

Revisão bibliográfica das causas de cor em cristais de ametista

Bibliographic review of the causes of color in amethyst crystals

Revisión bibliográfica sobre las causas del color en cristales de ametista

Marcus Vinicius Dutra de Magalhães¹
Janaina Bastos Depianti²

Resumo: Este estudo apresenta uma revisão bibliográfica sobre as causas de cor no quartzo, variedade ametista. Identificaram-se os modelos propostos para orientar estudos futuros. A cor violeta é oriunda de impurezas de ferro; porém, não há uma convergência entre os modelos propostos quanto ao estado de oxidação do Fe, sua posição na estrutura cristalina e sobre quais são os mecanismos de compensação de carga. A causa de cor na ametista ainda precisa ser mais bem esclarecida. Sua compreensão é importante para aperfeiçoar os métodos de tratamento do quartzo hialino, a fim de produzir ametista de forma mais eficiente.

Palavras - chave: Quartzo. Tratamento. Impurezas. Violeta. Ferro.

Abstract: This study presents a bibliographic review about the causes of color in quartz, amethyst variety. The proposed models were identified to guide future studies. The violet color comes from iron impurities; however, there is no convergence between the proposed models about the oxidation state of Fe, its position in the crystal structure and how occur the charge compensation mechanisms. The cause of color in amethyst still needs to be better clarified. This knowledge is important to optimize hyaline quartz treatment methods to produce amethyst more efficiently.

Keywords: Quartz. Treatment. Impurities. Violet. Iron.

Resumen: Este estudio presenta una revisión bibliográfica sobre las causas del color en el cuarzo, variedad ametista. Los modelos propuestos fueron identificados para guiar futuros estudios. El color violeta proviene de las impurezas del hierro, sin embargo, no existe convergencia entre los modelos propuestos en cuanto al estado de oxidación del Fe, su posición en la estructura cristalina y cuáles son los mecanismos de compensación de carga. La causa del color en la ametista aún debe aclararse mejor. Su comprensión es importante para optimizar los métodos de tratamiento de cuarzo hialino a fin de producir ametista de manera más eficiente.

Palabras-clave: Cuarzo. Tratamiento. Impurezas. Violeta. Hierro.

Submetido 05/08/2023

Aceito 04/05/2024

Publicado 02/08/2024

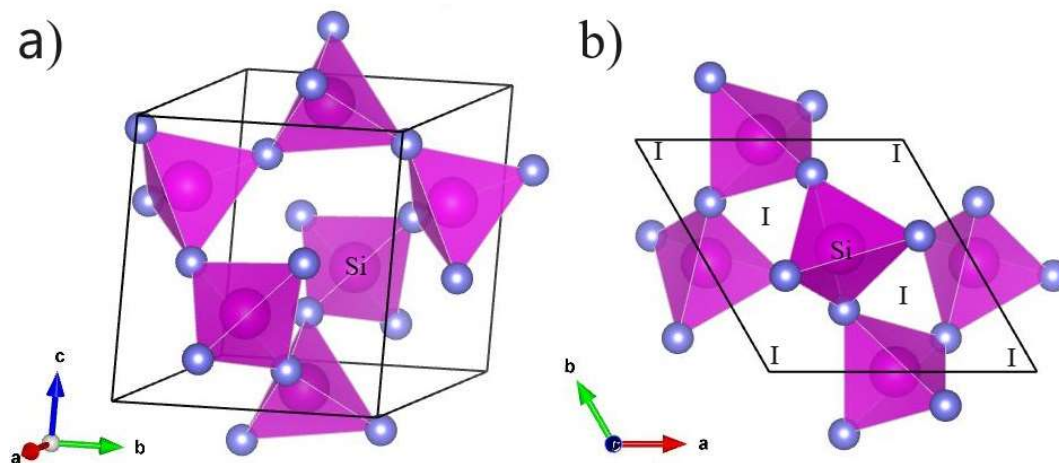
¹ Bacharel em Gemologia. Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). Graduando em Geologia (UFES), campus Alegre. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4602-4270>. E-mail: marcusdutra123@gmail.com

² Doutora em Física (UFES). Professora do Departamento de Gemologia da Universidade Federal do Espírito Santo, campus Goiabeiras. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6739-7925>. E-mail: janaina.depianti@ufes.br

Considerações iniciais

O Óxido de Silício (SiO_2) é um dos compostos mais abundantes da crosta terrestre e, quando em sua fase estável à temperatura ambiente, é conhecido como quartzo- α (Guzzo, 2008). O quartzo é um mineral que possui composição química mais pura (SiO_2) e se cristaliza segundo a simetria trigonal $P3_221$ ou $P3_121$. Quanto aos seus parâmetros de cela unitária, temos $a = 4,91 \text{ \AA}$, $c = 5,41 \text{ \AA}$, $Z = 3$. Além disso, possui dureza 7 na escala de Mohs e densidade relativa 2,65. Já em sua estrutura (Figura 1), os átomos de silício (Si) estão em coordenação tetraédrica com os oxigênios (O) (Klein; Dutrow, 2012).

Figura 1 – a) Cela unitária do quartzo α e b) Cela unitária do quartzo α visualizada através do eixo cristalográfico c . As esferas lilás representam o Si e as azuis o O. As posições intersticiais estão indicadas pela letra I



Fonte: imagem gerada a partir da ficha CIF ICSD#174.

Os cristais de quartzo, geralmente, apresentam defeitos pontuais causados pela incorporação de íons em sua estrutura como impureza, podendo se localizar em posições substitucionais ao Si (Figura 1) e/ou intersticiais nos canais paralelos ao eixo cristalográfico c (Figura 1b). Os íons mais comuns em substituição ao Si^{4+} são Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , Ge^{4+} , Ti^{4+} e P^{5+} . O Al^{3+} é o mais comum dentre eles devido à sua abundância na crosta terrestre e raio iônico similar. A substituição por Fe e Ti também ocorre em maior frequência em relação aos outros elementos. Quando o Si^{4+} é substituído por íons de carga menor, geralmente carga +3, são

encontrados nas posições intersticiais íons compensadores de carga, tais como: H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Cu^+ ou Ag^+ . Essa compensação é fundamental para que a neutralidade de carga da estrutura seja mantida (Götze, 2012). A incorporação desses defeitos depende do seu ambiente de formação, ou seja, das condições de pressão, temperatura e disponibilidade de íons no meio de crescimento (Dennen; Puckett, 1972; Klein; Dutrow, 2012).

Dependendo do tipo de impureza, o quartzo pode ser encontrado em uma gama de cores, incluindo ametista (violeta), citrino (amarelo), rosa, fumê, entre outras. Muitas dessas cores são induzidas por irradiação e calor, não sendo necessário buscar por depósitos de suas variedades, uma vez que o quartzo incolor é abundante. Se este possuir elementos traço (impurezas) em sua composição, pode passar por tratamentos para desenvolver cor. O critério para determinar se o quartzo é susceptível ao tratamento requer um estudo de suas condições de crescimento e dos mecanismos que causam a cor (Henn; Schultz-Güttler, 2012).

No quartzo, as impurezas podem estar localizadas em posições substitucionais e/ou intersticiais. O sítio substitucional ocupado pelo átomo de Silício é denominado S. Nos canais paralelos ao eixo cristalográfico *c* podem ocorrer impurezas em coordenação tetraédrica (I_4) e octaédrica (I_6) (Lehmann; Bambauer, 1973).

Para algumas variedades de quartzo, a causa de cor já é conhecida e está associada às impurezas em determinados sítios estruturais, bem como à formação de centros de cor gerados por radiação ionizante e/ou aquecimento (De Miranda Pinto *et al.*, 2011). Há bastante tempo, a causa de cor em quartzo variedade ametista vem sendo estudada e vários modelos foram propostos para explicar a formação da cor violeta. No entanto, existem muitas questões que ainda não foram comprovadas, e a causa da cor na ametista permanece uma questão em aberto que requer estudos mais aprofundados. Essa é a principal justificativa para a realização deste estudo.

