ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DAS TURMALINAS ELBAÍTA VERDE E DRAVITA PRETA POR ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA

L. C. L. AGOSTINHO[1]*; L. NASCIMENTO [2]

[1*] Departamento de Química-DQ/CCT-UEPB.
Rua Juvêncio Arruda, s/n-Bodocongó-Cep:58109-790, Campina Grande-PB, Brasil.
*cristina.uepb@gmail.co
[2] Departamento de Física-DF/CCEN-UFPB.
Cidade Universitária – Caixa Postal: 5008-Cep: 58059-900, João Pessoa-PB, Brasil.
luciano.fisicaufpb@gmail.com

ABSTRACT: The tourmaline group is one of the most complex groups of minerals in the large number of chemical elements regarding structure. Its large chemical variation results from the ease with which the metal ions present in their atomic sites contribute strongly to the wide variety of colors. This study is focused on the main characteristics of the chemical and physical properties of tourmaline, which are related by a crystallographic model of the mineral and ionic species in these samples.
Spectral identification of two tourmalines (elbaite green and dravite black), was carried out by Photoacoustic Spectroscopy. This allowed the characterization of several centers of colors that cause the emission spectrum in the ultraviolet and visible, due to atomic interactions between ferrous and ferric ions that determine the prevalence associated or not with other ionic species of other chemical elements present in these tourmalines.

Keywords: Tourmaline; Ionic Species; Photoacoustic Spectroscopy.

RESUMO: As turmalinas constituem um dos mais complexos grupos dos minerais em função da grande quantidade de elementos químicos presentes em sua estrutura. Sua grande variação química é resultante da facilidade com que os íons metálicos em seus sítios atômicos contribuem fortemente para a vasta variedade de cores presentes. Este trabalho consiste num estudo sobre as principais características das propriedades químicas e físicas das turmalinas, sendo relacionadas por um modelo cristalográfico do mineral, e das espécies iônicas nestas amostras.
Na identificação espectral de duas turmalinas (elbaíta verde e dravita preta) foi aplicada a técnica experimental de Espectroscopia Fotoacústica para identificação espectral. Assim, foi possível a caracterização dos diversos centros de cores que permitem o espectro de emissão no ultravioleta e no visível, devido às interações atômicas entre íons ferroso e férrico que determinam a predominância, associadas ou não a outras espécies iônicas de outros elementos químicos existentes nessas turmalinas.

Palavras-Chaves: Turmalinas; espécies Iônicas; Espectroscopia Fotoacústica.

1. INTRODUÇÃO

O mineral pode desenvolver sua s formas geométricas que consistem na manifestação externa do arranjo interno de seus átomos. Esse arranjo é denominado de estrutura cristalina e é uma característica de cada mineral.

A formação das estruturas depende do espaço e do tempo disponível para o crescimento do mineral e, associados à sua composição química, determinam suas propriedades físicas e químicas. As turmalinas têm sua ocorrência geológica em rochas ígneas, em particulares o granito e pegmatitos e os graníticos nas rochas metamórficas como os xistos e o mármore [1]. Os minerais ocupam um lugar de destaque, dado sua importância econômica e industrial. Nota-se, uma intensificação dos trabalhos de exploração das reservas minerais; principalmente quando essa reserva se trata de turmalinas.

O interesse da comercialização das turmalinas em formas de gemas advém de alguns requisitos, a saber; as partes aproveitáveis do mineral de boa qualidade, a grande variação de cores que em geral se dispõem em grupos sem orientação definida. A turmalina é conhecida pela sua vasta variedade de cores: geralmente, preto, preto-azulado, castanho escuro, amarelo, azul, verde, vermelho, cor de rosa, incolores e os cristais bicolores e multicoloridos. Esta rica diversidade de cores, no grupo das turmalinas está relacionada com a composição química, a presença das espécies iônicas com íons principais, as impurezas contidas no cristal, e até mesmo no

processo de intervalência devido a transferência de carga causando as chamadas interações de trocas iônicas ou atômicas. Os minerais do grupo da turmalina cristalina no sistema trigonal apresenta-se geralmente sob a forma de cristais longos e delgados a prismáticos, sendo colunares grossos normalmente com seção triangular.

