íris: Sim( ) Não(X)

Presença de Opala: Sim( ) Não(X)

**Observações:** Ágata com bandamento complexo, não é possível determinar com clareza se as bandas da porção inferior formam o bandamento Uruguai. O quartzo presente no "suposto" bandamento Uruguai é da variedade ametista.

**Amostra Nº 020****Imagen**

**Dimensões:** 10,12 X 5,25 cm

**Cor (Predominante):**

Incolor(X) Branco( ) Cinza( ) Amarelo( ) Amarelo-esverdeado( ) Verde( ) Cinza-azulado( ) Azul( ) Lilás( ) Laranja( ) Salmão( ) Vermelho( ) Marrom( ) Preto( )

**Estruturas:**

Bandamento Concêntrico: Fino( ) Médio( ) Espesso(X)

Uruguai: Ausente(X) Borda( ) Centro( )

Bandamento Hemisférico: Ausente(X) Pequeno( ) Médio( ) Grande( )

Quartzo: Ausente( ) Borda( ) Entre bandas( ) Centro(X) Uruguai( )

Inclusões: Ausente( ) Hematita( ) Goethita( ) Celadonita( ) Não identificado(X)

Pseudomorfos: Ausente( ) Zeólita(X) Carbonato( )

Tubos: Ausente(X) Pequenos ( ) Grandes ( )

Fenômeno Íris: Sim( ) Não(X)

Presença de Opala: Sim( ) Não(X)

**Observações:** Ágata com bandamento muito espesso, com pseudomorfos bem preservados, em forma de estaca. Ocorre um material cinza, que aparentemente pode ser inclusões de óxidos ou hidróxidos de ferro.

**Amostra Nº 022****Imagen**

**Dimensões:** 9,40 X 3,80 cm

**Cor (Predominante):**

Incolor( ) Branco( ) Cinza( ) Amarelo( ) Amarelo-esverdeado( ) Verde( ) Cinza-azulado( ) Azul( ) Lilás( ) Laranja( ) Salmão( ) Vermelho( ) Marrom( ) Preto(X)

**Estruturas:**

Bandamento Concêntrico: Fino( ) Médio(X) Espesso( )

Uruguai: Ausente(X) Borda( ) Centro( )

Bandamento Hemisférico: Ausente(X) Pequeno( ) Médio( ) Grande( )

Quartzo: Ausente(X) Borda( ) Entre bandas( ) Centro( ) Uruguai( )

Inclusões: Ausente( ) Hematita( ) Goethita(X) Celadonita( ) Não identificado( )

Pseudomorfos: Ausente(X) Zeólita( ) Carbonato( )

Tubos: Ausente(X) Pequenos ( ) Grandes ( )

Fenômeno Íris: Sim( ) Não(X)

Presença de Opala: Sim( ) Não(X)

**Observações:** O principal ponto que chama a atenção nessa amostra é a remobilização dos óxidos e hidróxidos de ferro na formação das inclusões de goethita em pontos específicos da amostra, clareando o bandamento nesses locais.

**Amostra Nº 024****Imagen**

**Dimensões:** 7,42 X 5,60 cm

**Cor (Predominante):**

Incolor( ) Branco(X) Cinza( ) Amarelo( ) Amarelo-esverdeado( ) Verde( ) Cinza-azulado( ) Azul( ) Lilás( ) Laranja( ) Salmão( ) Vermelho( ) Marrom( ) Preto( )

**Estruturas:**

Bandamento Concêntrico: Fino( ) Médio( ) Espesso(X)

Uruguai: Ausente(X) Borda( ) Centro( )

Bandamento Hemisférico: Ausente( ) Pequeno(X) Médio( ) Grande( )

Quartzo: Ausente(X) Borda( ) Entre bandas( ) Centro( ) Uruguai( )

Inclusões: Ausente(X) Hematita( ) Goethita( ) Celadonita( ) Não identificado( )

Pseudomorfos: Ausente(X) Zeólita( ) Carbonato( )

Tubos: Ausente(X) Pequenos( ) Grandes( )

Fenômeno Íris: Sim(X) Não( )

Presença de Opala: Sim( ) Não(X)

**Observações:** As duas bandas finas de coloração vermelha no centro da amostra chamam a atenção. O fenômeno íris é muito fraco nessa amostra, devido à posição e a espessura do corte.

**Amostra Nº 026****Imagen**

**Dimensões:** 6,44 X 3,91 cm

**Cor (Predominante):**

Incolor( ) Branco(X) Cinza( ) Amarelo( ) Amarelo-esverdeado( ) Verde( ) Cinza-azulado( ) Azul( ) Lilás( ) Laranja( ) Salmão( ) Vermelho( ) Marrom( ) Preto( )

**Estruturas:**

Bandamento Concêntrico: Fino( ) Médio( ) Espesso(X)

Uruguai: Ausente(X) Borda( ) Centro( )

Bandamento Hemisférico: Ausente(X) Pequeno( ) Médio( ) Grande( )

Quartzo: Ausente( ) Borda( ) Entre bandas( ) Centro(X) Uruguai( )

Inclusões: Ausente( ) Hematita( ) Goethita(X) Celadonita( ) Não identificado( )

Pseudomorfos: Ausente(X) Zeólita( ) Carbonato( )

Tubos: Ausente(X) Pequenos( ) Grandes( )

Fenômeno Íris: Sim( ) Não(X)

Presença de Opala: Sim( ) Não(X)

**Observações:** O quartzo do centro da amostra é da variedade ametista. As inclusões de goethita são muito pequenas, concentrada em apenas uma banda. O bandamento se apresenta dividido, em uma parte ocorrem bandas amarelas, cinza e vermelhas, o restante da amostra é preenchido por um material de coloração leitosa e um vazio com quartzo na borda do vazio. A borda externa da amostra está alterada.

