



Turmalinas Verdes e Azuis Oriundas do Município de Banabuiú, CE

Débora Ezequiel CAVALCANTI¹; Carolina Souza SANTIAGO²; Martha Noélia LIMA³;
Francisca Robênia Ferreira SOARES¹ José de Araújo NOGUEIRA NETO³

RESUMO: Foram analisadas amostras de turmalinas, que ocorrem nas cores verde e azul, apresentam qualidade gemológica, e são oriundas do município de Banabuiú-CE. O pegmatito-fonte pertence ao Distrito Pegmatítico de Solonópole-Banabuiú (DPSB), e está localizado na porção centro-leste do Estado do Ceará. Foi realizada uma caracterização gemológica e mineralógica das turmalinas, analisando suas características intrínsecas, como causas de cor (elementos cromóforos) e componentes fluidos, através de análises essencialmente espectroscópicas. A metodologia utilizada na sua caracterização foi medição da densidade relativa, espectroscopia Raman, espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho, por transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia de absorção molecular na região ultravioleta-visível-infravermelho proximal (UV-Vis-NIR). Foi evidenciada a presença do grupamento hidroxila do tipo OH₃, que localiza-se no vértice de compartimentos octaédricos e é coordenado por um cátion Y e dois cátions Z. Foram fornecidos dados para a determinação dos elementos cromóforos, onde as causas de cor das turmalinas de Banabuiú estão relacionadas às absorções promovidas pelos íons Fe³⁺, Fe²⁺, Mn²⁺ e Mn³⁺, em diferentes concentrações, somadas às contribuições dos efeitos de transferência de carga intervalência (IVCT) e transferência de carga entre o metal e o seu ligante (LMCT). A intensidade do Fe mostra-se mais acentuada nas amostras de turmalina azul do que nas amostras de turmalina verde, enquanto a intensidade do Mn mostra-se muito fraca em uma amostra de turmalina azul e ausente na turmalina verde. As vibrações fundamentais envolvem os grupos hidroxilas, tetraedros de SiO₄, octaedros de AlO₆ e grupos triangulares de BO₃.

Palavras-chave: Turmalina; Gemologia; Raman; infravermelho; UV-visível-NIR.

ABSTRACT: *Tourmaline samples in the green and blue colors from the municipality of Banabuiú-CE were analyzed, and present gemological quality. The pegmatite source belongs to the Pegmatitic District of Solonópole-Banabuiú (DPSB), and is located in the center-west portion of the State of Ceará. A geological and mineralogical characterization of the tourmalines was carried out, focused in their intrinsic characteristics, such as*

¹ Pós-graduação em Geologia - Universidade Federal do Ceará

² Centro de Tecnologia Mineral - CETEM-RJ

³ Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Federal de Goiás - Campus Aparecida de Goiânia

Autor para correspondência: Débora Ezequiel Cavalcanti

Departamento de Geologia - Campus do Pici - Bloco 912 - Fortaleza-CE - CEP: 60440-554

E-mail: debora.ezc@gmail.com

Recebido em 14 de Setembro de 2017 / Aceito em 03 de Outubro de 2017.

causes of color (chromophores elements) and fluid components, through essentially spectroscopic analyzes. The methodology used in their characterization were measurement of relative density, Raman spectroscopy, molecular absorption spectroscopy in the infrared region by Fourier transform (FTIR), molecular absorption spectroscopy in the ultraviolet-visible-near infrared region (UV-Vis-NIR). It was evidenced the presence of the hydroxyl group of type OH_3 , which is located in the vertex of octahedral shares and coordinated by a cation Y and two cations Z. Data were provided for the determination of the chromophores, where the color causes of the tourmalines of Banabuiú are related to the absorptions promoted by Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} and Mn^{3+} ions, in different concentrations, together with the effect contributions of the intervalence charge transfer (IVCT) and ligand-to-metal charge transfer (LMCT). Fe intensity is more pronounced in blue tourmaline samples than in green tourmaline samples, while Mn intensity is very poor in a blue tourmaline sample and absent in green tourmaline. The fundamental vibrations involve the hydroxyl groups, SiO_4 tetrahedra, AlO_6 octahedra and triangular groups of BO_3 .

Key words: Tourmaline; Gemology; Raman; Infrared; UV-visible-NIR

1. INTRODUÇÃO

A Província Borborema é uma das principais faixas móveis Neoproterozóicas brasileiras, situando-se na porção extremo-nordeste do País, compreendendo uma área de aproximadamente 450.000 Km^2 (SANTOS *et al.*, 2014). Em sua extensa área ocorrem algumas das principais mineralizações em minerais gemas do Brasil.

O distrito pegmatítico de Solonópole-Banabuiú (DPSB) é o de maior expressão econômica da região que engloba o Domínio Ceará Central, possuindo cerca de 2.375 Km^2 de área e tem suas principais mineralizações associadas ao caráter lítio-berilo-tantalífero dos corpos (SANTOS *et al.*, 2014). As turmalinas azuis e verdes analisadas neste estudo são oriundas do município de Banabuiú.

1.1 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho foi realizar uma caracterização mineralógica e gemológica de ocorrências de turmalinas azuis e verdes, de

qualidade gemológica, que se destacam no estado Ceará, no contexto da Província Borborema, envolvendo trabalhos de campo, trabalhos de laboratório, integração de dados e interpretação.

1.2 Metodologia

O trabalho foi realizado em três grandes etapas: de campo, laboratorial e de escritório.

Na etapa de campo foram realizadas duas viagens, que tiveram como objetivo o reconhecimento das diversas localidades e coleta de amostras das ocorrências de maior potencial e interesse técnico científico.

A etapa laboratorial consistiu no preparo e nas análises das amostras. As amostras foram preparadas visando a obtenção do melhor resultado possível em cada técnica aplicada. Para a espectroscopia na região do infravermelho, pastilhas de brometo de potássio (KBr) foram confeccionadas, no laboratório de espectrometria de fluorescência de raios X (CETEM). Para

os ensaios de densidade e espectroscopias na região da luz visível e Raman, pequenos blocos foram confeccionados a partir das porções mais cristalinas do material, e tiveram uma de suas faces polidas. As análises e o preparo das amostras (à exceção das pastilhas de KBr) foram realizados no Laboratório de Pesquisas Gemológicas (LAPEGE), no CETEM-RJ.

Por fim, a etapa de escritório representou a interpretação dos resultados obtidos e a confecção deste artigo.

1.3 Localização e Acesso

A área de interesse está localizada no município de Banabuiú, inserido na porção central do estado do Ceará (Figura 1). O principal acesso à área, a partir de Fortaleza, se dá pela Rodovia Federal BR – 116, percorrendo-se cerca de 69 km até o município de Chorozinho – CE, onde

toma-se a BR – 122, onde percorre-se aproximadamente 101 km até o município de Quixadá. De Quixadá, percorrem-se cerca de 55 Km até Banabuiú, ainda na BR-122.

1.4 Contexto Geológico

A Província Borborema (PB) é uma unidade geotectônica brasileira situada entre o Cráton do São Francisco, ao sul, e o Cráton do São Luiz, a norte. Esta província foi formada durante a orogenia Brasileira/Pan-Africana como resultado da convergência e colisão entre os crátons do Congo e São Francisco, durante a amalgamação do Gondwana. Mais de 80% da porção norte da PB é formada por rochas metamórficas com idades entre o Paleoarqueano e o Neoproterozóico (Arthaud, 2007). Uma de suas feições mais importantes são os grandes lineamentos de direção E-W e NE-SW que a dividem em domínios tectônicos (Figura 2).

