

CENTROS PARAMAGNÉTICOS EM ELBAÍTA ROSA NATURAL E IRRADIADA

Cristiane Castañeda¹, Nilson Francisquini Botelho², Klaus Krambrock³,
Maria Sylvia Dantas³ & Antônio Carlos Pedrosa-Soares¹

ABSTRACT

Spectroscopy study of natural and treated pink tourmalines from Minas Gerais, Brazil, using electron paramagnetic resonance (EPR), optical detection of electron paramagnetic resonance (ODEPR), optical absorption and Raman spectroscopy is reported. Electron-microprobe analyses indicate that all samples are close elbaite end-member. EPR spectra of natural pink elbaite indicate the presence of Mn^{2+} in to distinct Y site. Optical absorption measurements show three dominant absorption bands centered at 460, 520 and 680 nm in the pink tourmalines, which can be related with optical transitions of Mn^{2+} . Different defects have been identified by EPR like Mn^{2+} , Fe^{3+} , H^0 and O^- produced by g-irradiation in pale pink elbaite. The last one is a hole trap of O^- and considered a color center. It shows mainly superhyperfine interaction with two Al nuclei. Atomic hydrogen H^0 is as electron trap whereas the Fe^{3+} is an electron precursor. From irradiation and heat treatments we conclude that the Mn^{2+} is the precursor of the pink color in elbaite. Irradiation intensifies the pink color whereas heat treatments at about 450°C decolorize the pink tourmaline.

Keywords: tourmalines, EPR, gama irradiation.

RESUMO

Estudos espectroscópicos em turmalinas rosas naturais e tratadas de Minas Gerais, Brasil, foram feitos usando ressonância paramagnética eletrônica (EPR), detecção óptica da ressonância magnética (ODMR), absorção óptica e espectroscopia Raman. Microanálises indicam que todas as amostras têm composições próximas às do membro final elbaíta. O espectro EPR indica a presença de Mn^{2+} . Medidas de absorção óptica mostram três bandas de absorção dominantes centradas a 460, 520 e 680 nm, atribuídas às transições ópticas do Mn^{2+} . Diferentes defeitos foram identificados na elbaíta rosa por EPR, como Mn^{2+} , Fe^{3+} , H^0 e O^- produzidos por g-irradiação. O último é um centro do tipo buraco do tipo O^- e mostra interação superhiperfina com dois Al. É considerado como um centro de cor amarelo do tipo Al-O-Al. O átomo de hidrogênio H^0 é um centro de aprisionamento de elétrons, ao passo que o Fe^{3+} é um precursor de elétrons. A partir dos dados obtidos após tratamento térmico e irradiação, conclui-se que Mn^{2+} é o principal centro cromóforo da cor rosa, favorecido por um certo grau de desordem presente na estrutura dessa espécie. A irradiação intensifica a cor rosa pálida, enquanto o aquecimento a 450°C descolore o rosa.

INTRODUÇÃO

As turmalinas são conhecidas como gemas que apresentam grande variedade de cores e composições químicas, principalmente quando se trata daquelas provenientes de pegmatitos graníticos. Em diferentes zonas dos pegmatitos, encontram-se cristais com uma gama de tonalidades que vão do negro até o incolor. Investigações químicas sobre causas de cor nesses minerais, feitas isoladamente, não permitem correlacionar a cor com as estruturas microscópicas de defeitos pontuais, os quais podem estruturar um centro de cor. O conhecimento sobre centros cromóforos criados por irradiação ou impurezas de metais de transição, no grupo da turmalina, é escasso e explicado somente a partir de medidas ópticas interpretadas por intermédio da teoria do campo cristalino. Investigações mais profundas sobre defeitos pontuais por técnicas de ressonância magnética são pouco conhecidas. Lima

et al (2003) confirmam, por meio de espectrometria fotoacústica, que elementos em quantidades traços podem ser responsáveis por uma variedade de cores e centros de cores em turmalinas. Tem-se conhecimento que centros de cor do tipo O^- (Bershev *et al.* 1969) e O-Al-O (Krambrock *et al.* 2002) foram estabelecidos em turmalinas rosas e amarelas, respectivamente. Além disso, alguns trabalhos sugerem que em turmalinas ricas em manganês (8-9% MnO) que apresentam cores variando do rosa ao marrom amarelado, seus matizes são devidos a diferentes intensidades de radiação natural de Mn^{2+} inicial para Mn^{3+} (Ertl *et al.* 2003). Entretanto, turmalinas rosas que apresentam quantidades menores de manganês ainda há controvérsias quanto da atribuições das bandas de absorção óptica e centros paramagnéticos induzidos ou não por irradiação.

1 – CPMTc - ICG - UFMG, Belo Horizonte. E-mail ccastaneda@igc.ufmg.br

2 – Instituto de Geociências, UnB, Brasília.

3 – Departamento de Física, UFMG, Belo Horizonte.

Por esses motivos, o principal objetivo do presente estudo é correlacionar as bandas de absorção óptica com as informações estruturais dos centros cromóforos, principalmente simetria, intensidade do campo cristalino, identidade química dos ligantes e a presença de fenômenos de transferência de carga. Para correlacionar a estrutura microscópica de um defeito com bandas de absorção, foram utilizadas espectroscopia óptica (UV-visível), ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e detecção óptica da ressonância magnética (ODMR ou ODEPR) por meio do dicroísmo circular magnético de absorção (MCDA). A ressonância paramagnética eletrônica fornece melhor entendimento dos defeitos estruturais, ao passo que ressonância magnética óptica pode dar correlação direta entre o espectro óptico (cor) e o modelo microscópico dos centros de cor. Além disso, foram realizadas microanálises por meio de microsonda eletrônica.

Foram estudadas turmalinas provenientes de pegmatitos do Campo Pegmatítico de Coronel Murta-Virgem da Lapa-Rubelita, parte integrante do Distrito Pegmatítico de Araçuaí, situado na porção nordeste do Estado de Minas Gerais.

MÉTODOS UTILIZADOS

As amostras foram selecionadas com base na homogeneidade macroscópica da cor. Foram confeccionadas lâminas polidas para análise de microsonda eletrônica e lâminas bipolidas (5x3x2mm), perpendiculares e paralelas ao eixo c_0 , utilizadas nas demais técnicas espectroscópicas. Os espectros foram obtidos inicialmente com amostras naturais e posteriormente foram analisados os efeitos da irradiação.

Análises pontuais nos cristais foram realizadas em microsonda eletrônica, no laboratório do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília utilizando-se equipamento CAMEBAX SX-50 (1990) com 4 espectrômetros WDS e 1 EDS. As condições de operação para todos os elementos foram de 15 KV e 20 nA. Foram utilizados os padrões: jadeíta (Na), ortoclásio (K), hortolita (Si, Fe, Mg, Mn), fluorita (F), TiO_2 (Ti), anortita (Ca, Al), cromita (Cr), NiO (Ni), ZnO (Zn), V_2O_5 (V) e Cu_2O (Cu).