Este trabalho propõe um estudo teórico sobre os metais de transição, que influência na composição química e na estrutura cristalina das turmalinas, bem como, as interações existentes entre os íons destes minerais. O uso da técnica Espectroscopia Fotoacústica permitiu uma boa identificação dos centros de cores das turmalinas.

2. TEORIA APLICADA

2.1 A Química da Turmalina

Os minerais do grupo da turmalina são os borossilicatos de estruturas muito complexa, constituindo de vários elementos, sendo por vezes, substituídos entre si em três sítios principais, proporcionando grandes variações composicionais aos membros finais das soluções-sólidas. Determinações da estruturas têm mostrado que a fórmula do grupo da turmalina pode escrita da seguinte forma: $XY_3Z_6T_6O_{18}(BO_3)_3V_3W$, onde X=Na^+,Ca^{2+},K^+(vacância de íons); Y=Mg^{2+},Fe^{2+},Fe^{3+},Al^{3+},Li^+,Mn^{2+},Ti^{4+},Cr^{3+} e V^{3+}; Z=Mg^{2+},Al^{3+},Fe^{3+},V^{3+} e Cr^{3+}; T=Si^{4+},Al^{3+},B; B= B^{3+},Si^{4+}(vacância de íons); V=OH^-,$O^{2-}\equiv[O_3]$; W=OH^-,F^-,$O^{2-}\equiv[O_1]$. A composição química da turmalina depende principalmente das substituições que ocorrem nos sítios Z e Y [2].

Estas substituições dão lugar ás soluções sólidas, por exemplo, a substituição de *Fe* por *Mg*, que dá origem à série Shorlita-Dravita.Os membros finais das soluções sólidas, devido ao seu grande potencial de substituição fornecem os nomes aos minerais do grupo da turmalina. A Tabela 1 representa à função dos cátions nas posições X, Y e Z pra identificações da série das turmalinas.

Tabela 1. Representação da série das turmalinas nas posições X, Y e Z [3].

Espécie	X	Y	Z
Elbaíta	Na	Al,Li	Al
Olenita	Na	Al	Al
Dravita	Na	Mg	Al
Schorlita	Na	Fe^{2+}	Al
Tsilaisita	Na	Al,Mn	Al
Buirgitita	Na	Fe^{3+}	Al
Liddicoatita	Ca	Li,Mg	Al
Uvita	Ca	Mg	Al, Mg
Feniuvita	Ca	Fe^{3+}	Al,Fe^{3+},Mg
—	Ca	Mn	Al,Mn
Fenidravita	Na	Mg	Fe^{3+}
Cromodravita	Na	Mg	Cr

A classificação desenvolvida recentemente por HAWTHORNE e HENRY (1999) considera a cristaloquímica e os contrastes cristalográficos dos sítios ocupados pelos diversos elementos. Sendo assim, os grupos principais podem refletir diferenças composicionais representadas em diagramas ternários que são definidos de acordo com os elementos presentes nos sítios como está representado na Figura 1 abaixo.