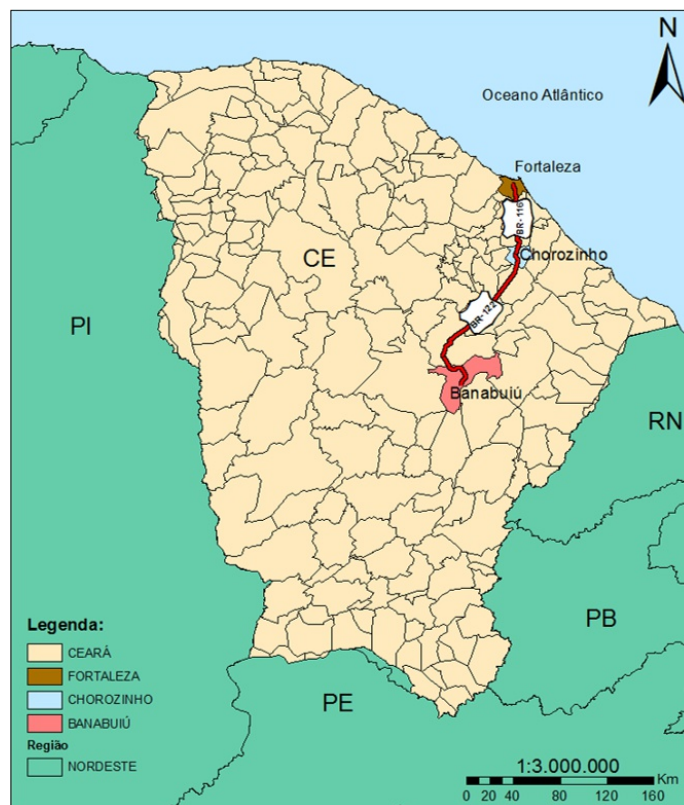


Figura 1: Localização e acesso da área de estudo situada no município de Banabuiú, no Estado do Ceará.

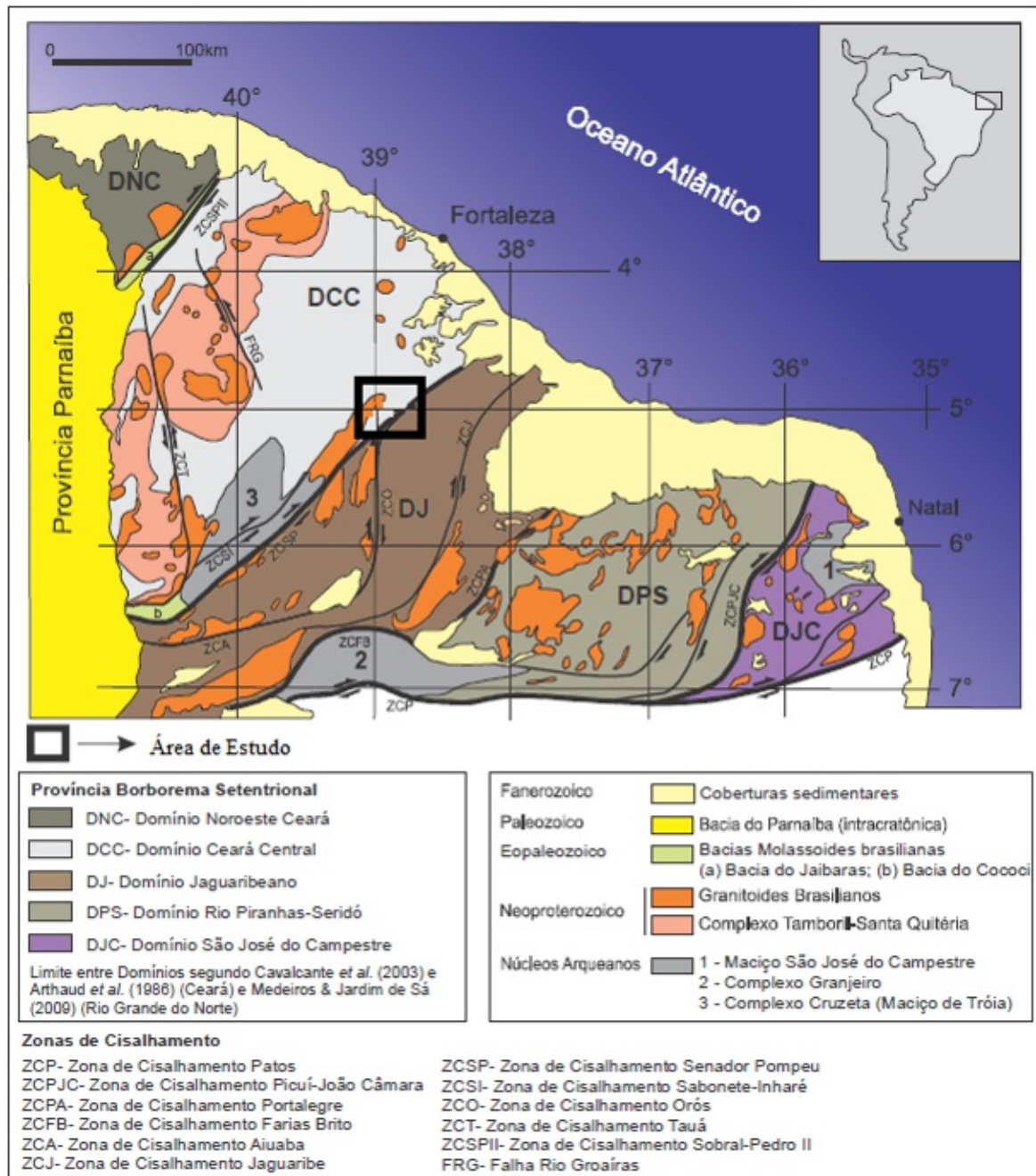


Figura 2: Compartimentação geotectônica da Província Borborema Setentrional e posicionamento geológico da área de estudo. Fonte: Modificada de Arthaud et al., 2008; in CPRM, 2014.

As rochas que compõem o Domínio Ceará Central, localizado no norte da PB, foram intensamente afetadas pela orogênese Brasileira/Pan-Africana durante o Neoproterozóico. As coberturas supracrustais são formadas por rochas metavulcano-sedimentares metamorfasadas em graus médio a alto constituídas, de um modo geral, por

cianita-sillimanita-granada gnaisses, quartzitos e xistos diversos, biotita gnaisses, anfibolitos com ou sem granada e migmatitos, além de rochas carbonáticas (GARCIA, 2007). Neste domínio, podem ser identificados 5 grandes distritos pegmatíticos. Os minerais-gema analisados neste trabalho são oriundas do Distrito Pegmatítico de

Solonópole-Banabuiú (DPSB).

O DPSB envolve cinco campos pegmatíticos diferentes (Figura 3). As turmalinas azuis e verdes estudadas ocorrem no campo de Banabuiú.

No DPSB ocorrem pegmatitos homogêneos, desprovidos de zoneamento, e heterogêneos, com diferenciação interna em zonas

mineralogicamente distintas. O zoneamento é normalmente incompleto com limites pouco nítidos entre zonas marginais, intermédias e axiais. Os principais minerais acessórios encontrados são: turmalina, apatita, berilo, columbita-tantalita, espodumênio e amblygonita (LIMA *et al.*, 2016).