Os dados químicos para cada cristal correspondem a 20 microanálises medidas ao longo do cristal. As turmalinas são expressas pela fórmula geral $XY_3Z_6(BO_3)_3(T_6O_{18})V_3W$ (Hawthorne & Henry 1999), onde X=Na⁺, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺ ou ainda pode manter-se vazio; Y=Fe²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Li⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, V³⁺, Cr³⁺, Ti⁴⁺; Z=Al³⁺, Fe³⁺, Mg²⁺, Cr³⁺ e V³⁺; T=Si⁴⁺, Al³⁺; V^o OH, O²⁻ e W^o OH, F, O²⁻. As fórmulas estruturais foram calculadas com base em 24,5 ânions, assumindo quantidades estequiométricas de H₂O e B₂O₃, calculados a partir de OH⁻ = (4 - F) = 4 átomos por fórmula unitária (apfu) e B³⁺=3apfu, respectivamente. A quantidade de Li⁺ atribuída ao sítio cristalográfico Y foi feita como sendo igual ao somatório ideal do sítio Y (= 3) menos a quantidade dos outros cátions que ocupam o mesmo sítio, ou seja Li = 3-Y (Burns *et al.* 1994). O Mn foi

considerado como Mn²⁺ a partir dos resultados de EPR. As atribuições dos sítios foram feitas, assumindo que: 1) a deficiência de Si no sítio T é compensada por Al^[4]; 2) o Z é ocupado por Al^[6]; 3) os cátions restantes, com exceção de Na, Ca e K no sítio X, ocupam o sítio Y.

As análises por espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) convencional foram desenvolvidas no Laboratório de EPR do Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais e no Departamento de Física da Universidade de Paderborn, Alemanha, utilizando espectrômetros com cavidade ressonante cilíndrica (TE₀₁₁), operando com frequências de microondas de 9 a 11 GHz, 500 mW Klystron (VARIAN) e campo magnético (B) 0–0.8T. Para aumentar o sinal foi aplicada a modulação de campo de 100kHz e detecção lock-in (EG&G Princeton). Foram medidos espectros com B paralelo e perpendicular ao eixo c_0 , em temperatura ambiente, e utilizado criosystem de fluxo de He para temperaturas entre 4 e 300 K.

A detecção óptica da ressonância magnética foi realizada no Laboratório do Departamento de Física da Universidade de Paderborn, Alemanha, utilizando espectrômetros com cavidade ressonante cilíndrica (TE₀₁₁), operando com frequências de microondas de 24,02 GHz. Foram medidos espectros com campo magnético (B) paralelo e perpendicular ao eixo c_0 , utilizando criosystem de fluxo de He para temperaturas entre 1.5 e 300 K. Os ensaios de dicroísmo circular magnético de absorção óptica foram realizados no Laboratório do Departamento de Física da Universidade de Paderborn, Alemanha, no qual o espectro de excitação da ODEPR foi medido modulando-se a amplitude da microonda.

As medidas de absorção óptica foram realizadas em um espectrômetro modelo Hitachi U-3501 à temperatura ambiente, com um dispositivo especial para medida de absorção em sólidos, em rotina no laboratório do CDTN/CNEN, Belo Horizonte. Para as medidas, as amostras previamente preparadas foram parcialmente cobertas com fita opaca criando fendas de aproximadamente 1mm para a passagem do feixe de luz. Colocou-se um polarizador entre a amostra e a fonte luminosa, de forma que a absorção medida está relacionada com a orientação cristalográfica da amostra. Estas medidas permitiram uma caracterização precisa da cor da amostra assim como mostrou quais comprimentos de onda estão sendo absorvidos na faixa visível do espectro eletromagnético.

Os espectros Raman polarizados em monocristais foram obtidos no Laboratório de Micro-Raman do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais em um espectrômetro DILOR X-Y. As linhas 488 e/ou 514 nm de um laser de Ar foram usadas na excitação. Os espectros a temperatura ambiente foram obtidos em geometria de backscattering. O raio laser foi focalizado em um diâmetro de 2 mm com objetiva Zeiss de 80X. A maioria dos espectros foi medida com potência de 10,6x25 mW. Os espectros experimentais foram ajustados com linhas Gaussianas. Os espectros

foram ajustados com linhas de igual largura a meia-altura. Foi utilizado o fator r^2 ($\sim 0,99$) para testar o modelo ajustado.

Os experimentos de irradiação foram feitos na Companhia Brasileira de Esterilização (CBE) em São Paulo, onde as amostras foram irradiadas em célula de raios gama com fonte de cobalto-60. Foram utilizados doses de 5MGy de raios gamas equivalente a 250 horas de exposição (20 KgGy/h) em temperatura ambiente. As amostras, após a irradiação, não ficaram radioativas.

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURAL

Os cristais apresentam cores naturais pálidas a intensas e, na maioria das vezes, possuem qualidade gemológica. Diversas tonalidades esbranquiçadas foram amostradas e consideradas padrões, assim como diversos tons de rosa, do mais pálido até o mais intenso.

A Tabela 1 apresenta a composição química dada pela média das análises em cada cristal, bem como os valores referentes à fórmula estrutural. Os elementos Si, Al, Fe, Mn, Mg, Zn, Ti, Li*, Na, Ca, K, OH e F foram considerados maiores e subordinados, os demais são elementos traço (*estequiométrico).

As amostras estudadas correspondem a membros finais que apresentam pouca variação em relação à fórmula ideal da molécula da elbaíta, com exceção dos teores de manganês (Tab. 1), cuja caracterização cristalquímica é um dos objetivos. O conteúdo desse elemento está diretamente relacionado com a intensidade da cor rosa; quanto mais escuro o matiz, maior é o teor do manganês. O ferro está presente em conteúdos-traço, dificultando sua caracterização. Os teores de SiO_2 e Al_2O_3 estão coerentes com a composição química ideal desses minerais, assim como de álcalis e cálcio. A avaliação dos dados químicos é concordante com as

Tabela 1 - Média das análises químicas das turmalinas estudadas e suas fórmulas estruturais.

