

ALTERAÇÃO DE COR EM TURMALINAS INDUZIDA POR RADIAÇÃO GAMA

Maria Silvia Gorski

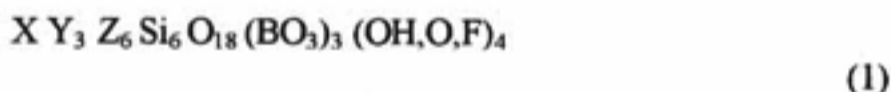
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Travessa R, 400 - Cidade Universitária
05508-900, S. Paulo, SP, Brasil
e-mail: msgorski@IHΦ.IPEN.BR

RESUMO

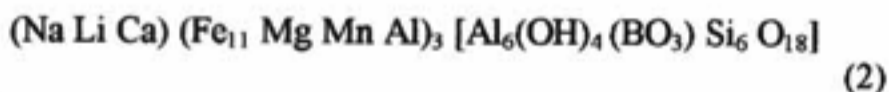
Devido a composição química complexada (Na Li Ca) (Fe₁₁ Mg Mn Al)₃ [Al₆ (OH)₄ (BO₃)₃ Si₆ O₁₈] com fácil aceitação de impurezas, as turmalinas são as gemas que apresentam a maior variedade de cores e designações: shorl (preta), verdelita (verde), idiocolita (azul), rubelita (rosa), dravita (marrom), etc. Existem diversos trabalhos publicados com o objetivo de identificar os responsáveis por estas cores bem como a influência da temperatura e radiação nos estados de valência dos elementos. O presente trabalho investiga o papel da radiação gama proveniente de uma fonte de C0-60 na indução da cor rosa. Turmalinas de diversas procedências foram analisadas e os resultados comparativos indicam o elemento Mn no estado de valência +3, induzido por radiação, como o responsável por essa valiosa coloração.

INTRODUÇÃO

Existem várias espécies de turmalinas na natureza com diferentes composições químicas. Uma fórmula idealizada para esta gema pode ser expressa como [1]:



onde Z é predominantemente Al. A variedade de ocupação da posição X por Na, Ca e Li e Y por cátions de diferentes cargas (Li⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, Al³⁺...); torna este borato alumínio silicato complexado às vezes representado por [2]:



Entretanto, todos os diferentes tipos de turmalinas cristalizam na mesma forma hexagonal (trigonal) e possuem propriedades físicas similares. A predominância de Fe²⁺ — Fe³⁺, Mg dá origem a série das dravitas e shorl [3]. Durante as últimas décadas, as idiocolitas, verdelitas e rubelitas tem sido alvo de diversos trabalhos divergentes onde mecanismos de transferência de cargas entre Fe²⁺ — Ti⁴⁺, Mn²⁺ — Ti⁴⁺ e a presença de Cr ou V tem sido indicados como os responsáveis pelas cores dessas gemas.

Do ponto de vista mercadológico, as cores mais valiosas são: as rosa e vermelha intensas (rubelitas) e verde esmeralda. Fantásticos tons de azuis e verdes foram encontrados em S. José da Batalha (Paraíba) alcançando altos valores no mercado internacional. Estas colorações

constituem um caso raro de ocorrência onde o alto teor de Cu presente parece ser o responsável pelo aspecto "neon" que essas gemas apresentam[4].

As turmalinas possuem gravidade específica de 3,02 à 3,26, dureza 7-7,5, forte pleocroísmo, dupla refração (0,014-0,044) e propriedades piezoelétricas quando submetidas à aquecimento. São encontradas em depósitos pegmatitos e aluviais sendo o Brasil, Srilanka e Malásia os maiores produtores mundiais. No Brasil, os estados de Minas Gerais, Ceará, sul da Bahia e Paraíba contribuem para essa produção, sendo que as principais minas de rubelitas estão localizadas em M. Gerais. Destaca-se a mina do Cruzeiro (M.G.) como produtora de belíssimas rubelitas rosa avermelhada conhecidas como "sangue de pombo".