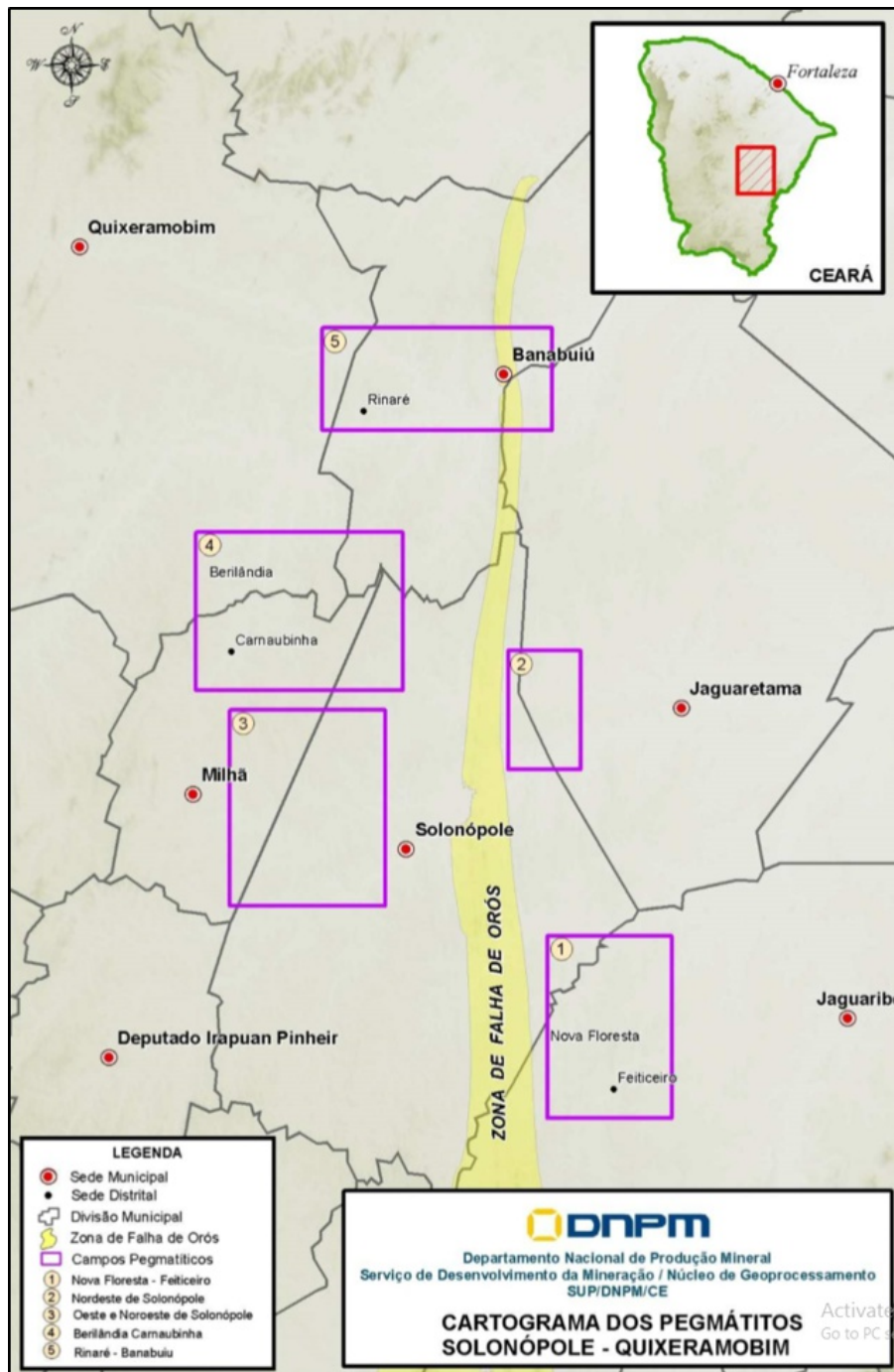


Figura 3: Campos pegmatíticos do DPSQ - Adaptado de Moreira, et al., (2012).

De uma maneira geral, os pegmatitos encaixados nos granitos são predominantemente homogêneos e raramente são mineralizados. Possuem granularidade grossa a muito grossa com espessuras variáveis (1-70 cm) e são compostos essencialmente por quartzo, feldspato e muscovita, podendo ocorrer schorlita e granada como minerais acessórios (MARQUES Jr., 1992).

Já os pegmatitos associados ao embasamento, podem ser homogêneos ou heterogêneos, concordantes ou discordantes a estruturação regional. A associação mineralógica principal dos pegmatitos heterogêneos é composta por feldspato potássico, albita, quartzo, muscovita, berilo, turmalina, por vezes lepidolita e, como acessórios, granada, apatita, espodumênio, ambligonita, columbita-tantalita, entre outros (MARQUES Jr., 1992).

1.5 Turmalinas

O grupo da turmalina é formado por aluminossilicatos de boro hidratados que cristalizam no sistema trigonal,

Esse grupo de minerais é caracterizado por apresentar em suas variedades todas as cores do espectro visível, podendo ainda, apresentar zonamento de cores.

Sua fórmula química geral é representada por $XY_3Z_6(T_6O_{18})(BO_3)_3V_3W$, onde **X** é geralmente ocupado por Na, Ca ou K em menores quantidades, ou pode ainda estar desocupado. **Y** é ocupado por cátions multivalentes como Li^{1+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Fe^{3+} e Ti^{4+} . A posição **Z** é distorcida e ocupada por cátions trivalentes, como Al^{3+} , Cr^{3+} e V^{3+} . **T** é ocupado por Si que, ocasionalmente pode ser substituído por Al ou B, e forma anéis de seis tetraedros. Os triângulos (BO_3) alternam-se acima e abaixo dos

tetraedros. O boro aparentemente não é substituído (MacDONALD & HAWTHORNE, 1995). V geralmente contém OH^- ou O^{2-} . W está posicionado paralelamente a direção do eixo C e pode conter OH^- , O^{2-} ou F^- (Figura 4).

As impurezas usuais na estrutura das turmalinas são álcalis (Na, Li, K, Rb, Cs) e em menor quantidade H_2O , Ca^{2+} , Mn^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , CO_2 , He e Ar (DEER et al., 1966).

Sabe-se que os grupos OH^- podem ocupar duas posições na estrutura da turmalina. A primeira posição, conhecida como OH1, encontra-se situada no centro do anel hexagonal, enquanto que a segunda posição (OH3), fica no vértice de compartimentos octaédricos de fragmentos do tipo Brucita (PRASAD & SARMA, 2005). OH1 é coordenado por três cátions Y, e OH3 é coordenado por um cátion Y e dois cátions Z.

O grupo das turmalinas inclui principalmente duas soluções sólidas: dravita (MgO) - schorlita (FeO) e schorlita (FeO) - elbaíta ($Al_2O_3 + Li_2O$), sendo seus membros determinados em função das proporções relativas dos cátions e pelas substituições mútuas.

A turmalina é usualmente encontrada em pegmatitos cujas soluções são enriquecidas em boro. Sua importância econômica é como mineral industrial e como mineral gema, sendo também um importante indicador petrogenético, pois incorpora grande variedade de cátions, registrando a assinatura geoquímica do seu ambiente de formação.

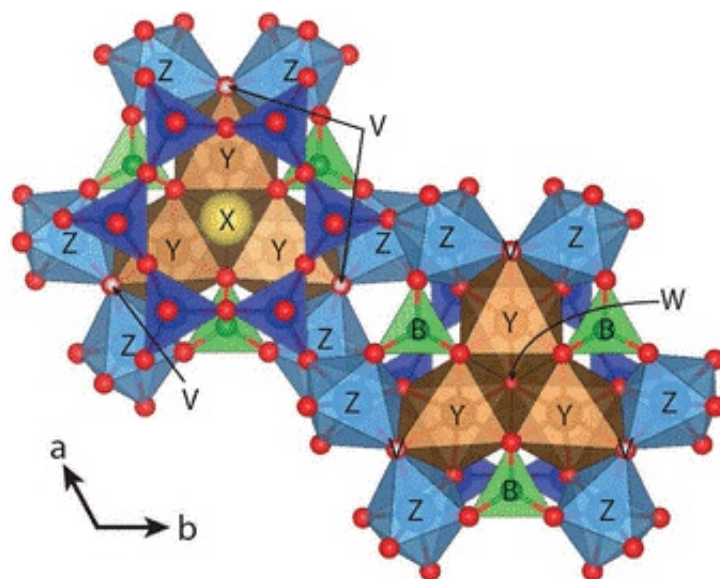


Figura 4: Estrutura cristalina da turmalina. Sítio X em amarelo; octaedro YO_6 em marrom; octaedro ZO_6 em azul claro; tetraedro TO_4 em azul escuro; e grupos triangulares BO_3 em verde. Átomos de oxigênio estão representados por bolas vermelhas. Extraída de (WATENPHUL et al., 2016), modificada de (ERTL et al., 2006).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

As turmalinas estudadas, oriundas de Banabuiú, possuem tamanho variando entre dezenas e centenas de milímetros, prismáticas, pouco ou não faturadas e transparentes.

Apresentam matizes variando do azul ao verde (Figura 5a e b). Alguns

cristais possuem tons tão intensos, que não se pode diferenciá-los a olho nu (em luz natural) dos cristais de turmalina preta. As turmalinas verdes (Figura 6a) e azuis (Figura 6b) foram caracterizadas de maneira individual para cada cor.