	Rosa escuro	Rosa pálido		Rosa	Branca
	MC	MR3	MR2	MR1	U1
SiO_2	37,93	38,02	38,86	39,04	38,35
TiO_2	0	0,01	0,01	0	0,01
Al_2O_3	43,98	44,16	42,89	41,97	44,42
FeO	0,01	0,02	0,04	0,15	0,01
Fe_2O_3	0	0	0	0	0
MgO	0	0	0	0	0
MnO	0,52	0,25	0,17	0,12	0,02
ZnO	0,02	0,02	0,01	0,04	0,07
CaO	0,23	0,41	0,29	0,4	0,1
Na_2O	1,89	1,63	1,67	2,55	2,2
K_2O	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Li_2O	1,18	1,26	1,62	1,91	1,21
H_2O^+	3,79	3,56	3,54	3,49	3,65
F	0,01	0,53	0,57	0,7	0,38
O=F	0	0,22	0,24	0,29	0,16
TOTAL	89,57	89,67	89,46	90,09	90,58
Si^{4+}	5,99	5,98	6,1	5,94	5,99
Al^{3+}	0,02	0,02	0	0,08	0,01
T Si	6,01	6	6,1	6,02	6
Al^{3+}	6	6	6	6	6
TZ	6	6	6	6	6
Fe^{+2}	0	0	0,01	0,78	0
Fe^{3+}	0	0	0	0	0
Mg^{2+}	0	0	0	0,05	0
Mn^{2+}	0,07	0,03	0,02	0,13	0
Ti^{4+}	0	0	0	0,01	0
Zn^{2+}	0	0	0	0,03	0,01
Li^+	0,75	0,8	1,03	0,75	0,76
Al^{3+}	2,17	2,16	1,94	1,21	2,22
T Y	3	3	3	3	3
Ca^{2+}	0,04	0,07	0,05	0,05	0,02
Na^+	0,58	0,5	0,51	0,8	0,67
K^+	0	0	0	0,01	0
T X	0,62	0,57	0,56	0,86	0,68
OH	4	3,73	3,72	3,79	3,81
F	0	0,27	0,28	0,21	0,19
T OH	4	4	4	4	4

dimensões da cela unitária ($a_0 = 15,768 \text{ \AA}$, $c_0 = 7,077 \text{ \AA}$), segundo os quais todas as turmalinas analisadas são moléculas muito próximas ao membro-final elbaíta.

Para a caracterização do manganês, optou-se também pela utilização da espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), técnica que permite detectar mudanças nos níveis eletrônicos dos defeitos paramagnéticos na estrutura cristalina, correlacionados aos centros de cor, sejam produzidos por irradiação ou por íons cromóforos em concentrações tão pequenas como da ordem de ppm. Existem diversas discussões sobre espectros EPR de íons Mn^{2+} (spin nuclear $I = 5/2$) em minerais observados a temperatura ambiente (De Biasi & Fernandes 1984; McGavin *et al.* 1982; Shaffer *et al.* 1976; Holuj & Manoogian 1968). Espera-se observar, no mínimo, 6 linhas ($I = 5/2$) de igual intensidade devido aos componentes da estrutura hiperfina (HFS), divididas em cinco pacotes em função dos componentes das estruturas finas ($5 \times 6 = 30$ linhas) para orientações arbitrárias. Distorções locais do sítio do Mn^{2+} podem explicar variações nos componentes HFS, assim como desvios da simetria (espectros anisotrópicos). Além disso, a largura das linhas pode aumentar consideravelmente com o aumento da concentração. Transições proibidas fracas ($DI = \pm 1$) ocorrem entre os picos mais intensos e podem ter suas intensidades relativas também alteradas pelo efeito da distorção (Calas 1988).

O espectro EPR convencional registrado em

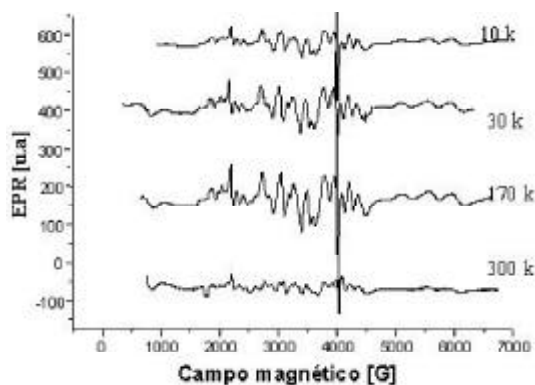


Figura 1– EPR da amostra MR3, antes da irradiação, em diferentes temperaturas e campo magnético externo $B//c$.

diferentes temperaturas de uma das elbaítas, antes da irradiação, é ilustrado na figura 1. Nesse espectro, as seis linhas originadas a partir do spin nuclear do Mn^{2+} em sítio octaédrico foram diagnosticadas, e pertencem à transição de Zeeman $-5/2 \rightarrow +5/2$, $-3/2 \rightarrow +3/2$ e $-1/2 \rightarrow +1/2$, respectivamente. Linhas intermediárias podem ser decorrentes de transições proibidas fracas, e são melhores resolvidas a baixas temperaturas. Além disso, o aspecto geral do espectro mostra claramente que o Mn^{2+} está localizado em um sítio octaédrico distorcido devido ao alargamento das linhas e é o único centro paramagnético da elbaíta rosa natural.

Após a irradiação, a amostra MR3, originalmente rosa pálida, adquiriu tonalidade rosa mais escuro. Nos espectros EPR, além do Mn^{2+} foram identificados mais três centros paramagnéticos, Fe^{3+} , H^\bullet e um centro preliminarmente sem diagnóstico denominado de centro A (Fig. 2). A identificação do Fe^{3+} e do átomo de hidrogênio (H^\bullet) é direta em relação a forte interação

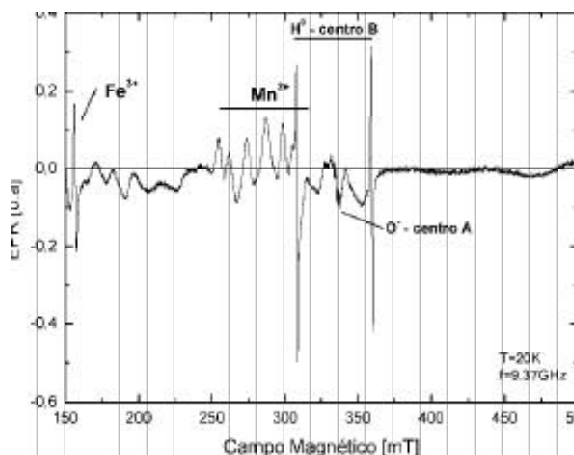


Figura 2 – Espectro EPR da amostra MR3 após g-irradiação a 20 K e frequências de 9,37 GHz.

hiperfina isotrópica. Por outro lado, o centro A parece estar relacionado com um centro do tipo O^\bullet , apesar de não ter sido observado interação hiperfina com ^{17}O (spin nuclear $I=5/2$ e abundância natural de 0,037%).

O Fe^{3+} identificado apenas após a irradiação provavelmente atua como um compensador de carga e/ou estabilizador do centro de cor, ou ainda como um causador de tonalidade adicional. Entretanto, essas hipóteses são mais bem elaboradas por intermédio da caracterização de bandas de absorção no MCDA total (dicroísmo circular magnético de absorção) e do espectro de excitação do ODEPR (detecção óptica do EPR) dessas elbaítas, conforme particularmente registrado na amostra MR3, antes da irradiação.