Entendendo-se o mecanismo exato da causa de cor da ametista, podem-se traçar parâmetros mais precisos para a produção dessa variedade a partir do tratamento do quartzo hialino. De acordo com Gilbertson (2018), a cor de uma gema geralmente corresponde a cerca de 60% do valor total. Entre as diversas variedades de quartzo, a ametista é a de maior valor econômico (Scholz *et al.*, 2012). O preço da ametista pode variar de US\$ 1,00 a 55,00/ct (1ct = 0,2 g) (Gemworld International, 2018), enquanto a média do quartzo incolor bruto não tratado, custa em média US\$ 50/kg.

Além disso, o setor de gemas e joias brasileiro têm alcançado destaque mundial devido aos aprimoramentos nos processos de produção e à qualidade dos produtos do país, permitindo que o Brasil concorra em condições de igualdade com nações tradicionais nessa área (Dalla Valle; Dorr, 2020). No país, os cristais de quartzo quando transparentes são mais valorizados no campo gemológico, especialmente em tratamentos para desenvolvimento de cor. Dessa forma, a exportação de quartzo tratado obtém um papel importante no setor de gemas, joias e afins, contribuindo significativamente para a economia mineral brasileira (Scholz *et al.*, 2012; Dalla Valle; Dorr, 2020). Portanto, o objetivo deste estudo foi realizar uma revisão bibliográfica sobre o mecanismo que causa a cor nos cristais de quartzo, variedade ametista, de modo a orientar futuras pesquisas acerca do tema. É importante destacar que a compreensão desse mecanismo é crucial para aprimorar os métodos de tratamento do quartzo hialino, visando à produção de ametista de melhor qualidade. Isso pode ter um impacto significativo na economia do país no setor de gemas, joias e afins.

Metodologia

As abordagens da pesquisa foram do tipo: qualitativa, de natureza básica, com objetivos exploratórios, descritivos e explicativos, caracterizando-se como uma pesquisa documental e bibliográfica. Em outras palavras, foi uma pesquisa do tipo “estado da arte”, que, por definição, visa analisar, avaliar, atualizar e aprofundar o conhecimento em uma área específica de estudo em relação ao fenômeno investigado durante um período determinado de tempo. Além disso, permite a síntese de textos publicados sobre a temática de interesse, desempenhando um papel primordial no embasamento da pesquisa científica (Bastos; Keller, 2002; Marconi; Lakatos, 2003; Romanowski; Ens, 2006; Souza; Oliveira; Alves, 2021; Shigunov Neto, 2021).

Para a realização deste trabalho, procederam-se às seguintes etapas: I) escolha do tema; II) elaboração de plano; III) identificação e localização das publicações; IV) compilação dos resultados; fichamento; V) análise e interpretação dos resultados; e VI) redação final.

A busca bibliográfica abrangeu o período de 1925 a 2023, orientada pela seguinte pergunta de pesquisa: “Qual é o mecanismo causador da cor no quartzo variedade ametista?” nas seguintes bases de dados: *Google Scholar*, Periódicos CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), *SciELO*, *ScienceDirect* e *Web of Science*. Utilizaram-se palavras-chave relacionadas ao tema para selecionar artigos científicos, livros,

dissertações e teses que abordassem o assunto investigado. As palavras-chave incluíam “ametista/*amethyst*”, “quartzo/*quartz*”, “centro de cor/*color center*”, “tratamentos/*treatment*”, “mudança de cor do quartzo/*quartz color change*”. Essas palavras-chave foram combinadas com os operadores booleanos "AND" e "OR" para refinar a busca.

Análise dos dados e resultados

Diversos estudos foram realizados relacionados aos cristais de quartzo da variedade ametista, abrangendo diferentes configurações geológicas, aspectos químicos e petrográficos, bem como a mineralogia e gemologia, incluindo questões relacionadas com a qualidade e possíveis tratamentos para obter ou melhorar a cor através de aquecimento e irradiação, entre outras técnicas. Entre algumas pesquisas podemos destacar:

O crescimento industrial, a morfologia e algumas propriedades do quartzo ametista-citrino bicolor (ametrino) (Balitsky *et al.*, 2000); as investigações espectrais, de microscopia eletrônica e químicas de zoneamentos da cor púrpura induzidos por irradiação gama em cristais de ametista da região de Dursunbey-Balıkesir, Turquia (Hatipoğlu *et al.*, 2011); a espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica de íons Fe^{3+} em ametista, buscando avaliar potenciais termodinâmicos e suscetibilidade magnética (Sivaramaiah; Lin; Pan, 2011); o estudo espectroscópico de amostras de quartzo natural das variedades ametista, citrino e prasiolita de diferentes localidades (Nunes *et al.*, 2013); o estudo da resposta de termoluminescência de quartzo ametista roxo a violeta de Balıkesir, Turquia (Nur *et al.*, 2015); o estudo sobre a geologia do depósito, mineração, características internas e externas de ametista de Boudi – Marrocos, que são caracterizadas por terminações duplas e zoneamento de cor em forma de ampulheta (Troilo *et al.*, 2015).

O estudo da inclusão de ametista ampulheta de Boudi (Marrocos) por microespectroscopia Raman e medições microtermométricas (Dumańska-Słowik *et al.*, 2017); a análise da qualidade gemológica da ametista (Ruanda), verificando as propriedades ópticas e microscópicas (Karl; Bear, 2018); a investigação sobre a cor e gênese do prásio (quartzo verde) e da ametista da Ilha de Sérifos - Cíclades, Grécia (Klemme *et al.*, 2018); a ocorrência de ametista em rochas vulcânicas terciárias da Grécia para análise mineralógica, inclusões fluidas e isótopos de oxigênio em sua gênese (Voudouris *et al.*, 2018); a avaliação do potencial de quartzo incolor para prasiolita do Distrito Mineiro de Ametista do Sul - Rio Grande do Sul

(RS), Brasil (De Menezes *et al.*, 2019); a descrição de ametista em basaltos do Triângulo Mineiro, Minas Gerais (MG), e do estado RS - Brasil (Dias *et al.*, 2019a).

A descrição das ocorrências, depósitos e qualidade do quartzo ametista em MG - Brasil (Dias; Chaves; Silva, 2019b); a alteração da cor por radiação gama em quartzo incolor dos geodos relacionados à riodacitos da região de Progresso e Nova Bréscia/RS – Brasil (Tononi, 2019); o processo de radiação gama em cristais de ametista da região de Progresso/RS – Brasil, para obtenção da coloração (Tononi *et al.*, 2019); a perspectiva de aprimoramento de cores verdes e roxas em quartzo natural incolor de geodos em riodacitos, Serra Geral/RS – Brasil (Tononi *et al.*, 2020); a produção de quartzo citrino por meio de tratamentos térmicos de ametista do distrito de Brejinho – Bahia, Brasil (Lopes *et al.*, 2020).

Os aspectos gemológicos da ametista com alta birrefringência de Santa Quitéria – Ceará, Brasil (Oliveira *et al.*, 2020); a caracterização gemológica da ametista de Quixeramobim – Ceará, Brasil (Oliveira *et al.*, 2021); os depósitos de ametista do RS e de Santa Catarina – Brasil, para compreender os processos genéticos para auxílio na prospecção de novos alvos economicamente viáveis (Duarte *et al.*, 2021); a análise das inclusões fluidas em quartzo ametista de distintos ambientes geológicos do Brasil (Dias *et al.*, 2021); o mecanismo de cor do ferro no quartzo por implantação iônica (Chen *et al.*, 2022); o estudo comparativo das características mineralógicas da ametista natural e sintética, e do quartzo fumê (Liu; Guo, 2022); a geologia dos depósitos de quartzo ametista de Montezuma – MG e proximidades em MG e Bahia, Brasil (Chaves *et al.*, 2023) e as características termoluminescentes de sete variedades de quartzo, incluindo a variedade ametista (Márquez-Mata *et al.*, 2023).

No entanto, existem poucos estudos sobre a avaliação e análise da cor no processo de tratamento térmico da ametista (Cheng; Guo, 2020) bem como, estudos que propõem um modelo para a causa da sua cor. Todos os estudos relacionados à causa de cor em ametista concordam que para o desenvolvimento da cor violeta, o Ferro (Fe), de alguma maneira, deve estar presente nesses cristais. Seja na forma de compostos de ferro, átomos ou íons dissolvidos ou centros de cor. O Quadro um sumariza os trabalhos publicados abordando o Fe como principal causa de cor.