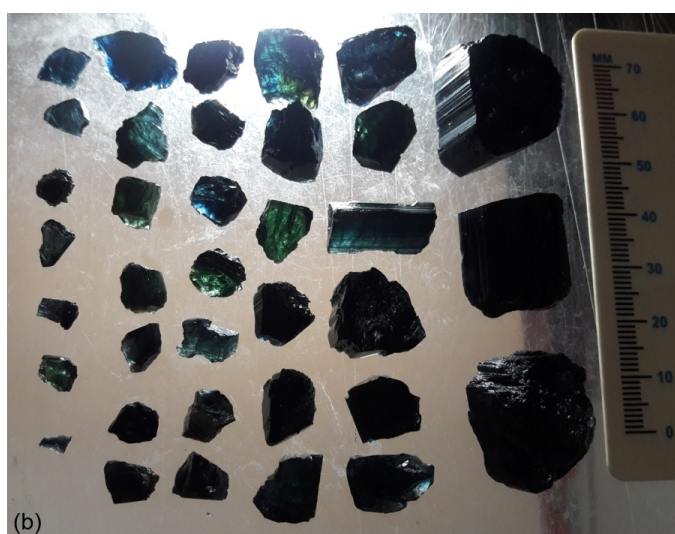
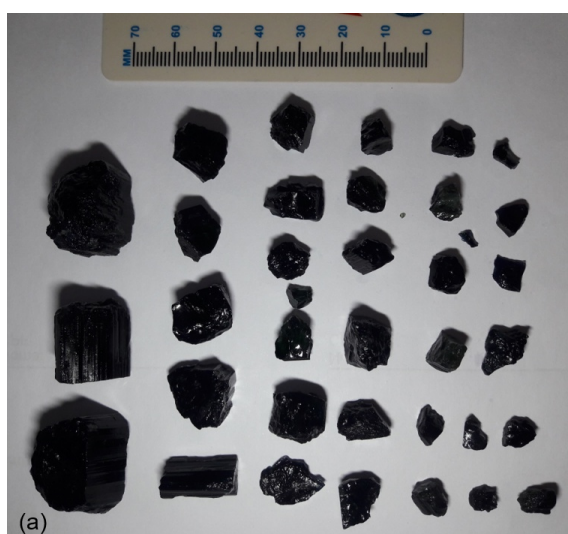


Figura 5: a) Amostras de turmalina de Banabuiú analisadas; b) Amostras de turmalina, de coloração variando de verde a azul, sob luz transmitida.

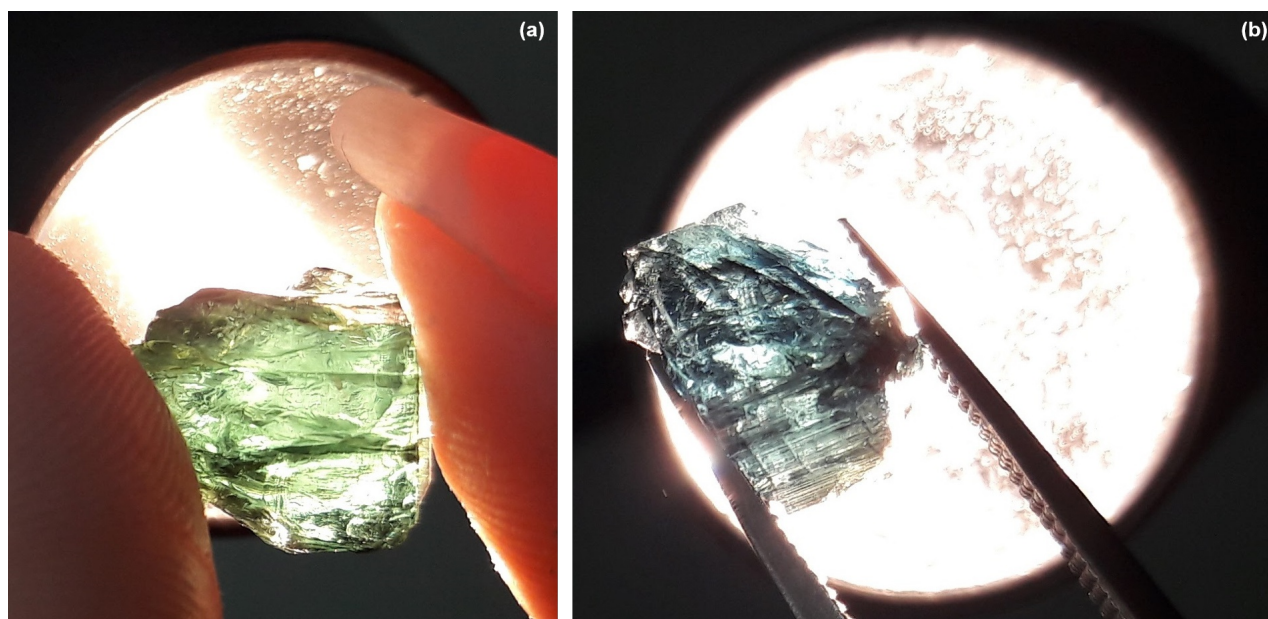


Figura 6: a) Turmalina verde selecionada para a preparação e realização das análises, sob luz transmitida; b) Turmalina azul selecionada para a preparação e realização das análises, sob luz transmitida.

Para a realização de alguns ensaios, foi necessário um preparo prévio das amostras. No caso da espectroscopia na região do infravermelho, pastilhas foram confeccionadas. Essas pastilhas consistem em 2% de material diluídos em uma matriz de brometo de potássio. Para os demais ensaios, pequenos blocos foram serrados e tiveram uma de suas faces polidas. Esses blocos foram usados para os ensaios de densidade relativa, de espectroscopia na região da luz visível e espectroscopia Raman. Pelo fato de as amostras de turmalinas serem muito escuras, os blocos produzidos foram desbastados até que fosse possível passar luz através deles.

2.2 Métodos básicos

As informações consideradas básicas na caracterização de um material gemológico são a sua densidade relativa e o seu índice de refração. Através desses dois dados é possível identificar, através de tabelas, a espécie mineral à qual essa gema pertence.

Para a obtenção das densidades

relativas, as amostras foram pesadas individualmente em uma balança hidrostática (*Mettler Toledo JPJ603C*), onde o peso da amostra no ar (P_{ar}) era obtido, seguido de submersão da amostra em água e realização de nova leitura ($P_{água}$). A densidade relativa de uma amostra é a relação entre o peso específico de um mineral e o seu peso específico na água, expressa por um número puro (EVANGELISTA, 2002). Após as leituras, o volume foi calculado através da fórmula a seguir.

$$d = \frac{P_{ar}}{P_{ar} - P_{água}}$$

2.3 Métodos avançados

Os métodos considerados avançados são essencialmente espectrométricos, e são chamados avançados por não serem comuns ou rotineiros em laboratórios gemológicos. Os métodos avançados aplicados neste trabalho foram: Espectroscopias Raman, Infravermelha e na região da luz visível.

A espectroscopia Raman é uma ferramenta que permite a identificação do material através da luz espalhada pelas moléculas quando estas executam rotações ou vibrações (DONOSO, 2013). O espectro Raman é único e específico para cada material, e funciona como uma "impressão digital" do mesmo (DURÁN & EDGAR, 2012). As assinaturas Raman das amostras foram coletadas em temperatura ambiente, através do equipamento de espectroscopia Raman GL Gem Raman PL 532, da Gemlab Group, que possui como fonte de excitação um laser verde (532 nm) e analisa a faixa entre 175 e 5.470 cm^{-1} , o que permite o estudo de efeitos de fotoluminescência, além do efeito Raman. Os resultados foram comparados com o banco de dados RRUFF (www.ruff.info) para que fosse possível a identificação do material. Os dados foram salvos em arquivos X e Y e não tiveram seu background corrigidos.

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica vibracional, como a espectroscopia Raman. A principal diferença entre elas é que a primeira mede as absorções geradas pelas vibrações e rotações das moléculas, enquanto a segunda mede a radiação espalhada. Esta técnica pode ser usada para a identificação dos materiais e para a caracterização de grupamentos de H₂O presentes nas amostras (CAVALCANTI, 2017). As análises de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas no equipamento Perkin Elmer Spectrum 400 FT-IR / FT-NIR Spectrometer. Os dados foram coletados entre 4.000 e 400 cm^{-1} nas turmalinas, com uma resolução de 4 cm^{-1} .

A cor de um mineral é representada, na maioria dos casos, pela absorção seletiva de luz. Os mecanismos que provocam essas absorções são

representados pelas transições eletrônicas nos orbitais mais externos dos átomos (geralmente elementos 3d e 4f da tabela periódica, dispersos no mineral ou em suas inclusões), pela transferência de carga entre elementos químicos do material e por centros de cor (CAVALCANTI, 2017).