Centros similares ao centro A foram observados em elbaítas rosas e incolores por Bershov *et al.* (1969) e Krambrock *et al.* (2002), respectivamente. Os primeiros concluíram, através do EPR, absorção óptica e luminescência, que a elbaíta de cor rosa com banda de absorção centrada a 515 nm é devido a interação do O^\bullet com dois núcleos de Al equivalentes. Os segundos concluíram que a cor amarela da elbaíta é devida a centro buraco (*hole-center*) do tipo $\text{Al-O}^\bullet\text{-Al}$, induzido por irradiação dentro de campos cristalinos intermediários a fortes. De fato, os centros de aprisionamento de O^\bullet têm sido extensivamente investigados com técnicas de ressonância magnética em $\alpha\text{-SiO}_2$ ricos em Al irradiados com raios gama, formando um par de Al-O^\bullet (Pinheiro *et al.* 1999). A hipótese dos primeiros autores está descartada e sua conclusão é inconsistente, uma vez que pode existir uma superposição de no mínimo duas bandas de absorção relacionada com defeitos, uma amarela (Krambrock *et al.* 2002) e outra rosa (Mn^{2+} , neste trabalho).

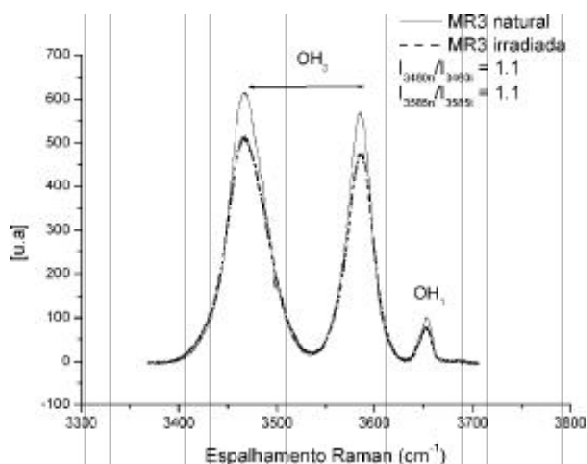


Figura 3 – Espectros Raman da amostra MR3 antes e após irradiação. As intensidades relativas das bandas atribuídas ao estiramento do grupo OH_3 decrescem após a irradiação na razão ~ 1 .

I_{3460} = intensidade relativa.

Baseado nos argumentos acima, propõe-se que o centro A é um centro $\text{Al-O}^--\text{Al}$. Neste sentido, levando em consideração os espectros Raman (Fig. 3) das elbaítas rosas, antes e após irradiação, observa-se que as intensidades relativas das bandas atribuídas ao estiramento do grupo OH_3 (Castañeda *et al.* 2000) decrescem após a irradiação na razão próxima a 1. Deve-se destacar que os grupos OH na estrutura das

turmalinas estão rodeados pelos sítios Y e Z, sendo afetados diretamente pelo ambiente local. Além disso, espectros Raman de uma amostra rosa escuro (MC), que após irradiação não apresentou intensificação da cor nem registro do centro Ho , também não apresentam diferença nas razões das bandas de estiramento do grupo OH_3 .

Considerando os dois Al vizinhos pela coordenação do ambiente local das bandas de estiramento do grupo OH_3 , pode-se propor um provável processo de criação do centro O^- , em que ele é formado por irradiação gama no sítio OH_3 , que apresenta dois Al como vizinhos próximos de acordo com o esquema: $\text{Al-OH}^--\text{Al} + g \rightarrow \text{Al-O}^--\text{Al} (\text{hole trap}) + \text{H}^\bullet (\text{electron trap})$.

CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

Os espectros de absorção óptica foram obtidos nas amostras com a luz propagando-se paralela aos eixos c_0 e a_0 ($E||c$ e $E||a$). Para melhor exatidão do comprimento de onda e da quantidade de bandas, uma vez que podem ocorrer superposições de bandas, foram feitos ajustes utilizando modelo com linhas gaussianas e sem restrição na maioria dos espectros. Nas turmalinas rosas estão presentes quatro bandas dominantes centradas a 450, 470, 520 e 570 nm e uma banda larga, porém duvidosa, em regiões acima de 720 nm. Naquelas de matizes mais