Quadro 1 – Autores que sugerem o Fe como causador da cor em ametista

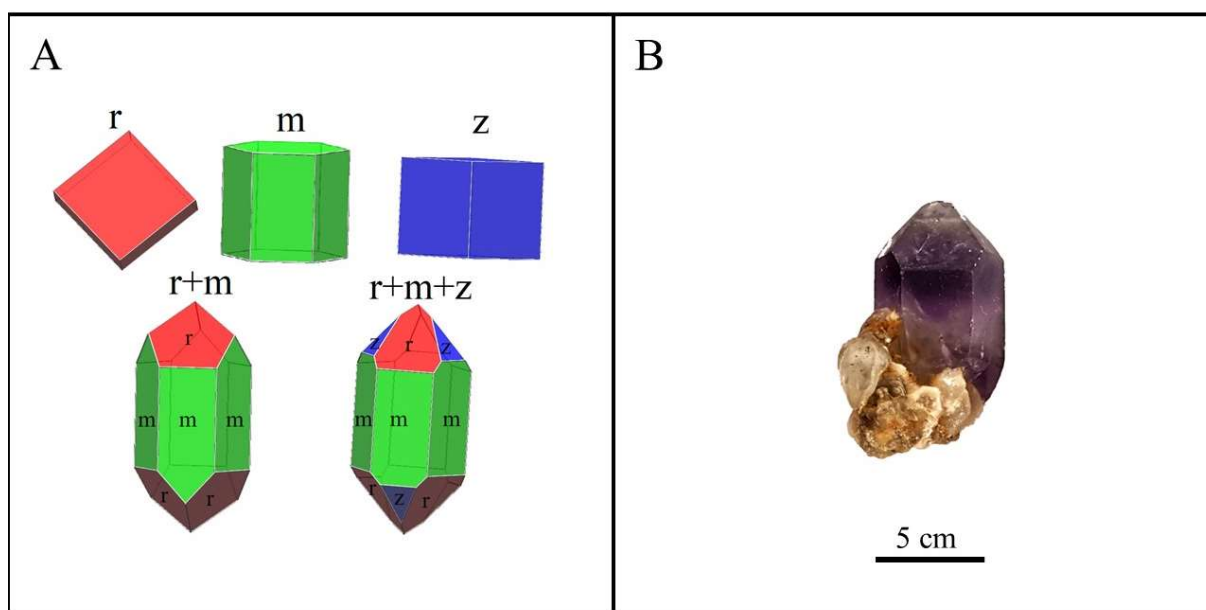
Autor	Data	Agente responsável pela cor
Compostos de Ferro		
Haüy	1817	Óxido de ferro
Marx	1831	Óxido de ferro hidratado
Poggendorf	1841	Ferro ácido
Heintz	1860	Ferro ácido
Engler e Kneis	1887	Carbonato férrico
Nabl	1889	Fe (SCN) ₃
Hermann	1908	Compostos férricos, ferrosos e de manganês
Holden	1925	Compostos férricos
Vedeevna	1940	Inclusões dispersas de ferro elementar
Átomos ou íons dissolvidos		
Woodward	1729	Moléculas “ferrosas”
Wild e Liesegang	1923	Íons dissolvidos ou átomos
Hoffman	1931	
Wedenejewa	1940	
Gawel	1947	
Bappu	1952, 1953	
Leela	1953	
Beck	1958	
Tsinober e Chentsova	1959	
Chudoba	1962	
Centros de cor		
Cohen	1954, 1956	Impureza não especificada
Frondel	1962	Relacionado ao Fe substitucional
Hutton	1964	Fe ³⁺ no sítio tetraédrico
Barry e Moore	1964	
Lehmann	1967	Fe ³⁺ substitucional e intersticial
Cohen	1985	Fe ⁴⁺ intersticial
Dedushenko <i>et al.</i>	2004	Fe ⁴⁺
Di Benedetto <i>et al.</i>	2010	Frações de Fe ²⁺ e Fe ³⁺ Possível existência de Fe ⁴⁺
Czaja <i>et al.</i>	2017	Apenas Fe ³⁺ substitucional e intersticial

Fonte: adaptado de Dennen e Puckett (1972) e incluído Lehmann (1967), Cohen (1985), Dedushenko *et al.* (2004), Di Benedetto *et al.* (2010) e Czaja *et al.* (2017).

Holden (1925) observou que o Fe presente nos cristais de ametista está relacionado ao desenvolvimento da sua cor. Mostrou ainda que a ametista perde sua cor ao ser aquecida (~300 °C) e que através de radiação ionizante sua cor pode ser restabelecida.

No quartzo natural as faces mais comuns são as prismáticas, denominadas *m*, e as romboédricas, denominadas *r* e *z* (Figura 2A). Um fato interessante é que as faces *r* são dominantes nos cristais de ametista e a cor usualmente é mais forte nesses setores. É comum observar uma região incolor logo abaixo das faces *r* e o ápice do cristal frequentemente é incolor (Figura 2B). Além disso, é bastante comum que a ametista brasileira apresente geminação segundo a Lei do Brasil (geminação óptica) (Barry; Mcnamara; Moore, 1965).

Figura 2 – Forma cristalina do quartzo: a) Faces cristalinas da ametista e b) Cristais euédricos a subédricos de ametista em hábito piramidal/prismático. A tonalidade mais intensa de roxo é maior em direção à parte apical do cristal



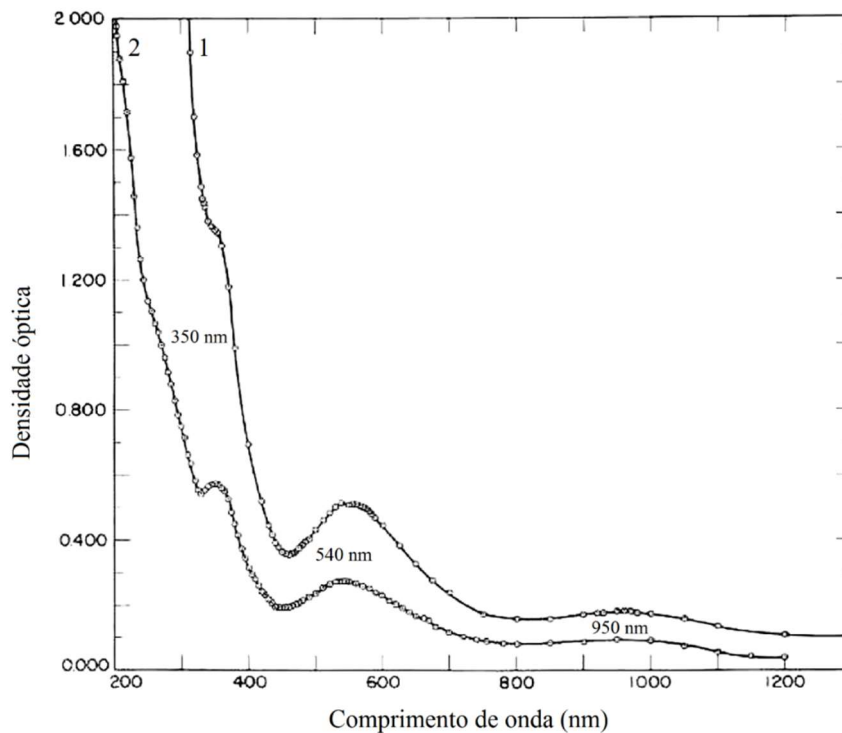
Fonte: os autores (2023).

Segundo o *review* feito por Dennen e Puckett (1972), a cor da ametista é resultado da incorporação de Fe^{3+} no sítio tetraédrico do quartzo. As condições de crescimento da ametista devem ser apropriadas onde a solução deve ser rica em Fe e/ou pobre em Al; o ferro passa por um processo de oxidação; durante o processo a pressão deve ser baixa e a temperatura moderada

para facilitar a incorporação do Fe^{3+} , pois, seu raio iônico é maior que o do Si^{4+} e Al^{3+} . Além disso, os autores afirmam que apenas a substituição do Si por Fe nos sítios tetraédricos não é suficiente para o desenvolvimento da cor e que após a cristalização, a irradiação é necessária.

