

EUCLÁSIOS DA PROVÍNCIA PEGMATÍTICA DA BORBOREMA: TRATAMENTO TÉRMICO E IRRADIAÇÃO.

João Pedro Santana Bezerra¹; Sandra de Brito Barreto²

¹Estudante do Curso de Geologia – CTG – UFPE; E-mail: jpsbezerra@hotmail.com,

²Docente/pesquisador do Depto de Geologia – CTG – UFPE. E-mail: sandradebritobarreto@gmail.com

Sumário: Euclásio é um nesossilicato com a fórmula geral $\text{BeAlSiO}_4(\text{OH})$, se cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial P21/a. Os euclásios investigados foram coletados nos Pegmatitos Jacú e Mina do Santino, Equador (RN), e fazem parte da Província Pegmatítica Borborema. Trata-se de euclásios gemológicos, que se apresentam em cristais euédricos a subédricos, com clivagem perfeita e zonações de cor do azul ao incolor. Estudos espectroscópicos na região do infravermelho revelaram espectros similares quanto aos modos vibracionais entre amostras e entre jazidas. Há diferenças nas intensidades das bandas de absorção, sendo estas mais intensas no euclásio procedente do Pegmatito Jacú. A espectroscopia de UV-Vis, para amostras naturais mostraram bandas de absorção no UV-próximo, atribuídas possivelmente a centros de oxigênio buraco para todas as amostras. As amostras azuis do pegmatito Jacú mostram absorção através das bandas 908nm – 915nm e 1032nm – 1045nm, relacionadas a mecanismo de transferências de carga do cromóforo Fe, e na Mina do Santino a banda de absorção 658nm é também atribuída ao ferro. Os espectros UV-Vis das amostras tratadas termicamente ou por irradiação, não sofrem modificações significantes. Mostram apenas intensificações de absorvâncias da banda no UV-próximo atribuída a possível presença de centros oxigênio buraco, que são ativados nestas condições.

Palavras-chave: euclásio; tratamento térmico; radiação gama

INTRODUÇÃO

Há na Província Pegmatítica da Borborema ocorrências de euclásios gemológicos que chamam a atenção pela perfeição de seus cristais, qualidade gemológica e pela variação de coloração de branco amarelada a incolor com partes dos cristais de um azul celeste. Estes cristais de euclásios ocorrem em pegmatitos tradicionalmente explorados por garimpeiros e/ou pequenas empresas de mineração voltadas para lavra de caulim, micas, feldspatos e quartzo. Nesta pesquisa foram selecionados euclásios procedentes de dois pegmatitos, Pegmatito Jacú e Pegmatito Alto do Giz, os quais se situam na região nordeste do Brasil, município de Equador, Rio Grande do Norte.

Euclásios são nesossilicatos com fórmula geral $\text{BeAlSiO}_4(\text{OH})$ que se cristalizam no sistema monoclinico, grupo espacial P21/a. Pesquisas detalhadas sobre estas ocorrências de euclásio no nordeste do Brasil ainda não foram realizadas, e este estudo vem possibilitar a caracterização efetiva do euclásio procedente desta região. Estudos sobre os fatores condicionantes das cores foram abordados para diversos minerais gemológicos e estão apresentados em diversos trabalhos, os quais demonstram que as concentrações de elementos menores e/ou, secundariamente, elementos maiores, imperfeições estruturais - centros de cores-, transferências de cargas, interações iônicas, e provavelmente, combinações entre estes fatores são responsáveis por estas colorações. Inicialmente, os fatores químicos foram sugeridos como condicionantes de cor, porém os estudos de espectroscopia de absorção adicionaram aspectos relacionados a interações entre os cátions existentes nas estruturas dos minerais, consequentes dos arranjos espaciais e campos cristalinos gerados, os quais também condicionam a geração destas cores. Sabe-se que