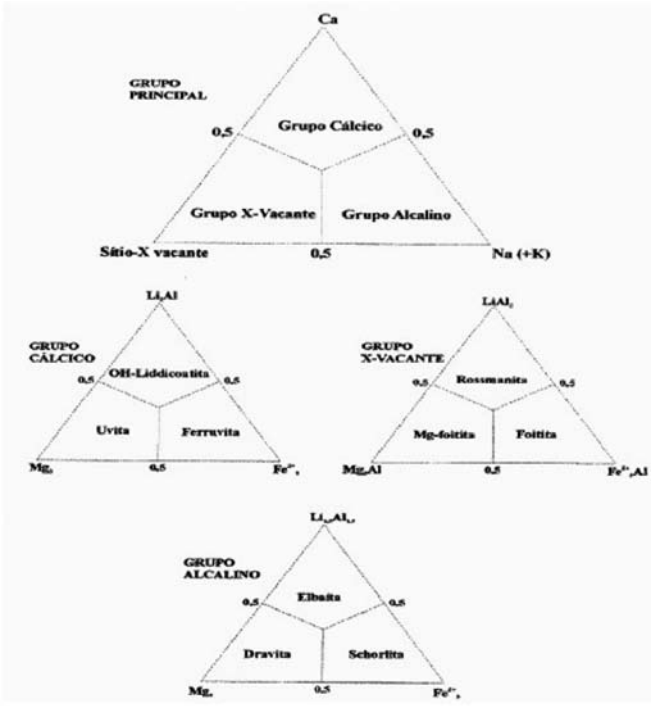


Fig. 1. Esquema da Classificação dos grupos minerais das turmalinas de acordo com HAWTHORNE E HENRY (1999) [4].

Os grupos principais podem refletir na diferenças de composições, porém os elementos posicionados no sítio X determinam predominância do grupo da turmalina, a saber:

- Turmalina alcalina (*Na*+*K*, predominante);
- Turmalina cálcica (*Ca* predominante);
- Turmalina vacante (Vacância predominante).

No sítio Y os principais constituintes são: *Li*, *Mg*, Fe^{2+}, *Al* e Fe^{3+}. Determinando a configuração eletrônica do sítio Y, onde são possíveis 27 membros finais para grupos da turmalina, e no sítio Z satisfaz as condições de equilíbrio das valências. A classificação dos minerais do grupo das turmalinas existe em vários níveis de conhecimentos da composição química e da localização de cátions e ânions na sua estrutura.

Os elementos tais como: *Li*, *B*, *H* e os estados de oxidação do *Fe* e *Mn* não são detectados em análise realizados por microscopia eletrônica [5].

2.2 Turmalinas e sua Estrutura Cristalina

A turmalina tem simetria romboédrica mais acentuada que hexagonal. Considerando a fórmula geral é: $XY_3Z_6T_6O_{18}(BO_3)_3V_3W$. Na Figura 2 abaixo mostra o modelo das estruturas cristalinas da turmalina.

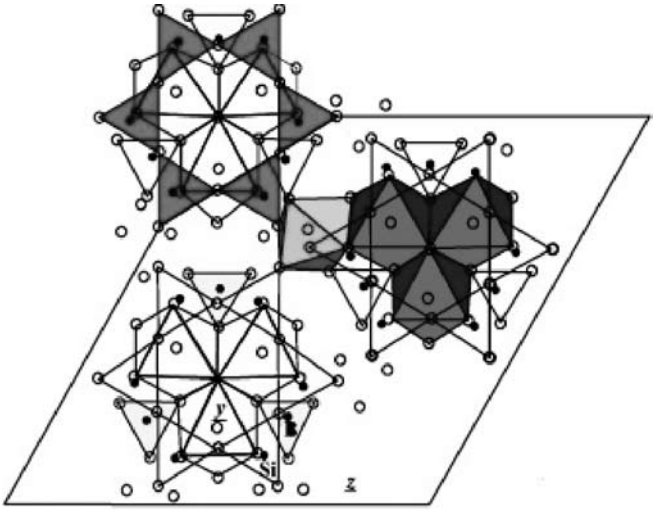


Fig. 2. Modelo da estrutura cristalina da turmalina projetada por (BARTON, 1969) [6].