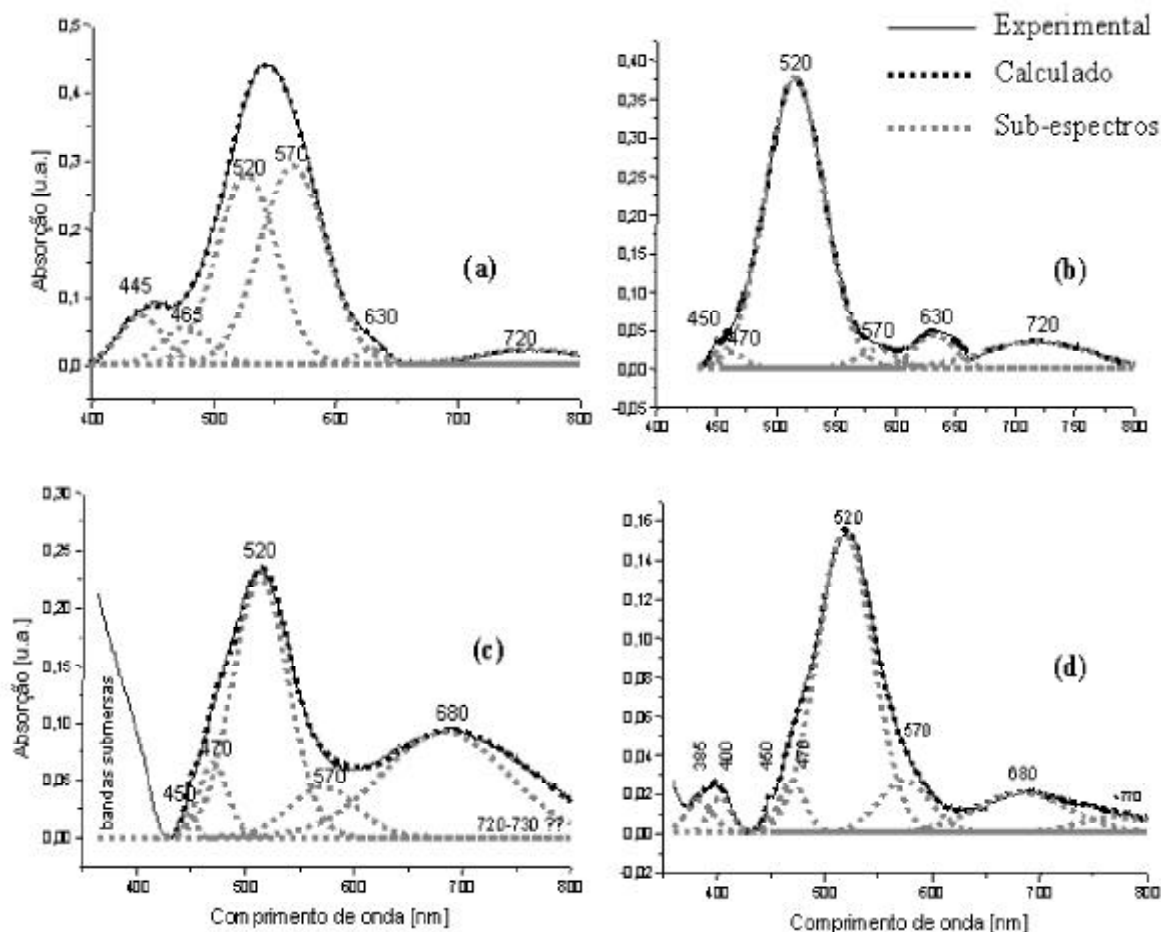


Figura 4 – Espectro de absorção óptica das elbaítas rosas. MC = rosa intenso (a), MR2 = rosa pálido amarelada (b), MR3 = rosa pálido E^c (c) e MR3 $E||c$ (d).

amarelados (MR2) observa-se uma banda proeminente centrada a 630 nm, ao passo que nas rosas pálidas (MR3) tem-se a presença da banda centrada a 680 nm e mais duas subordinadas a polarização à 385 e ~400 nm. A figura 4 apresenta os espectros de absorção óptica das amostras MC, MR2 e MR3.

A figura 5 apresenta os espectros de absorção óptica da amostra MR3 (rosa pálida natural) após a irradiação, ao aquecimento à 450° C e ao aquecimento + irradiação. Após irradiação, a qual produz matizes mais escuros do rosa, ocorre a produção da banda centrada a 630 nm e incremento das bandas centradas a 520 nm. Por outro lado, após aquecimento a 450° C, em que a amostra apresenta-se próxima a incolor, a maioria das bandas quase desaparecem concomitante ao desaparecimento

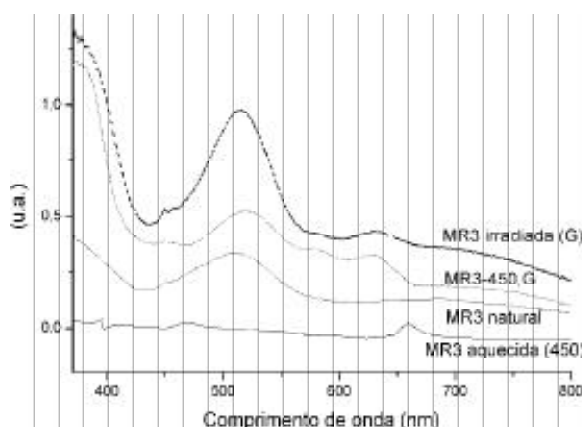


Figura 5 – Espectro de absorção óptica da amostra MR3 antes e após tratamentos por irradiação e térmico.

da cor rosa. Quando a amostra é submetida ao aquecimento anterior à irradiação, a cor produzida é muito semelhante àquela das amostras naturais. As bandas centradas a 520 nm apresentam-se levemente afetadas e concomitante ao aparecimento da banda centrada a 630 nm.

Melhor definição dos espectros ópticos foram observados no dicroísmo circular magnético de absorção total (MCDA) da amostra MR3 (Fig. 6), a qual apresenta três bandas ópticas largas centradas em 680,

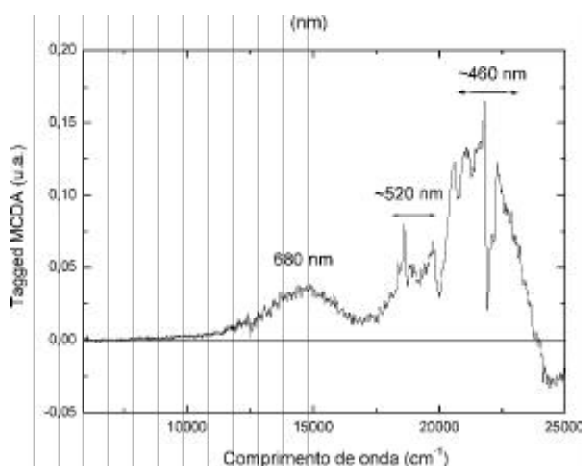


Figura 6 – Dicroísmo circular magnético de absorção (MCDA) da amostra rosa MR3.

~520 e ~460 nm. As duas últimas bandas apresentam linhas adicionais, intermediárias, finas e juntas, típicas de transições *d-d* (Burns 1993). O primeiro pacote apresenta bandas intermediárias no intervalo entre 540 e 500 nm, e o segundo, entre 480 e 440 nm. A banda centrada a 680 nm, em energia maior, apresenta-se larga e de baixa intensidade em relação aos outros dois conjuntos.

A Figura 7 apresenta o espectro de excitação do ODEPR, medido na banda de absorção do MCDA total a 1,5 K. Dois pacotes de linhas de EPR na forma de absorção são observados e comparáveis ao espectro de EPR convencional, o qual está relacionado ao centro paramagnético do Mn^{2+} . Um deles apresenta tensor $g \sim 4$, enquanto o outro, $g \sim 2$ (tensor g descreve a interação magnética entre os momentos de dipolo do spin e orbital e reflete a simetria do defeito e de sua vizinhança). Esse último apresenta intensidade menor que o primeiro. Brodbeck & Buckrey (1981) e Kliava (1986) descrevem

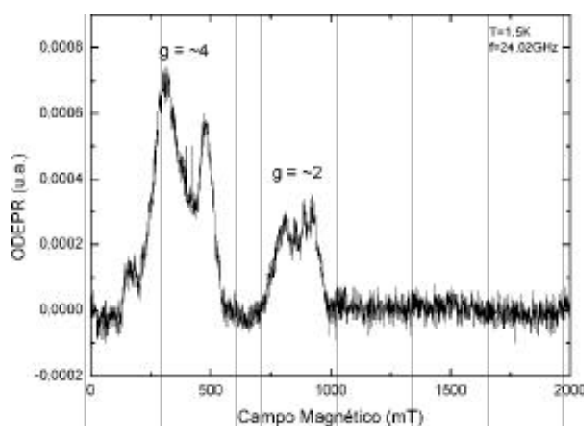


Figura 7 – Espectro de ODEPR da amostra MR3, antes da irradiação, em temperatura de 1,5K e frequência de 24,02 GHz, identificando o centro paramagnético do Mn^{2+} .

modelos para distinguir a coordenação dos íons Mn^{2+} e Fe^{3+} em quartzo, por intermédio do padrão da distribuição bidimensional dos parâmetros D e E descritos nos espectros de EPR. A relação de tal distribuição distingue dois sítios não equivalentes para ambos metais, um relativo a $g=4,3$ e outro a $g=2$. Alto grau de desordem (*short-range*) também é caracterizado para o sítio com $g = 4,3$.