tradicionalmente, se levarmos em conta apenas o fator composicional isoladamente, alguns elementos atuam como cromóforos, tais como Fe, Mn, Cr, Cu, Ti, V e Li. Os espectros de absorção óptica no ultravioleta, visível e infravermelho de euclásios de diferentes cores, possibilitam a identificação dos elementos responsáveis pelas absorções características destes materiais, como também o estudo dos mecanismos de transferências de cargas e interações iônicas que, via de regra, são responsáveis pelas bandas de absorção presentes nestes espectros. As pesquisas de tratamento de euclásios utilizando-se a incidência de radiação, mais comumente, radiação gama, e/ou o tratamento térmico, auxiliam no desenvolvimento das hipóteses relativas aos fatores que regem as cores e suas mudanças, sejam elas de tonalidade e/ou saturação. Salienta-se que a complexidade da estrutura deste mineral introduz, inevitavelmente, um elemento especulativo na interpretação dos espectros de absorção no ultravioleta, visível e infravermelho.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras selecionadas para a pesquisa foram registradas utilizando uma câmera digital Sony DSC-H9 para futuros reconhecimentos e publicações. Seguiu-se à preparação das amostras com a confecção de seções bipolidas de cristais de euclásio, cortados, quando possível, segundo a face cristalina (010). O polimento óptico foi obtido em disco rotativo recoberto por feltro utilizando-se pasta diamantada. Para o estudo microscópico utilizou-se um microscópio petrográfico Olympus BX-51 acoplado a um sistema de captura digital de imagens – câmera DP26 e software OLYMPUS Stream (Vers. 1.7). Toda esta etapa de preparação de amostras e registros digitais foi desenvolvida no Laboratório de Gemologia – LabGem do Departamento de Geologia. Foram obtidos espectros de absorção na faixa do infravermelho (IV), usando-se o espectrômetro Spectrum 400 – Perkin Elmer, segundo os parâmetros: varredura 8000 a 650 cm^{-1} , 128 scans, resolução de 4 cm^{-1} . Os espectros de absorvância foram todos divididos pela espessura de cada amostra, que variou no intervalo de 0,10 a 0,16 cm.

O estudo espectroscópico de absorção UV-Vis foi realizado nas amostras submetidas aos tratamentos térmico e por radiação, utilizando-se equipamento Perkin Elmer com os parâmetros: Janela \varnothing : 3mm, scans: 120 nm/min, slit 4mm; e realizado nas amostras de Jacú: J2B, J5C, J6B e Santino: S2C, S1C, S5B. O tratamento térmico foi realizado em mufla Linn High Therm 800P segundo o protocolo com temperaturas de 200°C, 400°C e 600°C, taxa de aquecimento de 6°C/min, tempo na temperatura atingida de 2 horas seguida de resfriamento natural dentro da mufla. O tratamento por radiação gama foi realizado no Gamalab com a fonte de ^{60}Co , com fluxo de 15kGy/h, e uma dose total variando de 10 a 500 kGy nas amostras J5C e J6B.

RESULTADOS

As análises de espectroscopia UV-Vis foram realizadas em seis amostras dos pegmatitos Jacú e Mina do Santino, sendo elas S1C, S2C, S5B, J2B, J5C e J6B. As bandas de absorção presentes foram identificadas com base nas referências bibliográficas. Os resultados apresentados são em amostras em estado natural: S1C (195 nm, 245 nm), S2C (194 nm, 244 nm), S5B (224 nm, 658 nm), J2B (229 nm, 915 nm, 1037 nm), J5C (196 nm, 242 nm) e J6B (232 nm/1045 nm). As amostras submetidas ao tratamento térmico evidenciaram o comportamento de mudanças de cor e bandas presentes nos seus espectros UV-Vis segundo os dados apresentados na tabela 1.

A observação da resposta das amostras de euclásio tratadas termicamente, levou a tomadas de decisão para a aplicação da irradiação, com as amostras irradiadas segundo o protocolo presente na metodologia em amostras naturais (não tratadas termicamente) e a amostra J6B



anteriormente tratada a 600°C. A tabela 2 reúne as observações feitas a partir dos espectros UV-Vis obtidos após cada irradiação e suas cores.