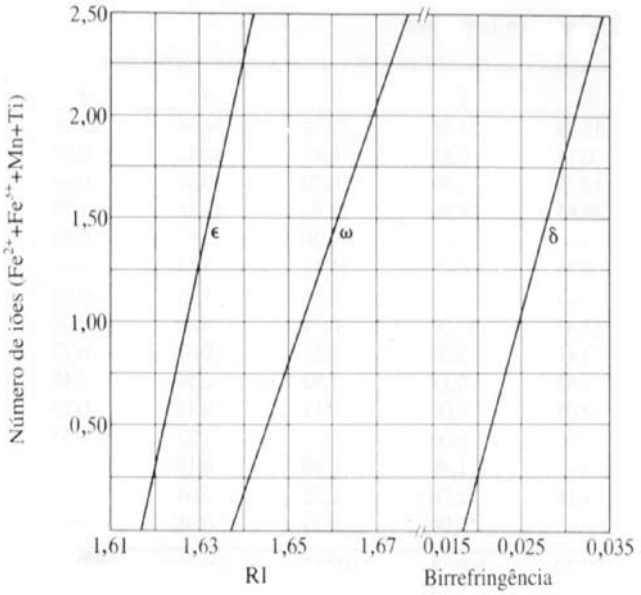


Fig. 3. Propriedades ópticas da turmalina relacionadas com (Fe^{2+} +Fe^{3+}+*Mn*+ *Ti*) [9].

A Figura 2 representando a estrutura cristalina, é possível observar os tetraedros vermelhos que forma o anel hexagonal de SiO_4. Os triângulos amarelos são BO_3 e o octaedro verde é o sítio *Z*; já octaedro azul representa o sítio *Y*, os pontos negros são o Silício (*Si*). E os círculos que estão em brancos são o Oxigênio (*O*). Nesta estrutura cristalográfica deste mineral, que é caracterizada por anéis de seis tetraedros (sítios de *T*), cujo Oxigênio(*O*) do ápice apontam para direção do eixo C. Os sítios tetraédricos são ocupados por Silício (*Si*). Ocasionalmente o silício (*Si*) pode ser substituído por Alumínio (*Al*) ou Boro(*B*) [7]. Com relação aos anéis planares de tetraedros são ligados por dois tipos de octaedros, *Z* e *Y*, que dividem lados entre si. No octaedro *Z* é distorcido e é ocupado por cátions trivalentes, como Al^{3+}, Cr^{3+} ou V^{3+}, mas pode conter quantidades significativas de cátions bivalentes, como Mg^{2+} ou Fe^{2+}. Os cátions localizados no sítio *Z* servem como ligação entre os elementos estruturais com simetria de 120^o em relação ao eixo **c**. O sítio Y é um octaedro relativamente regular, ocupados por vários cátions multivalentes, como Li^+, Mg^{2+}, Fe^{2+},Mn^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+}, Fe^{3+} e Ti^{4+}.No sítio *X* é um antiprisma trigonal de coordenação 9, localizado ao longo do eixo ***c***. Ele é comumente ocupado pelos metais (Sódio(*Na*), Cálcio(*Ca*) ou Potássio(*K*)) em menores quantidades ou ainda pode estar desocupado. Há 31 ânions na fórmula, localizados em oito sítios distintos, denominados O_1 a O_8 [8].

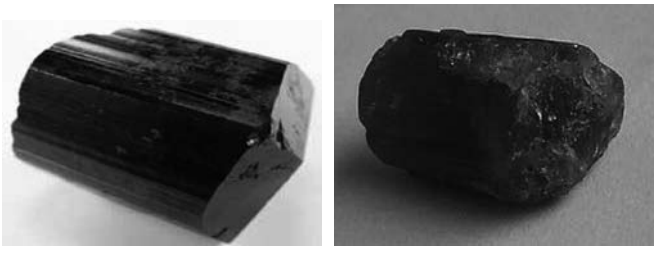
3. PROPRIEDADES ÓPTICAS E FÍSICA DAS TURMALINAS

Os índices de refração, a birrefringência e a densidade da turmalina aumentam com o incremento dos teores dos metais são estes (Fe^{2+} +Fe^{3+}+*Mn*+ *Ti*), de acordo com a representação da Figura 3 que mostra o número em função da birrefringência do cristal.