A radiação natural é responsável por diversas cores em gemas: topázio (azul), quartzo esfumado, ametista, citrina, diamantes coloridos, etc. Em 1975, Nassau [5] ao realizar experimentos com radiação gama de uma fonte de Co-60 percebeu que algumas turmalinas pálidas adquiriam tonalidade rosa quando expostas à radiação. Notou também que mesmo após serem submetidas a processos térmicos que as tornavam incolores, elas recuperavam o tom rosa quando novamente irradiadas.

O presente trabalho investiga turmalinas de diversas procedências com o objetivo de verificar o Mn como responsável pela coloração rosa das rubelitas e a avaliação do potencial brasileiro para beneficiamento dessas gemas através de processos por radiação.

METODOLOGIA

Amostras lapidadas procedentes de Berilândia (Ceará); Morro Redondo, Lavrinha, Araçuaí, Ladainha e Cruzeiro (Minas Gerais) e Paraíba e amostras brutas de Zâmbia e Srilanka foram submetidas à tratamentos térmicos de 400°C até 720°C e processos de irradiação com raios gama de uma fonte de Co-60 com doses de 10 à 100 Mrads. O comportamento dessas amostras está descrito na TABELA 1.

Fluorescência por Raios-X. Analisou-se por técnica de fluorescência por Raios-X (EDXRF) qualitativa (TABELA 2) e semiquantitativa (TABELA 3) as turmalinas brasileiras. Os elementos F, B, Li e OH não são detetáveis pelo equipamento utilizado (Phylips 9500), mas segundo Fritsch e Rossman [4] assume-se que esses elementos

participam com a mesma estequiometria para as diversas variedades de turmalinas.

Espectroscopia de absorção uv-visível. Uma amostra bruta de Morro Redondo foi cortada com 1 cm de comprimento ao longo do eixo c e polida para as medidas das bandas de absorção 515 nm e 415 nm relativas respectivamente ao Mn³⁺ e Mn²⁺ [6,7]. As gemas desta mina apresentam alto teor de Mn e intensa coloração rosa quando submetidas aos processos descritos acima. Obteve-se vários espectros variando as temperaturas e doses de irradiação. A fig.1 apresenta os espectros mais significativos. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro uv-visível DMS - 80, Intralab.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

TABELA 1. Descrição do comportamento das amostras

Amostras	Procedência	cor inicial	cor após trat. térmico	cor após irradiação
CE 01	Ceará	rosa/marrom	incolor	rosa
CE 02	Ceará	rosa/marrom	amarelada	rosa/marrom
MR 01	M. Redondo	rosa/marrom	incolor	rosa intenso
MR 02	M. Redondo	rosa/marrom	esverdeada	rosa/marrom
AR	Araçuaí	rosa/marrom	incolor	rosa
CR 01	Cruzeiro*	rosa clara amarelada	amarelada	rosa clara amarelada
CR 02	Cruzeiro*	rosa clara	incolor	rosa intenso
LA	Ladainha	marrom	verde	verde/marrom
PA	Paraíba	roxa	azul neon	roxa
ZA	Zâmbia**	rosa/marrom	incolor	rosa intenso
SR	Srilanka	rosa clara	incolor	rosa intenso

* As amostras de Cruzeiro apresentaram o efeito "seda" (defeitos) acima de 400°C.

** As amostras de Zâmbia vitrificaram acima de 500°C.

TABELA 2. Análise qualitativa por EDXRF.