A espectroscopia na região entre o ultravioleta e o infravermelho proximal é uma das técnicas mais eficazes da identificação das causas de cor em minerais (CAVALCANTI, 2017). O equipamento utilizado para essas análises foi o espectrômetro Perkin Elmer Lambda 750S, e a região do espectro selecionada para estudo foi de 300 – 800 nm para turmalinas. Essa região cobre toda a faixa da luz visível (Vis, 370 – 750 nm), parte da região do ultravioleta (UV, 300 – 370 nm) e parte da região do infravermelho proximal (NIR, 750 – 850 nm). Os espectros foram realizados medindo a absorção das amostras através de luz transmitida.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização básica

Por serem um grupo complexo e de composição química variada, as densidades apresentam ampla variação, de 2,90 a 3,40 (LAZZARELLI, 2002), e geralmente os maiores valores estão relacionados a altos teores de elementos como Fe, Mn e Ti. Os valores medidos (Tabela 1) variaram entre 3,0767 e 3,1370.

Foi possível observar correlações entre a cor das turmalinas e as densidades calculadas (Figura 7). As amostras de turmalina azuis possuem maiores densidades quando comparadas às amostras de turmalina verdes. Esse fato pode ser explicado por um incremento nos teores de metais como Fe²⁺, Fe³⁺, Mn e Ti, para as amostras de

turmalina azuis, que proporcionam valores mais elevados para as densidades relativas. Outro fator que pode influenciar

nos valores de densidade relativa é a presença de inclusões fluidas e sólidas.

Tabela 1: Tabela com valores obtidos de densidade relativa das amostras de turmalinas verdes (inicial V) e azuis (inicial A) analisadas.

Amostra	Peso no ar (P ar)	Peso na água (P água)	Densidade	Densidade média
V1	0,5226	0,3529	3,079552	3,0767
	0,5226	0,3526	3,074118	
	0,5227	0,3528	3,076516	
V2	0,2269	0,1534	3,087075	3,0960
	0,2269	0,1535	3,091281	
	0,2267	0,1538	3,109739	
V4	0,1611	0,1089	3,086207	3,0930
	0,161	0,1085	3,066667	
	0,161	0,1095	3,126214	
V5	0,5943	0,403	3,106639	3,1088
	0,5942	0,4032	3,110995	
	0,5941	0,403	3,108844	
A1	1,671	1,1361	3,123948	3,1290
	1,6711	1,1369	3,128229	
	1,6711	1,1366	3,126473	
A3	0,6465	0,4399	3,129235	3,1316
	0,6463	0,4399	3,131298	
	0,6463	0,4401	3,134336	
A10	1,0301	0,7019	3,138635	3,1370
	1,0304	0,7016	3,13382	
	1,0304	0,7021	3,138593	
A12	1,4367	0,9708	3,083709	3,0975
	1,4367	0,9739	3,104365	
	1,4367	0,9739	3,104365	

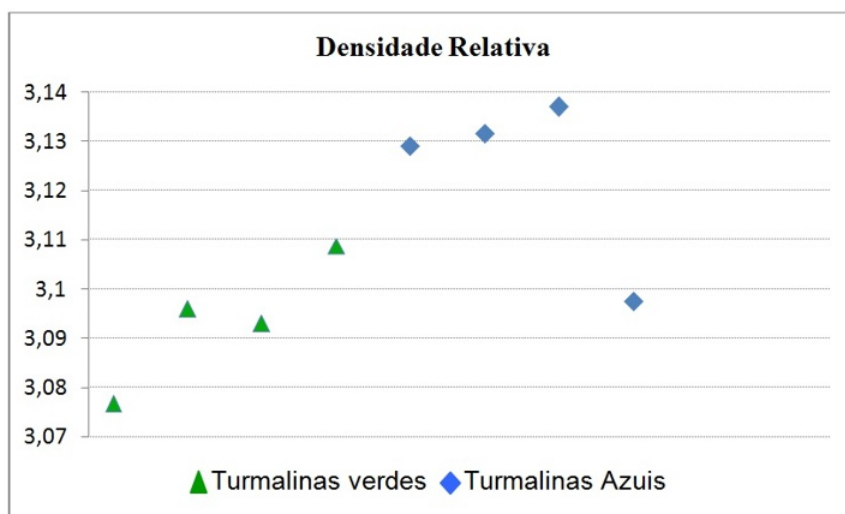


Figura 7: Correlação entre as densidades calculadas e as cores das amostras de turmalina estudadas.

3.2 Caracterização avançada

A **Espectroscopia Raman** foi utilizada com o intuito de confirmar que as turmalinas estudadas são de fato turmalinas, e servir como um fingerprint das amostras destas localidades geográficas. As figuras 8 e 9 são representativas dos resultados obtidos, onde os picos presentes até aproximadamente 1400 cm^{-1} indicam as vibrações das principais ligações químicas desse grupo de minerais, e os picos próximos a 3600 cm^{-1} indicam efeitos de fotoluminescência. As bandas largas presentes nos espectros, geralmente após os 1400 cm^{-1} , representam efeitos de ressonância e estão ligados aos princípios de funcionamento da técnica e não ao material analisado.

As turmalinas azuis e verdes de Banabuiú apresentam espectros similares em relação a posição e número de picos, e diferentes em relação a intensidade destes picos. Novamente, estas diferenças de intensidade podem ter

como causa a orientação das amostras durante as análises, e não necessariamente representam indícios de diferenças nas estruturas das turmalinas, ou podem, ainda, representar diferença nas proporções de determinados elementos presentes na estrutura das amostras.

Na região até 1400 cm^{-1} os picos são basicamente os mesmos, com intensidades absolutas e relativas distintas. Já nas proximidades de 3600 cm^{-1} , amostras de ambas localidades apresentam 3 picos bem marcados e uma elevação, porém a posição destes 3 picos é distinta. Os picos estão centrados aproximadamente em 3489 , 3556 e 3587 cm^{-1} e são indicativos da presença de grupos hidroxila 1 e 3 (OH1 e OH3). A leve diferença entre os picos para as amostras verdes e azuis pode ser considerada como indicativa de uma possível origem, mas para isso ser confirmado, dados devem ser gerados sobre outras turmalinas desta região e de outras regiões do Brasil.

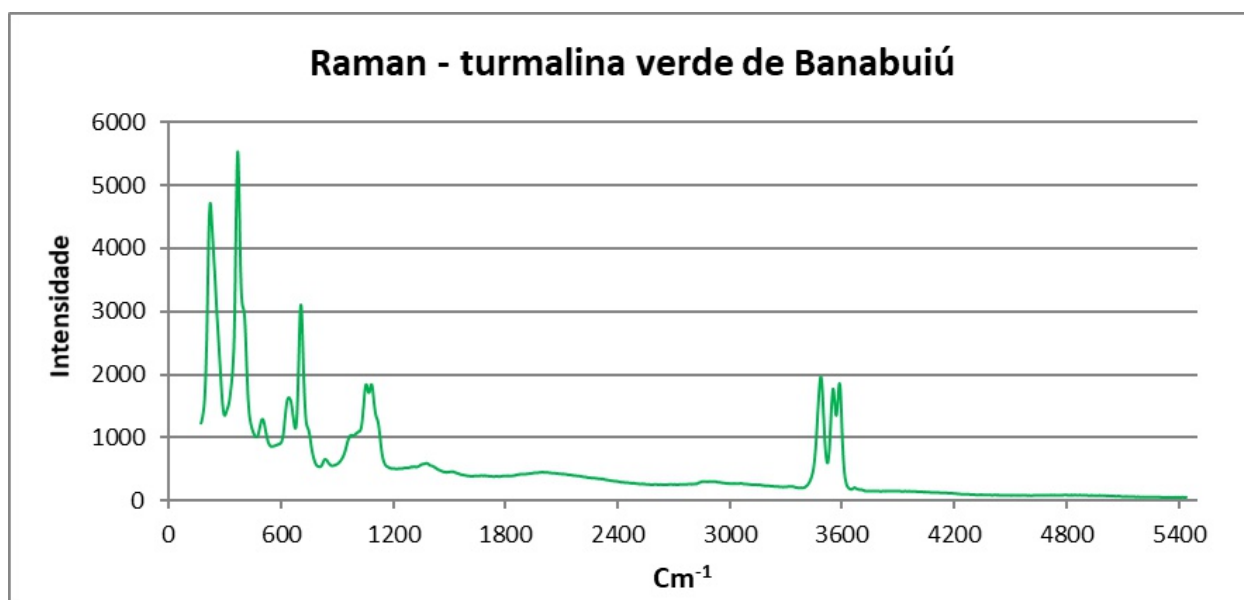


Figura 8: Espectro Raman representativo das turmalinas verdes de Banabuiú.