A intensidade do pleocroísmo é variável, mas é particularmente forte nas turmalinas que contêm Ferro (*Fe*). A absorção é sempre $\omega > \varepsilon$, ocorrendo a absorção máxima quando o eixo dos *zz* está perpendicular à direção de vibração do polarizador. Na schorlita a contribuição do raio ω para a intensidade da luz transmitida é $\leq 10\%$. A cor da turmalina é extremamente variável, mas em termos gerais pode estar relacionada com a composição química, na medida em que as turmalinas contendo Ferro (*Fe*) são pretas, enquanto que as elbaítas ricas em Lítio (*Li*) tendem a ter tons claros de azul, verde ou cor de rosa ou a ser mesmo incolores; e as dravitas têm predominância de Fe^{2+} e Fe^{3+} variando do castanho escuro a amarelo pálido (Fig. 4).

As turmalinas que contêm Ferro (*Fe*) apresentam um pleocroísmo característico, de amarelo, castanho ou azul até o amarelo pálido ou verde amarelado. Na elbaíta a variedade da cor das amostras é ampla, e suas variedades vermelhas ou cor de rosa têm sido denominadas em outros subgrupos de turmalinas. Estas turmalinas são, geralmente, incolores segundo a direção de ε e podem apresentar segundo a direção ω, uma tonalidade mais clara de cor quando a luz passa por elas.

Em todas as turmalinas é normal à ocorrência de um zoneamento de cor, que pode ser paralelas às faces de prisma.



Turmalina Dravita **Turmalina Elbaíta**

Fig. 4. Representação de duas variações de cores de turmalinas.

3.2 Identificação de Centros de Cores em Turmalinas por Espectroscopia Fotoacústica

A Espectroscopia Fotoacústica se constitui em uma técnica bastante eficaz para análise de minerais de silicatos com vistas, a identificação e caracterização de centros de cores em espécies minerais. Geralmente os íons de metais de transição tais como: Fe^{2+}+, Fe^{3+}, Mn^{2+}+, Mn^{3+}, V^{3+}, Cu^{3+} e Cr^{3+}, sozinhos ou em combinação quando presentes na estrutura das turmalinas, dão origem aos espectros de cores associados a esta variedade mineral [10].

As duas turmalinas que foram analisadas experimentalmente são provenientes do estado da Paraíba, com reservas minerais, localizadas nos municípios do Junco do Seridó e Juazerinho. E os dois tipos de minerais caracterizados são os seguintes: a turmalina elbaita verde e a turmalina dravita preta. Ambas tiveram a sua identificação de centros de cores, aplicando a Espectroscopia Fotoacústica na faixa do visível e no ultravioleta. Os gráficos que estão representados nas Figuras 5 a) e 5 b) abaixo, descreve à variação de banda de valência entre os íons metálicos da turmalina [11].