Tratamento térmico						
Amostra	Banda (nm)	Cor	Banda (nm)	Cor	Banda (nm)	Cor
J2B	229 - 915-1032	Azul		Azul	230 - 1040	Azul
S1C	195 - 245	Incolor	Saturação	Incolor	206 - 241	Cinza
S2C	194 - 244	Incolor	210 - 237	Incolor	Saturação	Incolor
S5B	225 - 658	Azul	Saturação	Saturação	Saturação	Azul

Tabela 1: Identificação das bandas de absorção.

a) Irradiação							
Am.	Cond.	Sem dose	1 kGy	10 kGy	50 kGy	250 kGy	500 kGy
J5C	Natural	201/242	232	190/246	Saturação	190 /248	Saturação
J6BB	600°C	219	234/1042	236/1053	Saturação	Saturação	224/1059
J6BC	600°C	225/915/ 1061	203	232	Saturação	Saturação	237
b) Observação Macroscópica							
Am.	Cond.	Sem dose	1 kGy	10 kGy	50 kGy	250 kGy	500 kGy
J5C	Natural	Incolor	Incolor	Amarela	Mantem	Mantem	Mantem
J6BB	600°C	Azul	Azul	Azul	Azul	Azul	Azul
J6BC	600°C	Incolor	Incolor	Amarela	Mantem	Mantem	Mantem

Tabela 2: Identificação das bandas de absorção para cada etapa de irradiação (a) e mudança de cor (b).

DISCUSSÃO

Segundo Mattson e Rossman (1987) existem três bandas de absorção características no espectro de absorção óptica do euclásio –670nm, 860nm e 1250nm–, sendo a primeira banda atribuída a transferências de cargas $Fe^{+2} - Fe^{+3}$ e as duas últimas a transições de campo cristalino do Fe^{2+} . Granzini e Guidi (1980) citam bandas de absorção na região do azul a 468nm e na do vermelho a 705nm como típicas do euclásio. Guedes *et al.* (2006) relacionam o conteúdo mais elevado de ferro nos euclásios de cor azul comparado com os incolores e baseando-se em Mattson e Rossman (1987) em resultados de EPR (ressonância paramagnética nuclear), que evidenciaram o espectro do Fe^{3+} para os euclásios azuis e incolores sem detecção da presença do Fe^{2+} a partir dos espectros de EPR, mesmo medidos a temperaturas muito baixas. Kambrock *et al.* (2008) apresentam resultados de espectroscopia UV-Vis em amostras de euclásio verdes e incolores, analisadas a temperatura ambiente. No euclásio de cor verde foram identificadas duas bandas largas centradas a 582nm e 410-411nm e uma banda estreita menos intensa a 685nm. Estas bandas foram interpretadas como relacionadas à presença de Cr^{3+} . As bandas largas atribuídas às transições do estado fundamental 4A_2 para o estado excitado 4T_2 e 4T_1 . E a banda estreita a transição para o estado excitado 2E do Cr^{3+} .

Os espectros de absorção das amostras naturais de cor azul das ocorrências estudadas mostram bandas relacionadas ao mecanismo de geração de cor atribuído ao elemento cromóforo Fe, para o pegmatito Jacú, através das bandas 908 nm – 915 nm e 1032 nm – 1045 nm e para o pegmatito Mina do Santino a banda 658 nm. Os espectros das amostras incolores não apresentam bandas de absorção no visível.

Observa-se em todos os espectros das amostras naturais estudadas uma banda larga no UV-próximo atribuídas segundo Krambrock *et al.* (2009), atribuídas a centros de oxigênio buraco. O protocolo de tratamento térmico, para as amostras de Jacú e Mina do Santino, não se mostrou eficiente quanto à obtenção de novas mudanças de cores ou na

intensificação da tonalidade azul. O tratamento por irradiação gama de amostras incolores, mostrou uma sutil mudança de cor nas amostras do incolor para o levemente amarelado, a qual se deu a partir da dose de 10 kGy, mantendo-se com doses maiores de até 500 kGy. A amostra de cor azul não apresentou mudança de cor para nenhuma das doses adotadas.