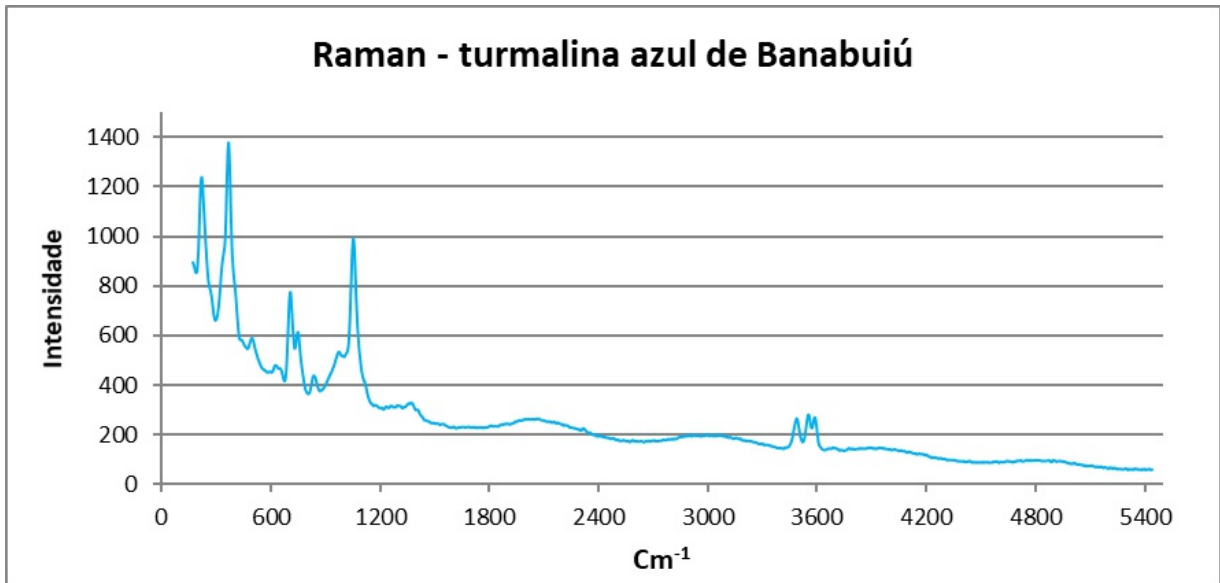


Figura 9: Espectro Raman representativo das turmalinas azuis de Banabuiú.

A **Espectroscopia na região do infravermelho** envolveu principalmente a caracterização de componentes fluidos presente nos materiais estudados. Nas amostras de turmalinas, as vibrações fundamentais envolvem os grupos hidroxilas, tetraedros de SiO_4 , octaedros de AlO_6 e grupos triangulares de BO_3 , e ocorrem na região entre 400 e 1500 cm^{-1} aproximadamente. As frequências mais

prováveis para os grupos hidroxilas e unidades tetraédricas foram bem definidas por (FARMER, 1974), que verificou a presença das seguintes vibrações infravermelho em silicatos: estiramentos de grupamentos OH situados na região 3400- 3700 cm^{-1} ; outras vibrações do grupamento OH também aparecem em torno de 700-400 cm^{-1} (Figuras 10 e 11).

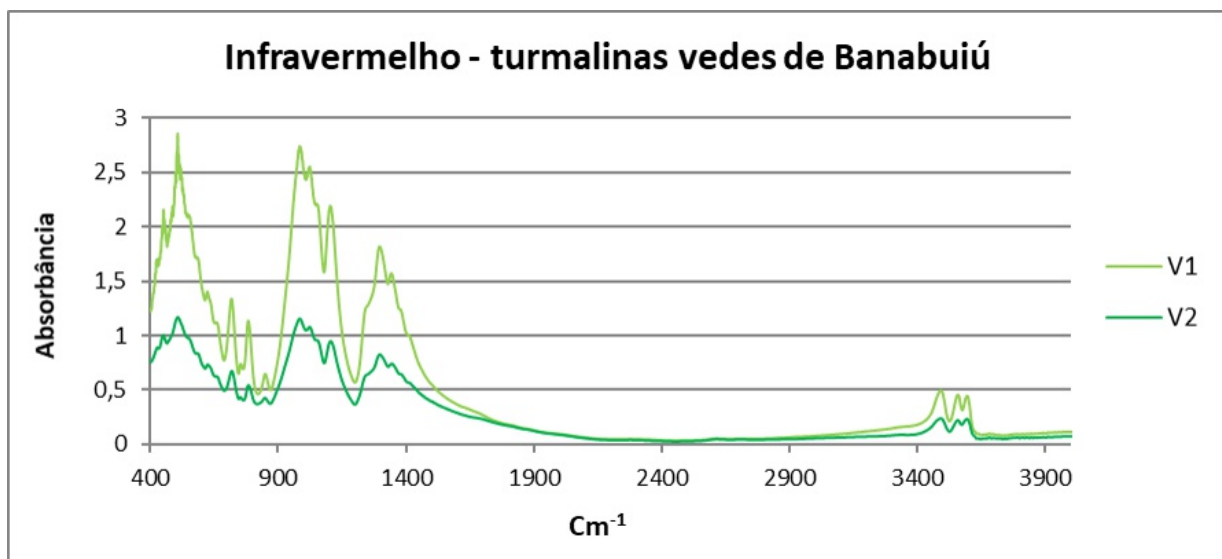


Figura 10: Espectros de absorção na região do infravermelho representativos das turmalinas verdes de Banabuiú.

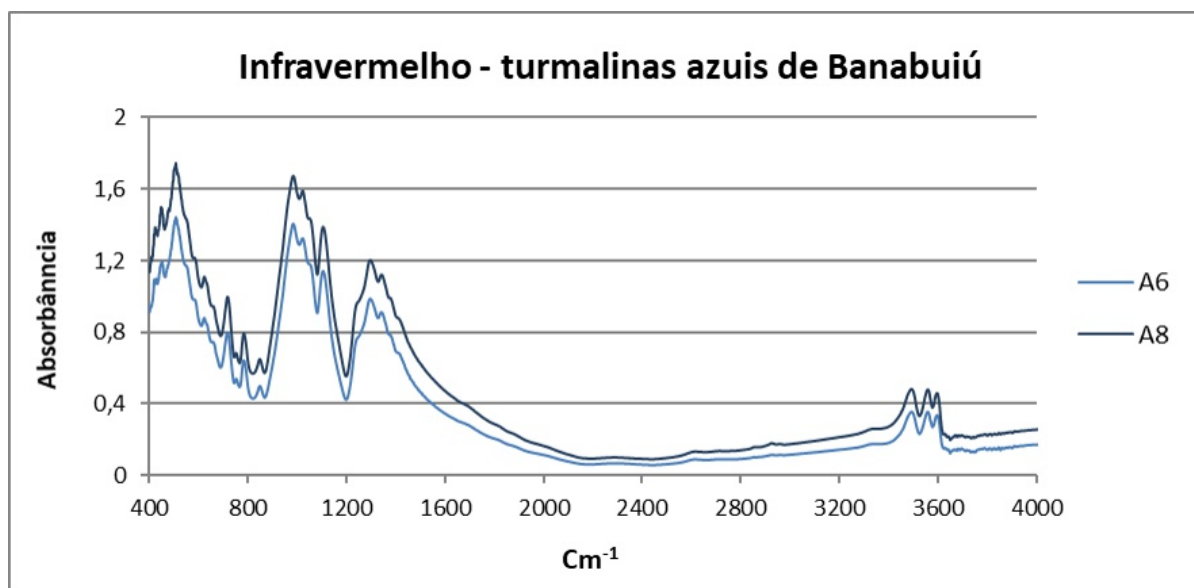


Figura 11: Espectros de absorção na região do infravermelho representativos das turmalinas azuis de Banabuiú.

As amostras de turmalina de Banabuiú foram analisadas através das pastilhas de KBr, e por estarem diluídas não estouraram os limites do equipamento. Os gráficos das figuras 10 e 11 são representativos das assinaturas das turmalinas de Banabuiú. Não foram observadas grandes diferenças entre os espectros coletados nas amostras azuis e verdes. Os picos 3493, 3560 e 3596 cm^{-1} ocorrem na região das vibrações das hidroxilas, e representam moléculas do tipo OH3 (ZHANG *et al.*, 2008).