Amostras	Al	Si	Ca	Mn	V	Cr	Fe	Cu	Zn	Ga	Bi	Au	Pb	Y	Mo	Ni	Ti
CE 01	A	A	B	B	C	C	C	C	C	C	B	-	-	-	-	-	-
CE 02	A	A	C	C	C	B	C	C	C	C	B	C	-	-	-	-	-
MR 01	A	A	B	B	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	-	-
MR 02	A	A	C	C	C	C	C	C	-	C	C	C	B	C	-	-	-
AR	A	A	B	B	-	-	B	C	C	C	C	-	B	-	-	C	-
CR 01	A	A	B	C	-	-	C	C	C	C	C	-	C	-	-	C	-
CR 02	A	A	C	B	-	-	C	C	C	C	B	-	B	-	-	C	-
LA	A	A	C	B	-	-	B	C	C	C	-	-	C	-	-	-	-
PA	A	A	-	B	C	C	C	A	B	-	-	-	-	-	-	-	C

onde A são os maiores constituintes, B intermediários e C estão abaixo de 1%.

TABELA 3. Análise semiquantitativa das amostras mais significativas por EDXRF.

Elementos	Teores das amostras em porcentagem (%)				
	AR	CR 01	CR 02	LA	MR 01(*)
Al ₂ O ₃	42,06	46,28	45,18	44,59	44,25
SiO ₂	33,55	36,25	32,79	33,89	35,18
CaO	2,33	1,15	0,10	0,75	1,00
MnO	3,10	0,10	3,22	1,57	3,36
Fe ₂ O ₃	0,84	0,05	0,37	2,62	0,18
NiO	0,22	0,01	0,32	<0,01	<0,01
CuO	0,32	0,04	0,44	0,01	0,09
ZnO	0,40	0,05	0,41	0,08	0,15
Ga ₂ O ₃	0,36	0,14	0,55	0,24	0,32
PbO ₂	0,99	0,15	1,01	0,44	0,08
Bi ₂ O	0,51	0,05	0,87	<0,01	<0,01

(*) As amostras de Morro Redondo apresentaram traços de Au, Y, Mo, Cr e V.
Assumiu-se B₂O₃ = 10,94%, Li₂O = 1,62% e H₂O = 3,13% de acordo com Fritsch [4].