Cohen (1956) investigou os centros de cor através de medidas de absorção na região UV/Vis/NIR em cristais de ametista como recebidos e após serem submetidos à radiação X. Também realizou análise por emissão para determinar as impurezas presentes. O espectro (Figura 3) indicou uma banda de absorção intensa na região de 200 a 400 nm, sendo observada uma banda em 350 nm. Uma terceira banda mais fraca foi observada em 540 nm e quase indistinguível. Observou-se uma banda bem fraca em 950 nm. Após irradiar as amostras, o autor relata que houve um aumento nos picos em 225, 350 e 540 nm indicando a associação dessas bandas ao centro de cor. Ele associa os centros de cor à presença de impurezas. A banda em 360 nm foi associada a uma impureza de átomo de menor valência substituindo o Si na rede. A neutralidade de carga se mantém preservada pela introdução de uma impureza com valência positiva, situada nas posições intersticiais (banda em 540 nm), sendo que estas podem ser de um mesmo tipo de átomo. Como alternativa o autor sugere ainda que possa haver um ou mais tipos de impurezas substituindo o Si na rede com a neutralidade de carga preservada por vacâncias de oxigênio. Após irradiação, a vacância capturaria um elétron, produzindo um centro F próximo à posição tetraédrica. Também pode haver um ânion como impureza na rede acompanhada de vacâncias de cátions. Após irradiação, essas vacâncias se tornariam centros V_k . Apesar de todas essas considerações, o autor não chega a nenhuma conclusão em relação ao tipo de impureza que é responsável pela cor da ametista.

Figura 3 – Espectro de absorção da ametista cortada paralela ao eixo *c*. Localização: 1 Bidell, Saguado County, Colorado. 2 Minas Gerais, Brasil



Fonte: adaptado de Cohen (1956) e traduzido pelos autores.

Cohen continuou estudando os cristais de ametista, desta vez, juntamente com Sumner (Cohen; Sumner, 1958). Os pesquisadores correlacionaram a mudança nos parâmetros da cela unitária do quartzo com a posição da impureza na rede. Observaram que as impurezas intersticiais levam a uma expansão do eixo *a* e impurezas substitucionais causam uma expansão dos eixos *a* e *c*. Para determinar a posição da impureza eles sugeriram que seja observado o “*increment ratio*” dado pela razão:

$$\left(\frac{\Delta a}{a} / \frac{\Delta c}{c}\right) \quad (1)$$

Na equação (1) *a* e *c* representam os parâmetros de cela unitária, enquanto Δa e Δc indicam a diferença entre os parâmetros da cela unitária do quartzo em estudo e uma amostra padrão de quartzo com baixo teor de impurezas. No trabalho mencionado, os parâmetros utilizados como padrão foram *a* = 4,91299 Å e *c* = 5,40457 Å. Se o “*increment ratio*” for ~1,5 a impureza é substitucional e seu raio iônico é maior que o do Si⁴⁺; se for ~1,4-1,7 estão

presentes impurezas intersticiais e substitucionais; se for $>1,7$ existe uma alta porcentagem de impurezas intersticiais. Para a ametista brasileira foi encontrado o valor 4,4 indicando uma alta predominância de impurezas intersticiais.

Barry, McNamarra e Moore (1965) analisaram duas amostras oriundas de um mesmo cristal de ametista brasileira, uma delas “pálida” e a outra moderadamente colorida. A análise espectroscópica para determinar o tipo de impureza detectou os elementos apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Impurezas encontradas nas amostras de ametista dadas em % em peso

ELEMENTOS	COLORIDA	INCOLOR
Al	0,011	0,035
Ag	0,0010	0,0019
B	0,015	0,008
Be	0,0005	0,0001
Ca	0,013	0,011
Cu	0,002	0,013
Fe	0,021	0,009
Li	0,001	0,0015
Mg	0,012	0,012
Mn	0,0001	0,0001
K	0,001	0,0016
Na	0,003	0,007
Ti	0,0005	0,0001

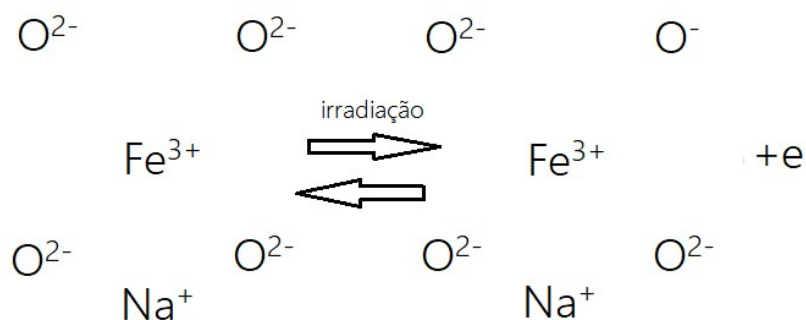
Fonte: extraído de Barry, McNamara e Moore (1965) e traduzido pelos autores.

Na tabela 1, é possível notar que a quantidade de ferro (Fe) nas amostras coloridas é superior à quantidade de alumínio (Al). Para a amostra “pálida”, foi observado o contrário. Esse resultado é condizente com as observações feitas por Dennen e Puckett (1972), que destacam a presença de uma quantidade maior de Fe do que de Al na composição da ametista.

Ainda sobre o trabalho de Barry, McNamarra e Moore (1965), as medidas de absorção de espectroscopia no infravermelho, realizadas na seção basal com luz não polarizada, indicaram alta concentração de hidroxila (OH). A concentração de OH encontrada na amostra colorida foi em torno de três vezes maior que a encontrada na amostra incolor. O espectro de infravermelho não apresentou mudanças significativas após sucessivos tratamentos térmicos até 620 °C. Os autores relatam também que apesar da complexidade dos espectros de EPR (Ressonância Paramagnética Eletrônica) obtidos em seu estudo, é possível correlacionar os centros paramagnéticos observados com os centros de cor da ametista. Eles observaram que alguns picos desapareciam e outros surgiam após tratamento térmico. De acordo com os autores, esse resultado mostra uma mudança na concentração dos centros (cor e EPR) e evidencia o fato de que os centros de EPR estão presentes na região colorida do cristal sugerindo que esses centros sejam precursores dos centros de cor (Barry; Mcnamarra; Moore, 1965). A partir da análise dos espectros de EPR os autores concluíram que o centro observado é o centro Fe^{3+} .

O trabalho de Barry, Mcnamara e Moore (1965) trouxeram vários resultados significativos, mas não resolveu por completo o centro de cor na ametista. Pode-se afirmar que os centros paramagnéticos são precursores dos centros de cor. Ele está associado com a presença de Fe^{3+} substitucional e a simetria do centro de cor são muito similares à do centro paramagnético. Os autores sugeriram que o mecanismo para o surgimento da cor na ametista é parecido com o mecanismo causador de cor no quartzo fumê. Este mecanismo está ilustrado na Figura 4.

Figura 4 – Modelo proposto por Barry, Mcnamara e Moore (1965) para a causa de cor na ametista



Fonte: Adaptado de Barry, Mcnamara e Moore (1965).

Esse modelo não explica o que ocorre com o elétron removido de um dos oxigênios. De acordo com o modelo proposto pelos autores, deveriam ter sido observados dois centros de EPR, o buraco e o Fe^{3+} , porém, somente o último foi observado.

A partir do estudo de cristais de ametista natural através de EPR e espectroscopia óptica, Lehmann e Moore (1966a), observaram a existência de diferentes centros envolvendo o Fe^{3+} :

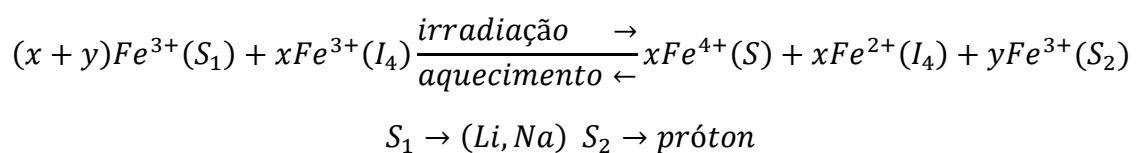
- S_1 – substitucional com compensação de carga por um íon alcalino em posição intersticial;
- S_2 – substitucional com compensação de carga por um próton;
- I_1 - intersticial.