A **Espectroscopia UV/Vis/NIR** buscou esclarecer as causas de cor das turmalinas estudadas. A cor nas turmalinas, de uma maneira geral, está relacionada à presença de elementos cromóforos como Fe, Mn, Ti e Cu em diferentes estados de valência, incorporados principalmente ao sítio estrutural Y, e efeitos de transferências de carga ente íons. Como não foram realizadas análises químicas, alguns picos podem apresentar mais de uma possível causa.

Nos espectros de absorção das turmalinas verdes de Banabuiú (Figura

12), as feições observadas foram: uma banda larga, centrada em aproximadamente 724 nm, relacionada ao íon Fe^{3+} ; elevação em 556, 443 e 414 nm, relativas à transferência de carga intervalência (IVCT) entre Fe^{2+} e Fe^{3+} (AHN *et al.*, 2013); elevação em 495 nm causada pelo íon Mn^{3+} ; elevação em 443 nm relativa à Fe^{3+} ou Mn^{3+} ; elevação em 414 nm pela presença de Mn^{2+} (MERKEL & BREEDING, SUMMER, 2009); intensas absorções devidas a LMCT até aproximadamente 380 nm. A cor final está indicada pelas janelas de transmissão entre 500-540 e 560-600 nm somadas e uma pequena contribuição da região próxima à 390 nm.

Por fim, o gráfico da Figura 13 mostra os espectros representativos das turmalinas azuis de Banabuiú. O íon Fe^{3+} é o responsável pela larga de absorção centrada em 724 nm. Uma pequena elevação em 558 nm é indicativa do efeito IVCT entre Fe^{2+} e Fe^{3+} . Em 494 nm uma elevação indica a presença de Mn^{3+} , e uma elevação em 440 nm a presença de Fe^{3+} ou Mn^{3+} . Os efeitos da LMCT acontecem abaixo de aproximadamente

315 nm. A cor resultante representa o somatório das pequenas transmissões que ocorrem nas proximidades e 600, 515, 476 e 396 nm.

A cor resultante nas amostras representa o somatório das pequenas transmissões que ocorrem nas proximidades de 600, 515, 476 e 396 nm.

Quando comparamos as causas de cor das turmalinas verdes de Condado e de Banabuiú, é possível observar que o efeito de IVCT está presente somente nas turmalinas de Banabuiú (verdes e

azuis), que a banda relacionada ao Fe^{3+} na região próxima a 700 nm encontra-se deslocada (715 nm nas amostras de Condado e 725 nm nas amostras de Banabuiú) e que ambas apresentam os elementos ferro e manganês como impurezas responsáveis pela cor.

Considerando as amostras de turmalinas estudadas, pode-se dizer que a causa de suas cores está relacionada à presença do elemento ferro, e as intensidades relativas de suas absorções.

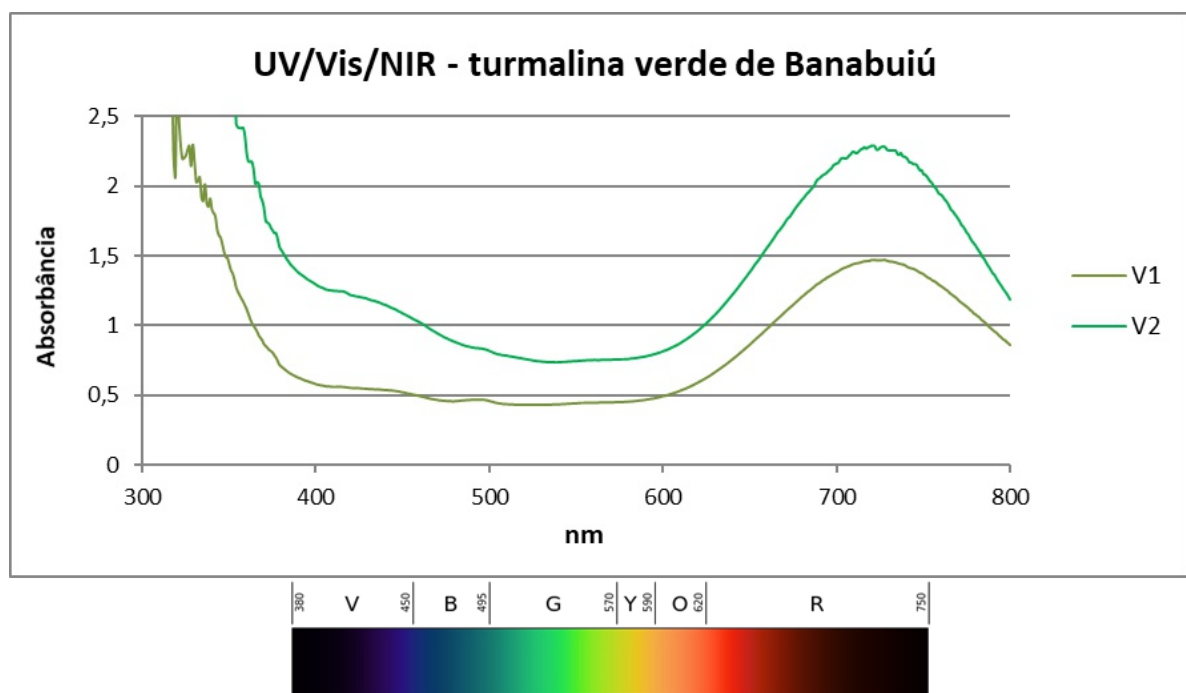


Figura 12: Espectros representativos das absorções na região UV/Vis/NIR das turmalinas verdes de Banabuiú. Abaixo uma carta das cores na região do visível para facilitar a compreensão da cor final.

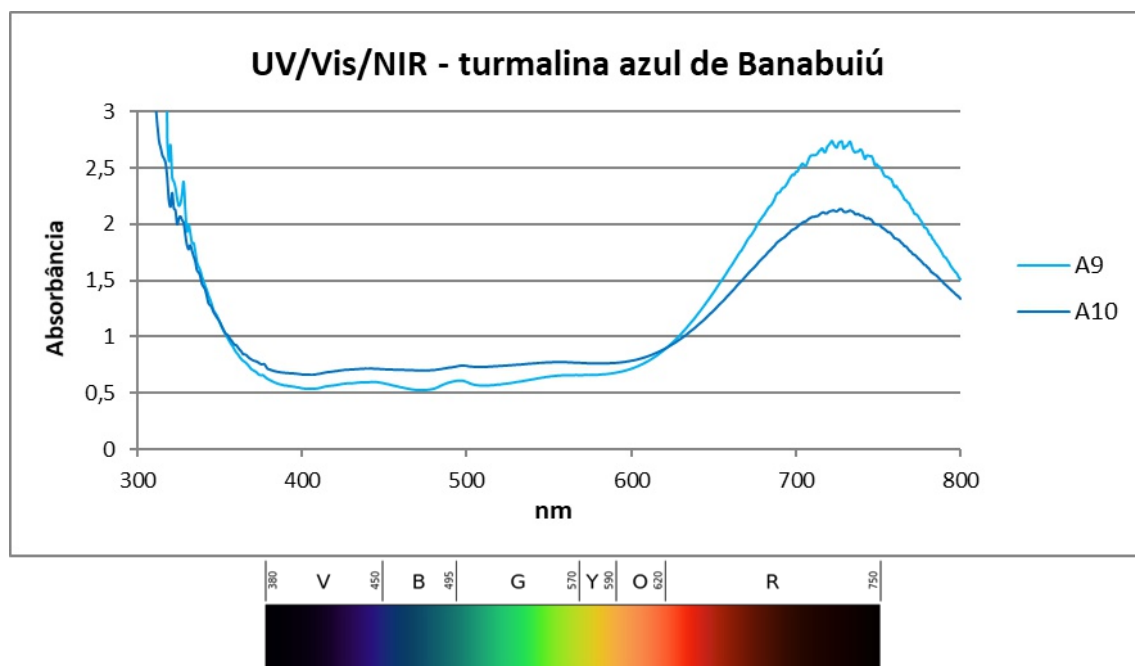


Figura 13: Espectros representativos das absorções na região UV/Vis/NIR das turmalinas azuis de Banabuiú. Abaixo uma carta das cores na região do visível para facilitar a compreensão da cor final.

4. CONCLUSÕES

Dentre as turmalinas de Banabuiú, as amostras de turmalina verde apresentaram densidade relativa variando de 3,076 a 3,108, enquanto as amostras de turmalina azul apresentaram densidade relativa variando de 3,097 a 3,137. Nota-se valores maiores de densidade relativa obtidos para as turmalinas azuis, que pode ser explicado por um maior teor dos metais Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn e Ti.