Considerando a hipótese descrita, pode-se supor que o Mn^{2+} , presente na amostra rosa, está localizado em dois sítios octaédricos Y distintos, magneticamente não equivalentes, designados, arbitrariamente Y1 e Y2. Além disso, os espectros foram obtidos em B||c, por isso era de se esperar que o somatório de três sítios Y equivalentes registrasse apenas um único sinal. A presença de dois sinais, pode, de fato, diagnosticar a presença de dois sítios Y magneticamente não equivalentes do manganês. Deve-se destacar, também, a hipótese de que o pacote das linhas em $g=4$ pode originar-se por transições proibidas com $Dms = \pm 2$,

apresentando-se fortes, devido à temperatura de 1,5K. O dicroísmo circular magnético de absorção do espectro de excitação ODEPR é idêntico ao MCDA total. Como o único centro paramagnético registrado no ODEPR é do Mn^{2+} , conclui-se que esse é o principal e único centro de cor nas elbaítas rosas. O ferro registrado nas microanálises não apresenta banda de absorção no MCDA e, portanto, não contribui para a cor. Todas as bandas observadas na faixa do visível no espectro de absorção óptica (vide fig. 2) são similares às apresentadas no MCDA, o que pode, então, ser atribuídas às interações do manganês. Além disso, bandas *d-d* adicionais em baixa e alta energia podem estar superpostas ou submersas no sistema de bandas do NIR e na margem do UV, respectivamente, como visto nos espectros ajustados.

É de se esperar que a presença de Mn^{2+} em sítios Y magneticamente não equivalentes cause um certo grau de desordem na estrutura da elbaíta, uma vez que um alto grau de ordenamento dos cátions implica em baixo número de sítios Y não equivalentes (Oliveira *et al.* 2002). Partindo dessa premissa, foi avaliado o ambiente local do sítio Y por intermédio da espectroscopia Raman.

O comportamento espectral da região do estiramento O-H é discutido em termos de ambiente local e grau de cristalinidade, com o objetivo de elucidar os fenômenos de ordem e desordem entre as amostras. O estiramento do grupo OH é muito sensível à ocupação do sítio em relação aos íons que estão nos arredores e pode, portanto, mostrar relações entre os modos ativos e os fenômenos de ordem-desordem. As bandas relativas ao estiramento O-H são normalmente observadas na região entre 3.800 a 3.000 cm^{-1} e são ativas no Raman. O íon OH^- é linear, assimétrico e pertence ao grupo pontual $C_{\infty v}$, o qual tem uma vibração fundamental, $\Gamma = A_1$, que deriva do estiramento da ligação O-H, cuja notação usual é ν_{O-H} . Os números de onda vibracionais dessa banda são fortemente relacionados à natureza das ligações químicas e as estruturas geométricas envolvidas. Por isso, duas espécies minerais nunca terão o mesmo espectro.

Na estrutura da turmalina, os grupos OH^- podem ocupar duas diferentes posições. A primeira posição, denominada OH_1 , localiza-se no centro do anel hexagonal e ocupa um sítio de simetria C_{3v} , e tem seu oxigênio coordenado a três cátions do sítio Y. O segundo OH^- é denominado de OH_3 , localiza-se na borda do anel, ocupa o sítio de simetria C_s e tem seu oxigênio coordenado a um cátion do sítio Y e a dois cátions do Z.

Castañeda *et al.* (2000) estudando a série elbaíta-schorlita no espectro no infravermelho e por meio da análise de grupo de fator, definiram três bandas do estiramento OH, uma relacionada ao OH_1 e duas ao OH_3 . Esses autores observaram dois comportamentos espectrais para as turmalinas dessa série: no primeiro, o número de bandas está de acordo com aquelas previstas pela análise do grupo de fator, mas ocorre desvio dos números de onda das bandas e seu alargamento, devido à substituição progressiva de elementos com maior

eletronegatividade (Fe^{2+}) pelos de menor (Li^+), ao longo da série; e no segundo, há uma relação entre o desdobramento das bandas, particularmente do estiramento do grupo OH_1 de membros intermediários. Oliveira *et al.* (2002), reinterpretaram esses dados e estenderam o estudo a outras espécies do grupo da turmalina. Por intermédio da integração de dados de MS, os autores caracterizaram o grau de ordem-desordem através da forma e do número de bandas do estiramento OH.

Estudos do espectro Raman em turmalinas são mais escassos e apresentam apenas os modos de vibração da rede, em números de onda baixos (Huang 1999; Gasharova *et al.* 1997). Esses trabalhos apenas classificaram o tipo de molécula ou a série a que as turmalinas pertencem, por meio da integração dos dados químicos com o espectro Raman.

A figura 8 apresenta o espectro Raman ajustado da elbaíta rosa MR3, idêntico aos das demais amostras rosa deste trabalho. Todos os espectros foram ajustados com linhas gaussianas e apresentam fator r^2 próximo a

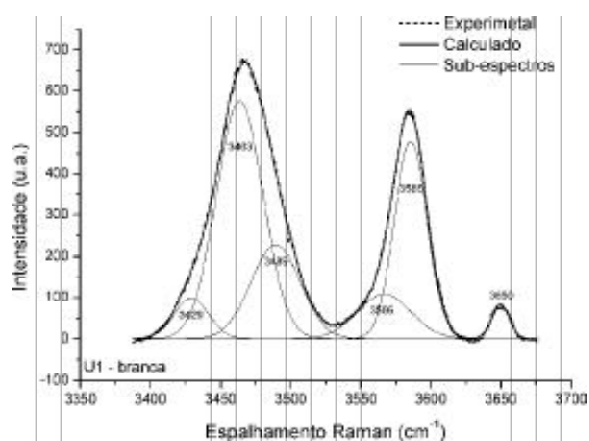


Figura 8 - Espectro Raman na região do estiramento O-H de uma elbaíta branca, molécula muito próxima a de um membro final - amostra U1 - em polarização a_{zz} (temperatura ambiente).

0,999, sem restrição de ajuste. Para o entendimento dos dados espectrais observados, deve-se, inicialmente, fazer uma tentativa de atribuição das frequências dos modos vibracionais com a coordenação do ambiente local. Por isso foram utilizadas medidas de luz polarizada em monocristais orientados, para solucionar as dificuldades das atribuições dos espectros. Mesmo assim, a atribuição fica sujeita a alguma incerteza. As bandas do estiramento O-H são observadas com maior intensidade em a_{zz} . Na direção a_{zx} , a_{yz} e a_{xx} as bandas desaparecem, diagnosticando a direção preferencial paralela ao eixo c.