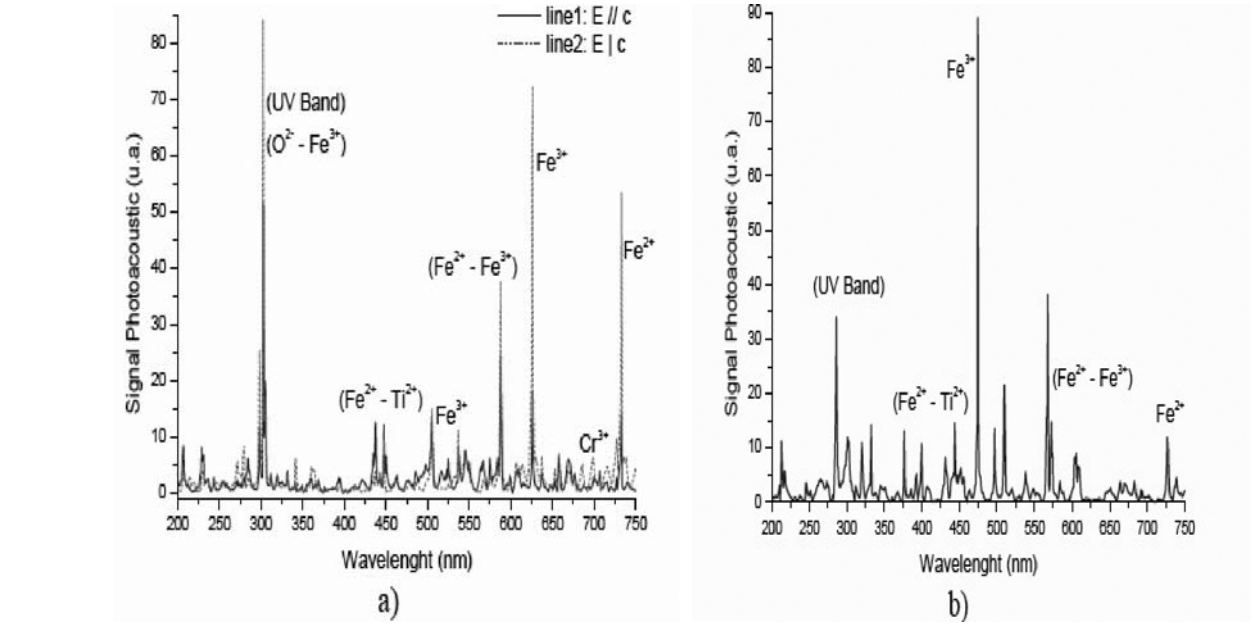


Fig. 5 – a) Espectro de Polarização fotoacústico na região do UV-Vísivel da turmalina verde (elbaíta) com E⊥c (linha1) e E//c (linha2). b) Espectro fotoacústico não polarizado da turmalina preta (dravita).

No gráfico da turmalina (elbaíta verde), observam-se as seguintes características: uma banda larga, entre *450nm* e *580 nm*,centrada num pico agudo em torno de≈ *450nm*;e uma banda estreita e bem acentuada em torno de *430nm*; e a outra banda com intensidade moderada em torno de *660nm*; além disto uma banda estreita e bem evidenciada em torno de *725nm*, sendo finalmente uma banda forte na região na região do ultravioleta que foi observada em torno de *300nm*. Pode-se verificar que houve uma redução entre os íons ferrosos e férricos (Fe^{2+} e Fe^{3+}) na banda de absorção de 590nm.

Entre os íons de Ferro (*Fe*) e Titânio (*Ti*), o espectro de absorção de banda é atribuído as interações as transições de transferência de carga eletrônica do tipo (Fe^{2+}-Ti^{4+}). A banda forte na região do ultravioleta centrada em *300nm* é também atribuída a transição de cargas eletrônicas ligantes- cátion do tipo (O^{2-}- Fe^{2+}) isto explica o comportamento espacial na estrutura da turmalina elbaíta verde [12].

A observação do gráfico da turmalina (dravita preta) mostra uma banda acentuada em *750nm*, que identifica a presença de íon ferroso Fe^{2+}; uma banda de largura média centrada em *500nm* e outra banda forte centrada na região do ultravioleta em torno de ≈ 300*nm;* a banda de absorção, cuja altura do pico é estreita e bem acentuada em torno de *425nm,* denota-se que a coloração preta é atribuída a uma maior concentração de íons férricos Fe^{3+}. E as bandas centralizadas em torno de *325nm* (Fe^{2+} -Ti^{2+}) e as de *525nm* (Fe^{2+} - Fe^{3+}) são devidas ás transições eletrônicas de transferência de cargas eletrônicas entre os íons netas amostras de turmalinas [13].

4. CONCLUSÕES

As principais conclusões são as seguintes:

a) As propriedades físicas e químicas do mineral da turmalina dependem da sua composição química e da estrutura cristalina;

b) No mineral do grupo da turmalina, os índices de birrefringência e a densidade aumentam com o número de íons do teor em (Fe^{2+}+Fe^{3+}+*Mn*+*Ti*);

c) Os espectros obtidos para a turmalina elbaíta verde revelam a presença de íons Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ti^{2+} *e* Cr^{3+}, que são responsáveis pela cor verde neste mineral;

d) O espectro da t turmalina dravita preta revelam a maior concentração da espécie iônica de Fe^{3+}, evidenciando a