Os autores observaram, após irradiação X ou γ da ametista natural, que a intensidade da sua cor aumentou (medida na banda 545 nm), a intensidade das linhas relativas ao centro S_1 no EPR diminuiu, enquanto a intensidade das linhas relativas ao centro S_2 aumentou. Dessa maneira, os pesquisadores observaram um centro se convertendo em outro e chegaram à conclusão que o centro S_1 seria precursor da cor, e que a cor da ametista ocorre devido a uma transferência de carga $O^{2-} + Fe^{4+} \rightleftharpoons O^{1-} + Fe^{3+}$ (Lehmann; Moore, 1966a).

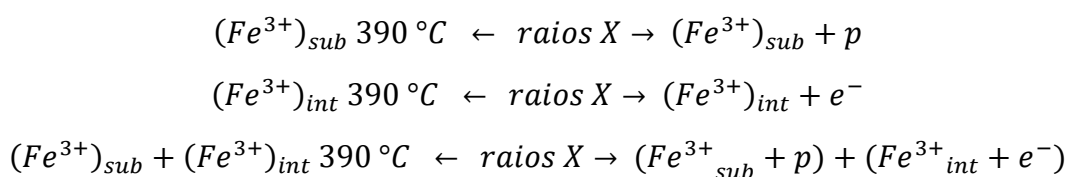
Ao estudar um exemplar de ametista sintética, Lehmann e Moore (1966b) observaram que apenas nos cristais sintéticos o centro precursor S_1 podia ser convertido totalmente no centro S_2 . Na ametista natural essa conversão ocorreria apenas de forma parcial, em torno de 20 a 30%. A principal diferença é devido à quantidade e tipo de compensador de carga ou, devido a uma armadilha e^- ou p na ametista natural. Pelo espectro de EPR do centro S_2 , os autores especularam que esse íon tem um spin alto e um campo cristalino forte.

Os autores sugeriram que o centro Fe^{4+} é produzido pela ionização de um elétron a partir do Fe^{3+} no centro S_1 . Esse elétron é capturado por algum Fe^{3+} na estrutura ou por alguma armadilha de carga, como o Li^+ (Lehmann; Moore, 1966b).

Posteriormente, Lehmann (1967) propôs outro modelo em que o Fe está presente na estrutura da ametista distribuído em sítios distintos (substitucionais e intersticiais) da seguinte maneira:



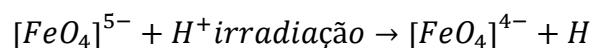
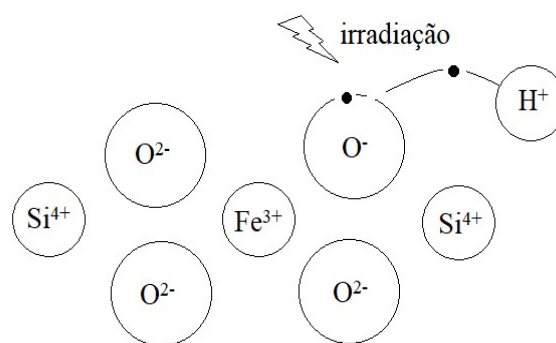
Cohen e Hassan (1974) propuseram um modelo para o centro de cor baseado em experimentos com irradiação X, tratamento térmico e análise do espectro de absorção óptica. Para os autores o Fe^{3+} intersticial é o principal precursor responsável pela cor na ametista. O Fe^{3+} substitucional também é um precursor para outro centro de cor existente, mas que nem sempre está relacionado à cor da ametista. Os autores consideram um modelo onde o Fe^{3+} intersticial está localizado próximo ao Fe^{3+} substitucional:



Os autores acreditam que a cor na ametista surge da mistura dos centros Fe^{3+}_{sub} e um buraco com o Fe^{3+}_{int} e um elétron (Cohen; Hassan, 1974).

Para Nassau (1983), a cor na ametista ocorre devido à presença de Fe^{3+} em substituição ao Si^{4+} . Esta, quando irradiada, recebe energia suficiente para ejetar um elétron do oxigênio adjacente, sendo este capturado pelo íon compensador de carga H^+ de forma similar ao centro de cor fumê em quartzo, associado à presença de Al^{3+} substituindo o Si^{4+} (Figura 5).

Figura 5 – Esquema proposto por Nassau (1983) para a causa de cor na ametista



Fonte: adaptado de Nassau (1983).

Mais tarde, Cohen (1985) propôs outro mecanismo para a causa da cor em ametista. Ele sugeriu que além da presença de impurezas de Fe devem existir também centros do tipo buraco

associados à presença de Al. A formação de Fe^{4+} seria o resultado da oxidação do Fe^{3+} e da extinção dos centros tipo buraco pela captura do elétron, quando o quartzo é submetido à radiação ionizante.

Fischer (1999) observou através de EPR que a concentração do Fe^{3+} na ametista é inversamente proporcional à intensidade da sua cor. Segundo a autora a irradiação X atenua as linhas de Fe^{3+} no EPR e o tratamento térmico promove o aumento dessas linhas. Esse comportamento estaria associado às mudanças na concentração de Fe^{3+} .

Um estudo publicado por Dedushenko *et al.* (2004) também associa a cor da ametista à mudança no estado de oxidação do ferro. Segundo os autores, um cristal de quartzo incolor dopado com $^{57}Fe^{3+}$ foi obtido por síntese hidrotermal em solução de NH_4F . O cristal foi transformado em ametista violeta por radiação gama. A mudança de cor foi acompanhada por mudanças no espectro de *Mössbauer*, que foram interpretadas como a conversão do ferro trivalente para o estado tetravalente: $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{4+}$.

Nunes (2008), associa o complexo $[Fe_{Si}^{3+}O_4/M^+]^0 + Fe_i^{2+}$ presente na ametista incolor, as bandas de absorção em 220 nm e 265 nm. Após irradiação γ , esse defeito se transforma no centro de cor da ametista $[Fe_{Si}^{4+}O_4]^0 + Fe_i^{2+}$ e é responsável por gerar as bandas em 370 nm e 545 nm.

Di Benedetto *et al.* (2010) estudaram alguns cristais de ametista por meio de espectroscopia por absorção de raios X (XAS). Ao observar o espectro na região próxima à borda de absorção do Fe (XANES), encontraram uma predominância de Fe^{3+} e uma fração de Fe^{2+} .

As distâncias Fe-O obtidas após análise do espectro na região cerca de 100 eV após a borda de absorção (EXAFS), são compatíveis com Fe^{4+} e Fe^{3+} para coordenação tetraédrica. Seus valores estão de acordo com os calculados por teoria de densidade funcional (DFT) considerando as valências +4 e +3 para o Fe. Ainda assim, os autores não propuseram nenhum modelo para a causa de cor na ametista (Di Benedetto *et al.*, 2010).

Recentemente, Czaja *et al.* (2017) publicaram um estudo feito em cristais de prasiolita e ametista utilizando espectroscopia *Mössbauer*. Após submeterem os cristais de ametista a sucessivos tratamentos, por aquecimento e irradiação γ , os autores encontraram apenas a presença de Fe^{3+} situado em diferentes posições intersticiais em canais paralelos, ou perpendiculares ao eixo cristalográfico c. Ou seja, o estado de oxidação do Fe permaneceu

inalterado. Segundo os autores, devido à sua fraca ligação ao Si-O, o Fe^{3+} pode movimentar-se na rede cristalina quando os cristais são submetidos ao aquecimento ou irradiação. Este trabalho vai à contramão a diversas pesquisas realizadas anteriormente, que atribuem a cor da ametista à presença de Fe^{+4} . Além disso, neste trabalho, não é mencionado a presença de Fe^{2+} relatada por Di Benedetto *et al.* (2010).

O estudo de Cheng e Guo (2020) sobre o efeito do tratamento térmico na cor da ametista foi realizado sob uma nova perspectiva de cromaticidade das gemas e a causa da coloração da ametista foi discutida com base nos resultados da difração de raios-X e espectroscopia ultravioleta visível. Os resultados mostram que a cor da ametista não tem relação significativa com os parâmetros da cela unitária, porém, o índice de cristalinidade diminui com o aumento da temperatura. A banda de absorção em 545 nm no espectro UV-visível pode estar relacionada a uma transição de transferência de carga de Fe^{3+} e O^{2-} , a qual possui uma relação significativa com a saturação da cor da ametista (Cheng; Guo, 2020).