Os espectros Raman das turmalinas, além de confirmar a espécie mineral, se mostraram eficientes como “impressão digital” das localidades estudadas, levando em consideração o espaço amostral deste estudo. Na região dos efeitos de fotoluminescência todas as amostras de turmalina apresentaram 3 picos, sendo a posição distinta entre eles, a feição que permite a diferenciação entre as localidades. Nas turmalinas de Banabuiú, os picos encontram-se entre 3488-3489, 3553-3556 e 3587-3588 cm^{-1} .

As intensidades desses picos, nos espectros, representam as concentrações dos elementos ou grupos moleculares nas amostras analisadas.

Na espectroscopia na região do infravermelho das turmalinas de Banabuiú, tanto para as amostras azuis quanto para as amostras verdes, observaram-se bandas largas, de intensidade moderada a forte, bem definidas e centradas a aproximadamente 3494, 3560 e 3596 cm^{-1} , sendo todas correspondentes ao estiramento O-H do grupo OH_3 , que ocupa o vértice de compartimentos octaédricos e é coordenado por um cátion Y e dois cátions Z.

A espectroscopia na região do ultravioleta-visível-infravermelho (UV-Vis-NIR) proximal, identificou as causas de cor das turmalinas de Banabuiú, onde as mesmas estão relacionadas às absorções promovidas pelos íons Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} e Mn^{3+} , em diferentes

concentrações, somadas as contribuições dos efeitos de transferência de carga intervalência (IVCT) e transferência de carga entre o metal e o seu ligante (LMCT). A banda do Fe mostra-se mais acentuada nas amostras de turmalina azul do que nas amostras de turmalina verde, enquanto a banda do Mn mostra-se muito fraca em uma amostra de turmalina azul e ausente na turmalina verde.

Os resultados espectroscópicos nos permitem classificar as amostras de turmalina analisadas como pertencentes à série schorlita--Fe-elbaíta.

Apresentam qualidade gemológica, sendo límpidas e com pouca fratura, além de apresentar uma coloração marcante.

REFERÊNCIAS

- AHN, Y., SEO, J. & PARK, J., 2013. Electronic and vibrational spectra of tourmaline - The impact of electron beam irradiation and heat treatment. *Vibrational Spectroscopy*, Volume 65, pp. 165-175.
- ARTHAUD, M.H., 2007. Evolução Neoproterozóica do Grupo Ceará (Domínio Ceará Central, NE Brasil): da sedimentação à colisão continental Brasileira. s.l.:s.n.
- ARTHAUD, M.H., CABY, R., FUCHS, R.A., DANTAS, E.L., PARENTE, C.V., 2008. Geology of the northern Borborema Province, NE Brazil and its correlation with Nigeria, NW Africa. In: PANKHURST, R.J., TROUW, R.A., BRITO NEVES, B.B., WIT, M.J. (eds). *West Gondwana: pre-Cenozoic correlations across the South Atlantic region*. Geological Society, London, Special Publications 294, 49-67.
- BELLO, R. M., GANDINI, A. L., MARCIANO, V., FUJIKAWA, K., CARVALHO, F., SVISERO, D. (2000). Caracterização mineralógica e composição química das inclusões fluidas de berilo do Pegmatito Ipê, Município de Governador Valadares, Minas Gerais. *GEONOMOS*, p. 10.
- CARNEIRO, G.A., FUCHS, Y., ROSSANO, S., HORN, H., & LINARES, J. 2008. Study of the causes of colons in four selected crystals of tourmaline from the pegmatite of Matinha in Divino das Laranjeiras, MG. *Estudos Geológicos*, Volume 2, pp. 83-88.
- CAVALCANTI, D.E. (2017) Caracterização Cristaloquímica, Mineralógica e Gemológica do Berilo do Pegmatito Mendonça, Distrito de Berilândia, Quixeramobim - Ceará. Dissertação (Mestrado em Geologia. Universidade Federal do Ceará-UFC. 136p.
- CPRM Serviço Geológico do Brasil, 2014. Folha SB.24-X-C-I Banabuiú. Programa Geologia do Brasil. Carta Geológica, Escala 1:100.000.
- DEER, W., HOWIE, R. & ZUSSMAN, J., 1966. *An Introduction to the Rock-forming Minerals*. s.l.:Longman Group Limited.
- DONOSO, J. P. (2013) Espectroscopia Infravermelha: Moléculas. Universidade de São Paulo, Instituto de Física de São Carlos - IFSC. 40p.
- DURÁN, D. & EDGAR, R. (2012). Elaboración y caracterización de películas delgadas semiconductoras de sulfuros de cadmio, cobre y plomo por la técnica de baño químico, de utilidad en optoelectrónica. Universidad de Sonora. División de Ciencias Exactas y Naturales. Tesis 22658. 75p.
- EVANGELISTA, H. J. (2002). *Mineralogia-conceitos básicos*. Ouro Preto: UFOP. 1ª Edição, 62 pág. ISBN: 85-288-0033-4.
- FARMER, V. C., 1974. *The Infrared spectra of minerals*, s.l.: Mineralogical Society.
- GARCIA, M.G.M. 2007. FAPESP - projeto de pesquisa. Disponível em: <http://www>

- .bv.fapesp.br/pt/auxilios/22978/sequencias-supracrustais-do-dominio-ceara-centralprovincia-borborema-geotermobarometria-e-provenie/
- LAZZARELLI, H. N., 2002. Blue Chart - Gem Identification: Natural / Treated / Synthetic / Imitation. s.l.:s.n.
- LIMA, M.N., NETO, J. A. N., AGUADO, B. V., MATTOS, I. C., & NERI, T. F. O. 2016. Pegmatitos da Região de Banabuiú, Ceará. s.l.:s.n.
- MacDONALD, D. J. & HAWTHORNE, F. C., 1995. The Crystal Chemistry of Si-Al substitution in Tourmaline. The Canadian Mineralogist, Volume 33, pp. 849-858.
- MAKRESKI, P. & JOVANOVSKI, G., 2009. Minerals from Macedonia XXIII. Spectroscopic and structural characterization of schorl and beryl cyclosilicates. Spectrochimica Acta, Volume 73, pp. 460-467.
- MARQUES Jr, F., 1992. Geologia do Campo pegmatítico de Berilândia – CE, São Paulo: s.n.
- MERKEL, P. B. & BREEDING, C. M., SUMMER, 2009. Spectral differentiation between copper and iron colorants in gem tourmalines. Gems & Gemology.
- MOREIRA, M.A.M. SILVA, C., BARREIRA, J., FREITAS, M., GOMES, S., & CAVALCANTI, V. 2012. Estudo dos pegmatitos litiníferos da região de Solonópole - CE, Fortaleza: DNPM.
- POLLI, G.O., SABIONI, A., FERREIRA, A., DEREPPE, J., & ROESER, H. 2006. Comportamento físico-químico do berilo a altas temperaturas. Revista Brasileira de Geociências, Vol 36(4), pp. 593-602.
- PRASAD, P.S.R. & SARMA, D.S., 2005. Study of Structural Disorder in Natural Tourmalines by Infrared Spectroscopy. Gondwana Research, 2(8).
- SANTOS, E.J. NETO, A. S., SILVA, M. R., BEURLIN, H., CAVALCANTI, J. A., SILVA, M. G. , 2014. Metalogênese das porções norte e central da Povíncia Boborema. In: Metalogênese das Províncias Tectônicas Brasileiras. s.l.: CPRM, pp. 343-384.
- VIANA, R.R., EVANGELISTA, H.J., COSTA, G.M. & STEN, W.B., 2002. Characterization of beryl (aquamarine variety) from pegmatites of Minas Gerais, Brazil. Phys Chem Minerals, Volume 29, pp. 668-679.
- WATENPHUL, A., SCHLÜTER, J., BOSI, F., SKOGBY, H., MALCHEREK, T., & MIHAILOVA, B. (2016). Influence of the octahedral cationic-site occupancies on the framework vibrations of Li-free tourmalines, with implications for estimating temperature and oxygen fugacity in host rocks. American Mineralogist , 101 (11).
- ZHANG, A., WANG, R., LI, Y., HU, H., LU, X., JI, J. (2008). Tourmalines from Koptokay No.3 pegmatite, Altai, NW China: spectroscopic characterization and relationships with the pegmatite evolution. Eur. J. Mineral , 20, pp. 143-154.