ocorrência de outros íons nas transições de transferência de carga eletrônica;

e) A técnica de Espectroscopia Fotoacústica é uma ferramenta instrumental eficiente em estudos de centros de cores em minerais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao *Departamento de Física da Universidade Federal de campina Grande-UFCG*, como também ao *Laboratório de Fotoacústica* e ao *Centro de Germologia do Departamento de Engenharia de Minas ambos da Universidade Federal de Campina Grande-UFCG*; bem como aos Professores *Dr.º José Suassuna Filho* e ao *Dr.º Reinhard R. Wegner*, como também ao a autores por esta contribuição na elaboração deste artigo e ao CNPq.

REFERÊNCIAS

[1] DANA, J. D., *Manual de Mineralogia*, 10.ª edição. 5.ª revisão. Rio de Janeiro, RJ, p.624.,1978.

[2] HAWTHORNE, F.C; HENRY, D.J., Classification of the Minerals of the Tourmaline Group. ***European Journal of Mineralogy*****,** v. 11 (2), p. 201-215, 1999.

[3] LUMPKIN, G.R; RIBBE, P.H., Chemistry and Physical Pproperties of Axinites.***Amer.Min*****. 64,** 635-45, 1979.

[4] HAWTHORNE, F.C.; MACDONALD, D.J.,; BURNS, P.C., Reassignment of Cation Site Occupancies in Tourmaline Al - Mg Disorder in the Crystal Structure of Dravite. ***American Mineralogist***. v. 78 (3-4), p. 265-270, 1993.

[5] PIECZKA, A., Modeling of some Structural Parameters of Tourmalines on the Basis of their Chemical Composition. I. Ordered structure model. ***European Journal of Mineralogy***, **12**:589-596, 2001.

[6] BARTON, R., Refinement of the Crystal Structure of Buergerite and the Absolute Orientation of Tourmalines. ***Acta Crysllographica*****,** v. B25, p. 1524-1533, 1969.

[7] TAGG, S.L.; CHO, H.; DYAR, M.D.; GREW, E.S., Tetrahedral Boron in Naturally Occurring Tourmaline. ***American Mineralogist***, v. 84 (9), p. 1451-1455, 1999.

[8] NAKAMURA, T.; KUBO, T., Tourmaline Group Crystals Reaction with Water.***Ferroelectrics*****,** v. 137 (1-4), p. 13-31, 1992.

[9] SANERO, E.; GOTTARDI, G., Nomenclature and Crystal Chemistry of Axinites**.** ***Amer.Min***., **53**, 407-11, 1986.

[10] NASCIMENTO, L.; LIMA, R.J.S.; AGOSTINHO, L.C. L; WEGNER, R.R.; SUASSUNA, J.F., Identificação de Centros de Cores em Turmalinas de Minas da Região Nordeste por Espectroscopia Fotoacústica. in: **XX Encontro de Físicos do Norte e Nordeste**, 2002, Recife - Pe., 2002. p. 73-74.

[11] AGOSTINHO, L. C.L.; LIMA, R. J. S.; NASCIMENTO, L.; WEGNER, R.R.; SUASSUNA, J.F.; Photoacoustic Visible Spectroscopy of Color Centers in Minerais. in: **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materias**, 2002, Natal – RN. Anais XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 2002.

[12] LIMA, R. J. S.; VASCONCELOS, A. S.; WEGNER, R. R.; SUASSUNA, J. F., Characterization of Color centers and Dichroism in some Brazilian Species of Tourmaline using Photoacoustic Technique. ***Journal de Physique*** **IV**, Les Ulis, v. 125, p. 47-50, 2005.

[13] AGOSTINHO, L.L.C., Espectroscopia Fotoacústica em Minerais no Visível e no Ultravioleta. *Estágio Supervisionado e Monografia de Graduação do Bacharelado em Química Industrial*, Universidade Estadual da Paraíba- Departamento de Química. Campina Grande, 2002.