O estudo feito por Tarasov, Zaripov e Scherbakov (2023) não cita especificamente um modelo para a causa de cor, mas apresenta resultados relacionados ao centro de Fe^{4+} observado por EPR.

Ao consultar as referências, torna-se evidente que diversos autores ao longo de suas pesquisas, propuseram diferentes modelos para explicar a causa de cor em ametista. Essa é uma questão que permanece em aberto, uma vez que, ainda existe dúvida em relação ao estado de oxidação do Fe, sua posição na estrutura cristalina e o mecanismo de compensação de carga. O que está bem estabelecido é que o Fe é incorporado à estrutura dos cristais durante a cristalização e que, após a irradiação X ou γ , eles adquirem cor.

Considerações finais

O presente artigo apresenta um levantamento bibliográfico (1925-2023) acerca dos mecanismos responsáveis pela causa de cor do quartzo, variedade ametista. Esta pesquisa visa contribuir com trabalhos futuros, tanto no campo teórico quanto prático, relacionados a essa temática.

Com base na revisão e análise dos documentos estudados, observou-se que todos os autores atribuem a cor da ametista a impurezas de ferro. Também não encontramos divergências

em relação à indução ou remoção da cor nesses cristais. Os trabalhos citam que a cor pode ser removida por aquecimento e restabelecida através da irradiação ionizante.

Os trabalhos mencionam a presença de ferro no estado de oxidação +3, porém, os autores divergem quanto à posição desse íon na estrutura cristalina. Alguns trabalhos afirmam que o ferro está situado nos sítios substitucionais, na posição do silício. Já, outros trabalhos, mencionam que o ferro está situado nos canais paralelos ao eixo cristalográfico *c*, ou seja, nas posições intersticiais. Outro ponto que vale a pena frisar é que os trabalhos não deixam claro como ocorre a neutralidade de carga nesses cristais, principalmente quando o Fe^{3+} se encontra em posições intersticiais.

Alguns estudos mencionam que o Fe^{4+} é o responsável pela cor, mas esses trabalhos não apresentam dados experimentais que corroborem esse estado de oxidação. Além disso, esse íon não foi observado com essa valência nos experimentos de XANES realizados por Di Benedetto *et al.* (2010) e por espectroscopia Mössbauer realizada por Czaja *et al.* (2017).

Realizando a leitura do material disponível, percebeu-se o quão complexo é esse tema. Como exemplo, Cohen chegou a mudar sua proposta para o modelo de causa de cor em ametista (Cohen, 1956; Cohen; Sumner, 1958; Cohen; Hassan, 1974; Cohen, 1985).

Não há uma convergência sobre o mecanismo causador de cor em quartzo ametista. Mesmo com toda diversidade de técnicas experimentais disponíveis atualmente, ainda existem questões a serem esclarecidas em relação ao estado de oxidação do ferro, sua posição na estrutura, e como ocorre o mecanismo de compensação de carga. Reforça-se a importância da compreensão do mecanismo que causa a coloração, pois, isso poderia aprimorar os métodos de tratamento do quartzo hialino para a obtenção de ametista de melhor qualidade. Isso pode ter um impacto significativo na economia do país no setor de gemas, joias e áreas afins.

Referências

BALITSKY, V. S.; MACHINA, I. B.; MAR'IN, A. A.; SHIGLEY, J. E.; ROSSMAN, G. R.; LU, T. Industrial growth, morphology and some properties of bi-colored amethyst–citrine quartz (ametrine). **Journal of Crystal Growth**, Boston, v. 212, n. 1–2, p. 255-260, 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(99\)00866-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(99)00866-0). Acesso em: 01 jun. 2023.

BARRY, T. I.; MCNAMARA, P.; MOORE, W. J. Paramagnetic resonance and optical properties of amethyst. **The Journal of Chemical Physics**, New York, v. 42, n. 7, p. 2599-2606, 1965. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1696338>. Acesso em: 01 jun. 2023.

BASTOS, C.; KELLER, V. **Introdução à metodologia científica**. 2.ed. Petrópolis: Vozes, 2002.

CHAVES, M. L. de S. C.; DIAS, C. H.; BENITEZ, L.; SILVA, S. M. da. Geology of amethyst quartz deposits from Montezuma and surrounding areas of Minas Gerais and Bahia States. **Geologia USP. Série Científica**, São Paulo, v. 23, n. 1, p. 19-27, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.11606/issn.2316-9095.v23-191136>. Acesso em: 01 jun. 2023.

CHEN, R.; LU, W.; LU, J.; PU, R.; LIN, J.; YU, J. The color mechanism of iron on quartz by ion implantation. **Physica B: Condensed Matter**, Amsterdam, v. 627, n. 1, p. 413550, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.413550>. Acesso em: 01 jun. 2023.

CHENG, R.; GUO, Y. Study on the effect of heat treatment on amethyst color and the cause of coloration. **Scientific reports**, London, v. 10, n. 1, p. 14927, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-71786-1>. Acesso em: 01 jun. 2023.

COHEN, A. J. Color centers in the α -quartz called amethyst. **American Mineralogist**, Washington, v. 41, n. 11-12, p. 874-891, 1956. Disponível em: <https://pubs.geoscienceworld.org/msa/ammin/article-abstract/41/11-12/874/539691/Color-centers-in-The-quartz-called-amethyst>. Acesso em: 01 jun. 2023.

COHEN, A. J. Amethyst color in quartz, the result of radiation protection involving iron. **American Mineralogist**, Washington, v. 70, n. 11-12, p. 1180-1185, 1985. Disponível em: <https://pubs.geoscienceworld.org/msa/ammin/article-abstract/70/11-12/1180/41687/Amethyst-color-in-quartz-the-result-of-radiation>. Acesso em: 12 jul. 2023.

COHEN, A. J.; HASSAN, F. Ferrous and ferric ions in synthetic α -quartz and natural amethyst. **American Mineralogist**, Washington, v. 59, n. 7-8, p. 719-728, 1974. Disponível em: <https://pubs.geoscienceworld.org/msa/ammin/article-abstract/59/7-8/719/541105/Ferrous-and-ferric-ions-in-synthetic-quartz-and>. Acesso em: 01 jun. 2023.

COHEN, A. J.; SUMNER, G. Gardner. Relationships among impurity contents, color centers and lattice constants in quartz. **American Mineralogist**, Washington, v. 43, n. 1-2, p. 58-68, 1958. Disponível em: <https://pubs.geoscienceworld.org/msa/ammin/article-abstract/43/1-2/58/541329/Relationships-among-impurity-contents-color>. Acesso em: 01 jun. 2023.

CZAJA, M.; KĄDZIOLKA-GAWĘŁ, M.; KONEFAŁ, A.; SITKO, R.; TEPER, E.; MAZURAK, Z.; SACHANBIŃSK, M. The Mössbauer spectra of prasiolite and amethyst crystals from Poland. **Physics and Chemistry of Minerals**, Dordrecht, v. 44, n. 5, p. 365-375, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00269-016-0864-z>. Acesso em: 01 jun. 2023.

DALLA VALLE, C.; DORR, A. C. A comercialização de pedras preciosas no mercado nacional e internacional: uma análise da região do Médio Alto Uruguai do Rio Grande do Sul. **Revista Científica Hermes**, Santa Maria, v. 27, n. 1, p. 252-273, 2020. Disponível em: <https://www.redalyc.org/journal/4776/477665801005/movil/>. Acesso em: 01 jun. 2023.

DEDUSHENKO, S. K.; MAKHINA, I. B.; MAR'IN, A. A.; MUKHANOV V. A. PERFILIEV, Y. D. What oxidation state of iron determines the amethyst colour?. In: ELZAIN, M. E.; YOUSIF, A. A.; AL RAWAS, A. D.; GISMELSEED, A. M. (Orgs.). **Proceedings of the 27th International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME 2003)**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2004, p. 417-422. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-1-4020-2852-6_63. Acesso em: 01 jun. 2023.

DE MENEZES, M. T. F.; DUARTE, L. da C.; JUCHEM, P. L.; TONONI, L. L. Avaliação do potencial de quartzo incolor para prasiolita do Distrito Mineiro de Ametista do Sul. **Revista CIATEC-UPF**, Passo Fundo, v. 11, n. 1, p. 19-26, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.5335/ciatec.v11i1.9291>. Acesso em: 01 jun. 2023.