Corroborando com os dados obtidos do ODEPR, o comportamento espectral das elbaítas é caracterizado por desdobramentos das bandas relativas ao estiramento do OH_3 , os quais podem estar associados à presença de sítios Y não equivalentes do manganês.

Esse aspecto diagnostica um certo grau de desordem da estrutura, uma vez que a análise de grupo de fator (Castañeda *et al.* 2000) mostra que são esperadas apenas duas bandas do estiramento O-H do grupo OH_3 .

DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

Várias atribuições foram feitas para as bandas de absorção óptica dos minerais do grupo da turmalina. Manning (1969, 1973) sugere que a banda de absorção a 810nm presentes em turmalinas rosa é devida a transições *d-d* dos íons Mn^{3+} em sítio octaédrico. De Camargo & Isotoni (1988) caracterizaram as bandas 788 e 603 nm como produtos das transições *d-d* $^5\text{E} \rightarrow ^5\text{A}$ e $^5\text{B}_2 \rightarrow ^5\text{A}_1$ do Mn^{3+} , respectivamente. Henn *et al.* (1990) acreditam que a cor azul das turmalinas da Paraíba, Brasil, é devida às bandas de absorção com máximos em 700 e 520 nm causadas por Cu^{2+} e Mn^{3+} , respectivamente. Reinitz & Rossman (1988) mostram espectros de elbaítas incolores ricos em Mn os quais apresentam bandas de absorção fracas a 414 nm na direção de polarização E1c e a 419, 414, 412 e 408 nm em E//c, causadas por Mn^{2+} e suas interações com outros constituintes menores. Os espectros de outras amostras incolores ou descoloridas por tratamento térmico mostram as mesmas características em relação ao Mn^{2+} , assim como as Mn-elbaítas de cor amarela esverdeada da Zâmbia, discutidas por Rossman & Matsson (1986) e Shigley *et al.* (1984).

As distintas atribuições mostram a complexidade estrutural do grupo da turmalina, o que torna difícil, e quase impossível, fazer atribuições precisas das bandas tendo como base somente os espectros de absorção e a composição química. Vários processos que contribuem diretamente para a causa da cor podem estar envolvidos na origem de tais absorções. Foi feita a integração dos dados da caracterização química, estrutural e óptica das amostras estudadas com a finalidade de atribuir, sem ambigüidade, as bandas de absorção óptica e correlacionar com os centros paramagnéticos geradores de centros cromóforos.

Os processos de excitação que dão origem às bandas do intervalo entre 40.000 a 4000 cm^{-1} do espectro eletromagnético podem ser atribuídos a quatro mecanismos: 1) Transferência de carga metal-ligante; 2) Transferência de carga metal-metal; 3) Transições *d-d* (ou f-f) e; 4) Centros de cor (Langer *et al.* 1995). As transições eletrônicas entre a divisão dos estados espectroscópicos do campo cristalino de um metal de transição (transições *d-d*) causam bandas com intensidades muito maiores que aquelas produzidas pelos outros mecanismos e normalmente apresentam-se na faixa do visível, enquanto às de mecanismos de transferência de carga ficam próximas ao ultravioleta (Rossman 1988).

Comparando as bandas dos espectros de absorção óptica (300 K) no espectro eletromagnético na faixa do visível e das bandas de absorção do dicroísmo circular magnético (1,5 K), obtido do centro paramagnético Mn^{2+}

(ODEPR *tagged* MCDA), pode-se concluir que, como o único centro paramagnético registrado é do Mn^{2+} , todas as bandas originadas na faixa do visível são devidas a esse íon.

Consistentes com os aspectos estruturais, as duas bandas a 460 e 520nm, que apresentam linhas intermediárias adicionais, finas e juntas, podem ser causadas por duas transições distintas derivadas de $^2\text{T}_{2g} \rightarrow ^2\text{E}_g$ do $^{55}\text{Mn}^{2+}$ localizados em dois sítios Y magneticamente não equivalentes, respectivamente. Para o Mn^{2+} , em dois sítios Y não equivalentes, era de se esperar dois conjuntos de bandas compostos por, no mínimo, um par de bandas para cada conjunto. Os espectros de absorção óptica, quando ajustados, apresentam duas ou mais bandas, as quais ajustam perfeitamente as bandas centradas a 450 e 520 nm. As frequências das bandas intermediárias observadas após o ajuste, concordam com aquelas observadas nas transições eletrônicas do estado fundamental para os dois estados excitados do campo cristalino separados pela divisão *Jahn-Teller* do estado superior $^2\text{E}_g$. A banda a 520nm, pode ser atribuída às transições *d-d* do Mn^{2+} em sítio Y(1), mais distorcido, pois origina-se em energias maiores, enquanto a banda a 460 nm é atribuída às transições *d-d* do outro Mn^{2+} , localizado em outro sítio Y(2) menos distorcido.

Por outro lado, a banda mais larga, de menor intensidade e maior energia centrada a 680 nm, pode caracterizar mecanismos de transferência de carga do tipo $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$, uma vez que existem dois sítios Y magneticamente não equivalentes para esse elemento. Transferência de carga metal-metal ou transferência de carga intervalente, causam bandas largas de intensidade menor que as das transições *d-d* e são fortemente polarizadas ao longo do vetor metal-metal.

O ferro registrado no EPR convencional e nas microanálises não apresenta banda óptica na faixa do visível do MCDA e, portanto, não contribui para a cor rosa. Todas as bandas observadas na faixa do visível no espectro de absorção óptica são similares às apresentadas no MCDA, podendo, dessa forma, serem atribuídas às mesmas transições do manganês. Além disso, o par de bandas *d-d* pode estar superposto ou submerso no sistema de bandas próximas ao infravermelho e na margem do ultravioleta, respectivamente, como observado no ajuste dos espectros.

Com a integração de todos os resultados espectroscópicos pode-se concluir que a correlação dos centros paramagnéticos H^\bullet , Fe^{3+} e O^\bullet com a cor rosa é descartada pelo fato do dicroísmo circular magnético de absorção do espectro de excitação ODEPR ser idêntico ao MCDA total, no qual o único centro paramagnético registrado nesse espectro é do Mn^{2+} . E, finalmente que, o matiz amarelo na cor rosa da amostra MR3 pode ser observado e correlacionado com o centro Al-O-Al, e talvez atribuído à banda de absorção próxima a 630 nm, a qual não está presente no MCDA do espectro de excitação ODEPR. Sabe-se que o centro Al-O do

quartzo fumê tem uma banda de absorção larga na região do visível (1,96 e 2,85 eV) e que nos halóides alcalinos as transições de transferência de carga do H^o ocorrem no UV em energias acima de 5 eV (Krambrock *et al.* 2002). Mas isso ainda é um ponto a ser melhor caracterizado em elbaítas que apresentem concentrações maiores desse centro para que a atribuição da banda de absorção óptica seja mais bem examinada.