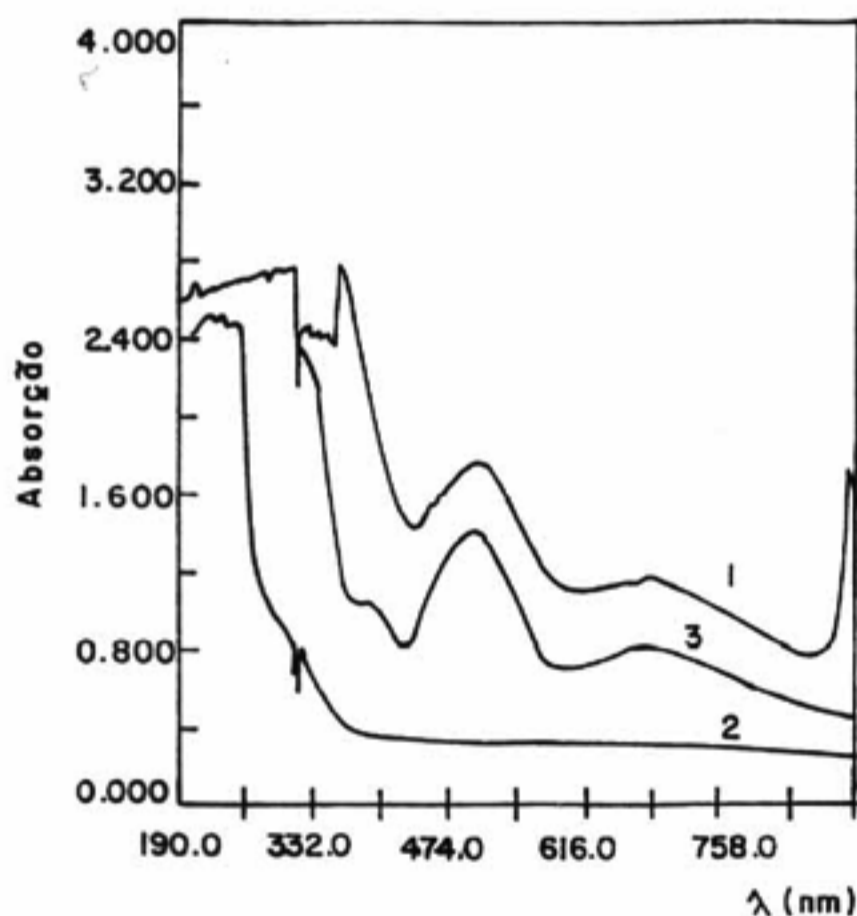


Figura 1. Espectroscopia de uma amostra polida de M. Redondo perpendicular ao eixo c. Curva 1 - amostra antes dos tratamentos. Curva 2 - amostra após tratamento térmico à 700°C. Curva 3 - amostra após irradiação com 60 Mrads.

Observa-se pela comparação das análises EDXRF das diversas amostras que:

- não há a presença de Mg nas turmalinas analisadas.
- verificou-se o Ti a nível de traços apenas na amostra de Paraíba (roxa) significando que ele não contribui para a cor rosa das rubelitas.

- altos teores de Mn (>3%) possibilitam a indução da tonalidade rosa intensa.
- a presença de Fe em teores próximos de 1%, mesmo existindo o Mn nas gemas, não permite a intensificação do rosa (AR).
- altos teores de Fe induzem tonalidade esverdeada.
- nas turmalinas brasileiras passíveis de beneficiamento da cor rosa, a posição Y da equação (2) é ocupada com Mn, Al e baixos teores de Fe.
- as amostras de Morro Redondo apresentam bom potencial de beneficiamento.

Pelas curvas das bandas de absorção da fig. 1, verifica-se a indução por radiação do Mn³⁺ na curva 3 correspondente a 515 nm, de acordo com estudos de Manning [6] e a eliminação deste estado de valência pela temperatura (curva 2).

REFERÊNCIAS

- [1] Gonzales-Carreno, T., Fernandez, M. and Sanz J., **Infrared and electron microprobe analysis of tourmalines**, Physics and Chemistry of Minerals, vol. 15, p. 452-460, 1988.
- [2] Schumann, W., **Gemstones of the World**, Sterling Publishing Co. Inc., N.Y., 1990.
- [3] Mattson, S. and Rossman, G.R., **Fe²⁺ - Fe³⁺ interactions in tourmalines**, Physics and Chemistry of minerals, vol. 15, p. 163-171, 1987.
- [4] Fritsch, E., Shigley, J. E., Rossman, G. R., Mercer, M. E., Muhlmeister, S. M. and Moon, M., **Gem-quality cuprian-elbaite tourmalines from São José da Batalha, Paraíba, Brazil**, Gems & Gemology, vol XXVI, p. 189-205, fall 1990.

[5] Nassau, K., **Gamma ray irradiation induced changes in color of tourmalines**, American Mineralogist, vol. 60, p. 710-713, 1975.

[6] Manning, P. G., **Effect of second nearest neighbor interactions of Mn³⁺ absorption in pink and black tourmalines**, Canadian Mineralogist, vol. 11, p. 971-977, 1973.

[7] Rossman, G. R., Mattson, S. M., **Yellow Mn - rich elbaite with Mn-Ti intervalence charge transfer**, American Mineralogist, vol. 71, n 3/4, p. 599-602, 1986.

ABSTRACT

The tourmalines are aluminium borate silicate complicated with impurities in their structures. There are a wide variety of designations and colors: schorl (black), verdelite (green), indiocolite (blue), rubellite (pink to red), dravite (brown), etc...A lot of investigations were performed to investigate the causes and the influence in the color by temperature and natural radiation. The present work research the induction and intensification of the pink color by gamma ray irradiation. Tourmalines specimens from several origins were studied and the results demonstrated that the radiation changed the Mn valence inducing the pink color.