DE MIRANDA PINTO, L. C. B.; RIGHI, A.; LAMEIRAS, F. S.; ARAUJO, F. G. da S.; KRAMBROCK, K. Origin of the color in cobalt-doped quartz. **Physics and Chemistry of Minerals**, Dordrecht, v. 38, n. 8, p. 623-629, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00269-011-0434-3>. Acesso em: 01 jun. 2023.

DENNEN, W. H.; PUCKETT, A. M. On the chemistry and color of amethyst. **The Canadian Mineralogist**, Ottawa, v. 11, n. 2, p. 448-456, 1972. Disponível em: <https://pubs.geoscienceworld.org/canmin/article-abstract/11/2/448/10835/On-the-chemistry-and-color-of-amethyst>. Acesso em: 01 jun. 2023.

DIAS, C. H.; CHAVES, M. L. S. C.; JUCHEM, P. L.; ROMANO, A. W. Ocorrências de ametista em basaltos do Triângulo Mineiro (Minas Gerais): descrição e comparações com depósitos similares do Rio Grande do Sul. **Pesquisas em Geociências**, Porto Alegre, v. 46, n. 3, p. e0822-e0822, 2019a. Disponível em: <https://doi.org/10.22456/1807-9806.97385>. Acesso em: 01 jun. 2023.

DIAS, C. H.; CHAVES, M. L. S. C.; SILVA, R. C. F. Depósitos de quartzo ametista em Minas Gerais. **Geonomos**, Belo Horizonte, v. 27, n.1, p. 22-31, 2019b. Disponível em: <https://doi.org/10.18285/geonomos.v27i1.21850>. Acesso em: 01 jun. 2023.

DIAS, C. H.; CHAVES, M. L.S. C.; SILVA, R. C. F.; GOMES, S. D. Fluid inclusions in amethyst quartz of different geological environments from Brazil. **Mineralogical Magazine**, London, v. 85, n. 3, p. 332-347, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1180/mgm.2021.38>. Acesso em: 01 jun. 2023.

DI BENEDETTO, F.; D'ACAPITO, F.; FORNACIARI, G.; INNOCENTI, M.; MANTEGROSSI, G.; PARDI, L. A.; TESI, S.; ROMANELLI, M. A Fe K-edge XAS study of amethyst. **Physics and Chemistry of Minerals**, Dordrecht, v. 37, n. 1, p. 283-289, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00269-009-0332-0>. Acesso em: 01 jun. 2023.

DUARTE, L. C.; HARTMANN, L.A.; JUCHEM, P. L.; TONONI, L. L. Depósitos de ametista do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina. In: JELINEK, A. R.; SOMMER, C. A. (Orgs.). **Contribuições à geologia do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina**. Porto Alegre: Sociedade Brasileira de Geologia, Compasso Lugar-Cultura, 2021, p. 371-388. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/235034>. Acesso em: 06 jul. 2023.

DUMAŃSKA-SŁOWIK, M.; TOBOŁA, T.; JARMOŁOWICZ-SZULC, K.; NAGLIK, B.; DYLAŁG, J.; SZCZERBA, J. Inclusion study of hourglass amethyst from Boudi (Morocco) by Raman microspectroscopy and microthermometric measurements. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Amsterdam, v. 187, n. 1, p. 156-162, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.06.053>. Acesso em: 01 jun. 2023.

FISCHER, A. C. **Ametista do Rio Grande do Sul**: características cristaloquímicas e cor. Dissertação (Mestrado em Evolução Crustal e Recursos Naturais). Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 1999. Disponível em: https://oasisbr.ibict.br/vufind/Record/BRCRIS_388bfd822a30d272ac0a929d16076bb9. Acesso em: 05 dez. 2023.

GEMWORLD INTERNATIONAL. Gem Guide: Market driven independent pricing, November/December 2018. **Gem Guide**, Skokie, v. 37, n. 6, p. 1, 2018. Disponível em: <https://www.gemguide.com/the-gemguide/>. Acesso em: 01 jun. 2023.

GILBERTSON, A. **Colored Gemstone Value Factors**. Carlsbad: Gemological Institute of America, 2018. Disponível em: <https://www.gia.edu/gia-news-research/value-factors-design-cut-quality-coloredgemstone-value-factors>. Acesso em: 20 mar. 2023.

GÖTZE, J. Classification, Mineralogy and Industrial Potential of SiO₂ Minerals and Rocks In: GÖTZE, J.; MÖCKEL, R. (Orgs.). **Quartz: Deposits, mineralogy and analytics**. Heidelberg: Springer, 2012, p. 1-27. Disponível em: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-642-22161-3>. Acesso em: 01 jun. 2023.

GUZZO, P. L. Quartzo. In: LUZ, A. B. da; LINS, F. A. F. (Orgs.) **Rochas & minerais industriais**: usos e especificações. 2.ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008, p. 681-721. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/522>. Acesso em: 01 jun. 2023.

HATİPOĞLU, M.; KIBAR, R.; ÇETİN, A.; CAN, N.; HELVACI, C.; DERİN, H. Spectral, electron microscopic and chemical investigations of gamma-induced purple color zonings in amethyst crystals from the Dursunbey-Balikesir region of Turkey. **Radiation Effects and Defects in Solids**, London, v. 166, n. 7, p. 537-548, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10420150.2011.553283>. Acesso em: 01 jun. 2023.

HENN, U.; SCHULTZ-GÜTTLER, R. Review of some current coloured quartz varieties. **The Journal of Gemmology**, London, v. 33, n. 1-4, p. 29-43, 2012. Disponível em: https://gem-a.com/images/Documents/JoG/JoG2012_33_1-4.pdf#page=31. Acesso em: 01 jun. 2023.

HOLDEN, E. F. The cause of color in smoky quartz and amethyst. **American Mineralogist**, Washington, v. 10, n. 9, p. 203-252, 1925. Disponível em:

<https://pubs.geoscienceworld.org/msa/ammin/article-abstract/10/9/203/537319/The-cause-of-color-in-smoky-quartz-and-amethyst>. Acesso em: 01 jun. 2023.

KARL, S.; BEAR, W. Gem-quality amethyst from Rwanda: optical and microscopic properties. **The Journal of Gemmology**, London, v. 36, n.1, p. 26–36, 2018. Disponível em: <https://www.proquest.com/openview/dba84f2b139be94ac0f461588997488d/1?pq-origsite=gscholar&cbl=2041200>. Acesso em: 06 jul. 2023.

KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de ciência dos minerais**. 23.ed. Porto Alegre: Bookman Editora, 2012. Disponível em: <https://dageoufba.files.wordpress.com/2013/08/manual-de-ciencia-dos-minerais-klein-e-dutrow.pdf>. Acesso em: 01 jun. 2023.

KLEMM, S.; BERNDT, J.; MAVROGONATOS, C.; FLEMETAKIS, S.; BAZIOTIS, I.; VOUDOURIS, P.; XYODUS, S. On the color and genesis of prase (green quartz) and Amethyst from the Island of Serifos, Cyclades, Greece. **Minerals**, Basel, v. 8, n. 11, p. 487, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/min8110487>. Acesso em: 01 jun. 2023.

LEHMANN, G. BAMBAUER, H. U. Quartz crystals and their colors. **Angewandte Chemie International Edition in English**, Weinheim, v. 12, n. 4, p. 283-291, 1973. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.197302831>. Acesso em: 01 jun. 2023.

LEHMANN, G. Farbzentren des Eisens als Ursache der Farbe von Amethyst. **Zeitschrift für Naturforschung A**, Berlin, v. 22, n. 12, p. 280-285, 1967. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/zna-1967-1236>. Acesso em: 01 jun. 2023.

LEHMANN, G.; MOORE, W. J. Color center in amethyst quartz. **Science**, Washington, v. 152, n. 3725, p. 1061-1062, 1966a. Disponível em: <https://doi.org/10.1126/science.152.3725.1061>. Acesso em: 01 jun. 2023.

LEHMANN, G.; MOORE, W. J. Optical and paramagnetic properties of iron centers in quartz. **The Journal of Chemical Physics**, New York, v. 44, n. 5, p. 1741-1745, 1966b. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1726932>. Acesso em: 01 jun. 2023.