Os espectros do infravermelho nas amostras azul e incolor de mesma ocorrência e entre jazidas são aparentemente idênticos. As diferenças ocorrem para os euclásios do Pegmatito Jacú, que apresentam uma maior intensidade nas bandas de absorção, principalmente nas regiões de $3680-3400\text{ cm}^{-1}$ e $4440-4730\text{ cm}^{-1}$.

Moenke (1974) mostra algumas analogias com a silimanita, entretanto, apresentam-se com duas cadeias de alternância entre o tetraedro de Be e o tetraedro de Si ligados pelos octaedros de AlO_6 . No euclásio o grupo das hidroxilas está presente e estão divididos entre o Al e Be. Segundo Yegorov (1967) em Graziani e Guide (1980), as bandas de absorção dos espectros de euclásio nos intervalos entre $500-830\text{ cm}^{-1}$, $830-1060\text{ cm}^{-1}$, 1070 cm^{-1} e 3585 cm^{-1} , representam assinaturas de oscilação entre os tetraedros de BeO_4 , tetraedro de SiO_4 , sobreposição do BeO_4 e SiO_4 bandas de tetraedros e oscilações dos grupos de OH, respectivamente. Hofmeister *et al.* (1987) e Moenke (1974) identificam bandas em dois intervalos na região do infravermelho médio $500\text{ cm}^{-1}-1600\text{ cm}^{-1}$ e $3100\text{ cm}^{-1}-3700\text{ cm}^{-1}$, a maior parte das bandas relacionadas com os modos vibracionais do Si, Be, Al e OH. Não foi possível identificar bandas na faixa de $400\text{ cm}^{-1} - 1200\text{ cm}^{-1}$ por causa da saturação do sinal de absorvância nos espectros adquiridos.

CONCLUSÕES

Os euclásios estudados apresentam-se em cristais de euédricos a subédricos com zonações de cor incolor e azul, às vezes marcadas por planos paralelos à clivagem (010) apresentam inclusões sólidas de óxidos e/ou hidróxidos aciculares. A espectroscopia de absorção revela para os euclásios de coloração azul mecanismos relacionados à presença de ferro participando de transferência de cargas $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$. Nos euclásios incolores não se observou absorção na faixa do visível que revelasse alguma relação com elementos cromóforos. Os tratamentos térmicos e de irradiação gama não se mostraram eficientes como meios de gerar novas cores nos euclásios das duas ocorrências estudadas que levassem a agregar valor no mercado de gemas, por outro lado, indicam a indução do centro oxigênio buraco evidenciado pela intensificação da banda do UV-próximo (190 nm – 245 nm).

AGRADECIMENTOS

Agradecimento à Propesq, ao CNPq, ao Prof. Dr. Pedro Luiz Guzzo do Laboratório de Tecnologia Mineral – Depart. Engenharia de Minas -, a Profa. Dra. Helen Khoury do Laboratório de Metrologia das Radiações Ionizantes – Departamento de Engenharia Nuclear.

REFERÊNCIAS

- Barreto, S. de B *et al.* 2012. Preliminary study of euclase from RN, Brazil. *Acta Mineralogical-petrographica. Abstracts Szaged*, Vol. 7. University of Miskolc, Hungary.
- Dias, L.N.; Pinheiro, M.V.B. & Krambock, K. 2009 Radiation-induced defects in euclase: formation of O^- hole and Ti^{3+} electron centers. *Phys. and Chemist. of Minerals*, 36:519-525.
- Granziani, G and Guidi, G 1980 Euclase from Santa do Encoberto. *American Mineralogist*, Volume 65, pages 183-187.
- Krambrock, Klaus, Dias, Lorena N., Pinheiro, Maurício V. B. 2009 Radiation-induced defects in euclase: formation of O^- hole and Ti^{3+} electron centers. *Phys. and Chem. Of Minerals*, 36: 519-525.



**XXIII CONIC
VII CONITI
IV ENIC**

Krambrock, Klaus, Guedes, K.J., Pinheiro, M.V.B. (2008) Chromium and vanadium impurities in natural Green euclase and their relation of color. *Phys. and Chem. of Minerals*, 35: 409-415.