O grau de ordem-desordem afeta, significativamente, os mecanismos de causa de cor, produzindo centros cromóforos adicionais. As cores rosas das elbaítas são produzidas por teores, significativamente, baixos de Mn²⁺ distribuídos em dois sítios Y, magneticamente não equivalentes, causando transições *d-d* distintas produzindo bandas de absorção entre 460 e 520nm. Mecanismos de transferência de carga entre Mn²⁺ e Mn³⁺ ocorrem devido à presença de Mn²⁺ em sítios distintos e estão associados a causas secundárias.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho é parte da Tese de Doutorado do primeiro autor, que agradece ao CNPq. Os autores são gratos ao Instituto de Geociências da UnB e ao Departamento de Física da UFMG pelo suporte laboratorial.

REFERÊNCIAS

- Bershov, L.V.; Martirosyan, V.O.; Marfunin, A.S.; Plantanov, A.N.; Tarasschan, A.N. 1969. Color centers in lithium tourmaline (elbaite). *Soviet Physics Crystallography*, 13:629-630.
- Brodbeck, C.M. & Bukrey, R.R. 1981. Model calculation for the coordination of Fe³⁺ and Mn²⁺ ions in oxide glasses. *Physical Review*, **B24**:2334-2342.
- Burns, R. G. 1993. Mineralogical application of crystal field theory. *Physical and Chemistry of Minerals*, **5**: 67-88.
- Calas, G. 1988. Electron paramagnetic resonance. In *Reviews in mineralogy. Spectroscopy methods in mineralogy and geology*. V 18, Washington DC, Mineral Soc. Am., 513-571.
- Castañeda, C., Oliveira, E.F., Gomes, N., & Pedrosa-Soares, A.C. 2000. Infrared study of OH sites in tourmaline from the elbaite-schorl series. *American Mineralogist*, **85**: 1503-1507.
- De Biasi, R.S. & Fernandes, A A R. 1984. Measurement of small concentration of Cr and Mn in MgO using EPR. *Journal of American Ceramist Soc.*, **67**: C173-C175
- De Camargo, M.B. & Isotani, S. 1988. Optical absorption spectroscopy of natural and irradiated pink tourmaline. *American Mineralogist*, **73**:172-180
- Ertl, A.; Hughes, J.M.; Prowatkes, S.; Rossman, G.; London, D. and Fritz, E.A. 2003. Mn-rich tourmaline from Austria: structure, chemistry, optical spectra and relations to synthetic solid solutions. *American Mineralogist*, 88:1369-1376.
- Gasharova, B.; Mihailova, B. & Konstantinov, L. 1997. Raman spectra of various types of tourmaline. *Physical and Chemistry of Minerals*, **4**: 935-940.
- Hawthorne, F.C. & Henry, D.J. 1999. Classification of the minerals of the tourmaline group. *European Journal of Mineral*, **11**: 201-215.
- Henn, U.; Bank, H.; Bank, F.H. 1990. Transparent bright blue Cu-bearing tourmaline from Paraíba, Brazil. *Mineralogical Magazine*, **54**: 553-557
- Holuj, F. & Manoogian, A. . 1968. EPR of Mn²⁺ in spodumene. II. Heated crystals. *Canadian Journal of Physics*, **46**: 303-306
- Huang, E. 1999. Raman spectroscopy study of 15 gem minerals. *Journal of the Geological Society of Chine*, **42**(2): 301-318.
- Kliava, J. 1986. EPR of impurity ions in disordered solids. *Physical Status Solidi*, **B134**:411-455.
- Krambrock, K.; Pinheiro, M.V.B.; Medeiros, S.M.; Guedes, K.J.; Schweizer, S. & Spaeth, J.M. 2002. Investigation of radiation-induced yellow color in tourmaline by magnetic resonance. *Nuclear Physics* (submetido).
- Langer, K.; Platanov, N.A.; Rossman, G.R. 1995. Optical Absorption Spectroscopy. In A S. MARFUNIN (ed.) *Methods and Instrumentations. Results and Recent Developments*. V. 2, Berlin, Springer-Verlag, 109-123.
- Lima, R.J.S.; Wegner, R.R. and Suassuna, J.F. 2003. Color center and dichroism investigation in some Brasulian species of tourmaline using optoacoustic technique. *Annals of Optics*, XXVI ENFM, V5.
- Manning, P.G. 1969. Optical absorption spectra of chromium bearing tourmalines, black tourmaline and buerguerite. *Canadian Mineralogist*, **10**:57-70.
- Manning, P.G. 1973. Effect of second-nearest-neighbor interaction on Mn³⁺ absorption in pink and black tourmalines. *Canadian Mineralogist*, **11**:971-977.
- McGavin, D.G.; PALMER, R.A ; TENNANT, W.C.& DEVINE, S.D. 1982. Use of ultrasonically modulated electron resonance to study S-state ions in mineral crystal: Mn²⁺ and Fe³⁺ in tremolite. *Physics and Chemistry of Minerals*, **8**: 200-205.
- Oliveira, E.F.; Castañeda, C.; Eeckhout, S.G.; Gilmar, M.M.; Kwitko, R.R; De Grave, E, & Botelho, N.F. 2002. Infrared and Mössbauer study of Brazilian tourmalines from different geological environments. *American Mineralogist*, (submetido e aceito)
- Pinheiro, M.V.B.; Lameiras, F.S.; Krambrock, K.; Karfunkel, J. & Silva, J.B. 1999. Irradiated quartz: electron spin resonance study. *Australian Gemmology*, **207**: 285.
- Reinitz, I.M. & Rossman, G.R. 1988. Role of natural radiation in tourmaline coloration. *American Mineralogist.*, **73**: 822-825.
- Rossman, G.R. & Mattson, S.M. 1986. Yellow, Mn-rich elbaite with Mn-Ti intervalence charge transfer. *American Mineralogist*, **71** (3/4): 599 - 602.
- Rossman, G.R. 1988. Optical Spectroscopy. In: F.C. Hawthorne (ed) *Spectroscopic methods in mineralogy and geology*, Ver. Mineral, **18**: 207-254.
- Shaffer, J.S; Farach, H.A & Poole, C.P. 1976. Electron spin resonance study of manganese-doped spinel. *Physics Review*, **B13**: 1869-1875.
- Shigley, J.E., Stockton, C.M. 1984. "Cobalt-blue" gem spinels. *Gems & Gemology*, **20**(1): 34-41.