LIU, K.; GUO, Y. Comparative Study of Mineralogical Characteristics of Natural and Synthetic Amethyst and Smoky Quartz. **Crystals**, Basel, v. 12, n. 12, p. 1735, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/cryst12121735>. Acesso em: 01 jun. 2023.

LOPES, M. H. T.; JÚNIOR, Álvaro B. de C.; MARTINS, M. P.; CARVALHO, A. C. N. M. Obtenção de quartzo citrino a partir de tratamentos térmicos de ametistas procedentes do distrito de Brejinho (BA). **Brazilian Journal of Development**, São José dos Pinhais, v. 6, n. 7, p. 45472–45478, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.34117/bjdv6n7-245>. Acesso em: 01 jun. 2023.

MARCONI, M. A.; LAKATOS, E. M. **Fundamentos de Metodologia Científica**. 5.ed. São Paulo: Atlas, 2003.

MÁRQUEZ-MATA, C. A.; VEGA-CARRILLO, H. R.; MATA-CHÁVEZ, M. J.; GARCIA-REYNA, M. G.; VAZQUEZ-BAÑUELOS, J.; CAMPILLO-RIVERA, G. E.; GARCÍA-DURAN, Á.; TORRES-CORTES, C. O.; ROSALES-CANDELAS, I.; SOTO-BERNAL, J. J. Thermoluminescent characteristics of seven varieties of quartz. **Materials Chemistry and Physics**, Amsterdam, v. 295, n. 1, p. 126999, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126999>. Acesso em: 01 jun. 2023.

NASSAU, K. **The physics and chemistry of color: the fifteen causes of color**. New York: John Wiley and Sons, 1983.

NUNES, E. H. M. **Caracterização de ametistas naturais**. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008. Disponível em: <https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/MAPO-7REJC5>. Acesso em: 05 dez. 2023.

NUNES, E. H. M.; LAMEIRAS, F. S.; HOUMARD, M.; VASCONCELOS, W. L. Spectroscopic study of natural quartz samples. **Radiation Physics and Chemistry**, Amsterdam, v. 90, n. 1, p. 79–86, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2013.05.003>. Acesso em: 01 jun. 2023.

NUR, N.; YEĞİNGİL, Z.; TOPAKSU, M.; KURT, K.; DOĞAN, T.; SARIGÜL, N.; YÜKSEL, M.; ALTUNAL, V.; ÖZDEMİR, A.; GÜÇKAN, V.; GÜNAY, I. Study of thermoluminescence response of purple to violet amethyst quartz from Balıkesir, Turkey. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, Amsterdam, v. 358, n.1, p. 6-15, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.05.011>. Acesso em: 01 jun. 2023.

OLIVEIRA, I. G.; FREIRES, T.; MACIEL, E.; SANTOS, L.; PASCOAL, W.; NERI, T. Aspectos gemológicos de ametistas de Quixeramobim, Brasil. **Anuário do Instituto de Geociências**, Rio de Janeiro, v. 44, n. 1, p. 41769, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.11137/1982-3908_2021_44_41769. Acesso em: 01 jun. 2023.

OLIVEIRA, I. G.; MACIEL, E. L.; RODRIGUES, T. F.; MATTOS, I. C.; NERI, T. F. O. Caracterização gemológica das ametistas com alta birrefringência de Santa Quitéria. **Anuário do Instituto de Geociências**, Rio de Janeiro, v. 43, n. 3, p. 137-144, 2020. Disponível: http://doi.org/10.11137/2020_3_137_144. Acesso em: 01 jun. 2023.

ROMANOWSKI, J. P.; ENS, R. T. As pesquisas denominadas do tipo “estado da arte” em educação. **Revista Diálogo Educacional**, Curitiba, v. 6, n. 19, p. 37-50, 2006. Disponível em: <https://periodicos.pucpr.br/index.php/dialogoeducacional/article/view/24176>. Acesso em: 17 set. 2023.

SCHOLZ, R.; CHAVES, M. L. S. C.; KRAMBROCK, K.; PINHEIRO, M. V. B.; BARRETO, S. B.; MENEZES, M. G. Brazilian Quartz Deposits with Special Emphasis on Gemstone Quartz and its Color Treatment In: GÖTZE, Jens; MÖCKEL, Robert (Orgs.). **Quartz: Deposits, mineralogy and analytics**. Heidelberg: Springer, 2012, p. 139-159. Disponível em: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-642-22161-3>. Acesso em: 01 jun. 2023.

SHIGUNOV NETO, A. O que se pesquisa em educação em astronomia: uma análise do periódico Revista Latino-Americana de Educação em Astronomia no período compreendido de 2004 a 2019. **Revista Internacional de Pesquisa em Didática das Ciências e Matemática**, Itapetininga, v. 2, p. e021002, 2021. Disponível em: <https://periodicoscientificos.itp.ifsp.edu.br/index.php/revin/article/view/336>. Acesso em: 17 set. 2023.

SIVARAMAIAH, G.; LIN, J.; PAN, Y. Electron paramagnetic resonance spectroscopy of Fe³⁺ ions in amethyst: thermodynamic potentials and magnetic susceptibility. **Physics and Chemistry of Minerals**, Dordrecht, v. 38, n. 1, p. 159–167, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00269-010-0391-2>. Acesso em: 01 jun. 2023.

SOUZA, A. S.; OLIVEIRA, G. S.; ALVES, L. H. A pesquisa bibliográfica: princípios e fundamentos. **Cadernos da Fucamp**, Monte Carmelo, v. 20, n. 43, p. 64-83, 2021. Disponível em: <https://revistas.fucamp.edu.br/index.php/cadernos/article/view/2336>. Acesso em: 01 jun. 2023.

TARASOV, V. F.; ZARIPOV, R. B.; SCHERBAKOV, V. D. Broadband EPR Spectroscopy of the Ground Electron State of the Fe 4+ Impurity Ion in Amethyst. **Applied Magnetic Resonance**, Heidelberg, v. 54, n. 1, p. 679–686, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00723-023-01545-8>. Acesso em: 01 jun. 2023.

TONONI, L. L. **Desenvolvimento da cor por radiação gama em quartzo incolor: geodos associados à riodacitos da região de Progresso e Nova Bréscia (Rio Grande do Sul - Brasil)**. Dissertação (Mestrado em Geociências). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/189205>. Acesso em: 06 jul. 2023.

TONONI, L. L.; DUARTE, L. C.; JUCHEM, P. L.; LAMEIRAS, F. S.; SCHNELLRATH, J.; MENEZES, M. T. F. Potential development of green and purple colors in colorless natural quartz from geodes in rhyodacites, Serra Geral Group, Brazil. **Brazilian Journal of Geology**, São Paulo, v. 50, n.3, p. 1-11, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/2317-4889202020190114>. Acesso em: 06 jul. 2023.

TONONI, L. L.; DUARTE, L. C.; JUCHEM, P. L.; MENEZES, M. T. F.; SCHNELLRATH, J. Tratamento por radiação gama em cristais de ametista da região de Progresso/RS. **Revista CIATEC-UPF**, Passo Fundo, v.11, n. 1, p. 10-18, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.5335/ciatec.v11i1.9290>. Acesso em: 06 jul. 2023.

TROILO, F.; EL HARF, A.; MOUADDIB, S.; BITTARELLO, E.; COSTA, E. Amethyst from Boudi, Morocco. **Gems & Gemology**, Carlsbad, v. 51, n. 1, p. 32–40, 2015. Disponível em: https://www.gia.edu/CN/gems-gemology/spring-2015-amethyst-from-boudi-morocco?fbclid=IwAR2R96sNrGncDiIPnPEteVJsdWrhqtPC_Myymw0khYjg0NjPVGWXS0fCkHI. Acesso em: 06 jul. 2023.

VOUDOURIS, P.; MELFOS, V.; MAVROGONATOS, C.; TARANTOLA, A.; GÖTZE, J.; ALFIERIS, D.; MANETA, V.; PSIMIS, L. Amethyst occurrences in Tertiary volcanic rocks of Greece: Mineralogical, fluid inclusion and oxygen isotope constraints on their genesis. **Minerals**, Basel, v. 8, n. 8, p. 324, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/min8080324>. Acesso em: 06 jul. 2023.