**Amostra Nº 029****Imagen**

**Dimensões:** 6,80 X 4,42 cm

**Cor (Predominante):**

Incolor( ) Branco( ) Cinza( ) Amarelo( ) Amarelo-esverdeado( ) Verde( ) Cinza-azulado( ) Azul( ) Lilás( ) Laranja( ) Salmão( ) Vermelho( ) Marrom( ) Preto(X)

**Estruturas:**

Bandamento Concêntrico: Fino( ) Médio( ) Espesso(X)

Uruguai: Ausente(X) Borda( ) Centro( )

Bandamento Hemisférico: Ausente(X) Pequeno( ) Médio( ) Grande( )

Quartzo: Ausente(X) Borda( ) Entre bandas( ) Centro( ) Uruguai( )

Inclusões: Ausente(X) Hematita( ) Goethita( ) Celadonita( ) Não identificado( )

Pseudomorfos: Ausente( ) Zeólita(X) Carbonato( )

Tubos: Ausente(X) Pequenos( ) Grandes( )

Fenômeno Íris: Sim( ) Não(X)

Presença de Opala: Sim( ) Não(X)

**Observações:** A quantidade de pseudomorfos de zeólitas é tão grande que torna a amostra praticamente opaca, mesmo com a matriz incolor de ágata, que é observável em alguns pontos da amostra.

**Amostra Nº 030****Imagen**

**Dimensões:** 5,94 X 3,54 cm

**Cor (Predominante):**

Incolor( ) Branco( ) Cinza(X) Amarelo( ) Amarelo-esverdeado( ) Verde( ) Cinza-azulado( ) Azul( ) Lilás( ) Laranja( ) Salmão( ) Vermelho( ) Marrom( ) Preto( )

**Estruturas:**

Bandamento Concêntrico: Fino(X) Médio( ) Espesso( )

Uruguai: Ausente(X) Borda( ) Centro( )

Bandamento Hemisférico: Ausente(X) Pequeno( ) Médio( ) Grande( )

Quartzo: Ausente( ) Borda(X) Entre bandas( ) Centro(X) Uruguai( )

Inclusões: Ausente( ) Hematita( ) Goethita( ) Celadonita( ) Não identificado(X)

Pseudomorfos: Ausente(X) Zeólita( ) Carbonato( )

Tubos: Ausente(X) Pequenos( ) Grandes( )

Fenômeno Íris: Sim( ) Não(X)

Presença de Opala: Sim( ) Não(X)

**Observações:** Ocorre a presença de uma grande quantidade de inclusões no interior dessa amostra, de tamanho milimétrico. Alguns provavelmente se tratam de óxidos e hidróxidos de ferro. Já outros possuem coloração clara e parecem se tratar de areia fluidificada. A ágata se desenvolve apenas em um canto pequeno da amostra.

**Amostra Nº 048****Imagen**

**Dimensões:** 8,05 X 2,73 cm

**Cor (Predominante):**

Incolor( ) Branco( ) Cinza( ) Amarelo( X ) Amarelo-esverdeado( ) Verde( ) Cinza-azulado( ) Azul( ) Lilás( ) Laranja( ) Salmão( ) Vermelho( ) Marrom( ) Preto( )

**Estruturas:**

Bandamento Concêntrico: Fino( ) Médio(X) Espesso( )  
Uruguai: Ausente(X) Borda( ) Centro( )  
Bandamento Hemisférico: Ausente(X) Pequeno( ) Médio( ) Grande( )  
Quartzo: Ausente( ) Borda( ) Entre bandas( ) Centro(X) Uruguai( )  
Inclusões: Ausente( ) Hematita( ) Goethita( ) Celadonita(X) Não identificado( )  
Pseudomorfos: Ausente(X) Zeólita( ) Carbonato( )  
Tubos: Ausente(X) Pequenos ( ) Grandes ( )  
Fenômeno Íris: Sim( ) Não(X)  
Presença de Opala: Sim( ) Não(X)

**Observações:** Placa com grande quantidade de celadonita em seu centro. A celadonita ocorre junto ao quartzo macrocristalino, logo após o término do bandamento concêntrico.

**Amostra Nº 049****Imagen**

**Dimensões:** 9,17 X 6,53 cm

**Cor (Predominante):**

Incolor( ) Branco( ) Cinza( ) Amarelo( X ) Amarelo-esverdeado( ) Verde( ) Cinza-azulado( ) Azul( ) Lilás( ) Laranja( ) Salmão( ) Vermelho( ) Marrom( ) Preto( )

**Estruturas:**

Bandamento Concêntrico: Fino( ) Médio(X) Espesso( )  
Uruguai: Ausente(X) Borda( ) Centro( )  
Bandamento Hemisférico: Ausente( ) Pequeno( X ) Médio( ) Grande( )  
Quartzo: Ausente(X) Borda( ) Entre bandas( ) Centro( ) Uruguai( )  
Inclusões: Ausente( ) Hematita( X ) Goethita( ) Celadonita( ) Não identificado( )  
Pseudomorfos: Ausente(X) Zeólita( ) Carbonato( )  
Tubos: Ausente(X) Pequenos ( ) Grandes ( )  
Fenômeno Íris: Sim( ) Não(X)  
Presença de Opala: Sim( ) Não(X)

**Observações:** Em sua banda central, a amostra apresenta diversos pontos vermelhos, classificados como cristais de hematita. A amostra apresenta algumas estruturas de escape.