



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB**

**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA**

**CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E ESTUDO DE CAUSAS DE  
COR DE TURMALINAS DO CAMPO PEGMATÍTICO MATA AZUL, GO e TO**

Simone Ferreira da Silva

Dissertação de Mestrado

Dissertação N°: 400

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Mineralogia e Petrologia

Orientadora: Márcia Abrahão Moura

Brasília - DF

29 de setembro de 2017



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UNB**

**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS – IGD**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA**

**CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E ESTUDO DE CAUSAS DE  
COR DE TURMALINAS DO CAMPO PEGMATÍTICO MATA AZUL, GO e TO**

Simone Ferreira da Silva

Dissertação de Mestrado

Dissertação N°: 400

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Mineralogia e Petrologia

**Banca examinadora:**

Profª. Dra. Márcia Abrahão Moura (Orientadora)

Prof. Dr. Nilson Francisquini Botelho (Membro Interno)

Profª. Dra. Sandra de Brito Barreto. (Membro Externo)

Dedico esse trabalho aos meus pais Jair  
(*in memoriam*) e Elediane

Não há problema que não possa ser solucionado com a paciência.”

(Chico Xavier)

## AGRADECIMENTOS

À Universidade de Brasília (UnB), ao Programa de Pós-Graduação em Geologia e todos seus professores (PPGG) pela oportunidade e ensinamentos;

À FAP-DF pela concessão da bolsa de estudos durante parte do período de realização da pesquisa;

À minha orientadora por confiar em mim e me incentivar a fazer o mesmo. Sua postura e exemplo foram essenciais para que eu conseguisse desenvolver este trabalho assim como para o meu crescimento durante o mestrado;

Ao Geraldo Ferreira (*in memoriam*), a quem pertenceram as amostras de turmalina desse estudo;

Aos Professores Nilson (geologia UnB), Coaquira (Física UnB), Fantini (Física UFMG), Klaus (Física UFMG) e José (CDTN), pelos ensinamentos valiosos e pela disponibilidade de seus laboratórios e aos técnicos laboratoriais ou estudantes solícitos Isabela, Hermano, Marco e Rafael, por toda a ajuda;

Às meninas da república de Brasília e agregados pelo acolhimento, companheirismo e amizade que fizeram o meu tempo em Brasília ser mais que especial;

Aos amigos dedicados que se dispuseram a ler alguma parte do trabalho e a fazer sugestões proveitosas: Alice, Edgar, Hudson, Gava, Lucas P., Naíla e Viviane;

Aos colegas da pos-graduação da UnB: Isabela, Mariana, Felipe, Claudia, Fifith, Ítalo, Lorena, Betão, Mara, Daniel, Fernanda, Ana, Carol, Eduardo, Alan, Marco, Bruno, Alanna, Hammel, Nicolás e a todos os amigos de Brasília, Paracatu, Ouro Preto e Sete Lagoas, em especial à Thais, Natalia, Jhe, Tati, Syl, Cahio, Jessica, Dani, Zé e Henrique pelo incentivo e companheirismo e à Bruna, Mark e Fernando pela companhia divertida nas idas à Brasília na fase inicial do mestrado;

A toda minha família que sempre torceu por mim e cuja união amenizou as provações deste período. Aos primos Caque, Raiane, Waldiscley, Camila e Gava e aos avós Conceição e Zé por me receberem em idas à Brasília e passagens por João Pinheiro da melhor maneira possível;

Em especial aos meus irmãos e cunhados por estarem sempre lá por mim, à minha mãe, maior amiga e companheira que existe, e ao meu pai, Jair (*in memoriam*),

quem nunca mediu nenhum esforço para me ajudar em meus planos e partiu há alguns meses deixando uma saudade imensa e um grande exemplo de persistência, retidão de caráter e bom coração.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1	Objetivos .....	2
1.2	Metodologia .....	2
1.3	Contexto Geológico .....	5
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>7</b>
2.1	Supergrupo Turmalina .....	7
2.2	Técnicas Analíticas .....	10
2.2.1	Microsonda Eletrônica.....	10
2.2.2	Espectroscopia Mössbauer .....	11
2.2.3	Espectroscopia de absorção na faixa do ultravioleta visível.....	12
2.2.4	Ressonância Paramagnética Eletrônica.....	13
<b>3</b>	<b>ORIGINAL PAPER.....</b>	<b>15</b>
3.1	Introduction.....	18
3.2	Geological setting .....	19
3.3	Material and methods.....	20
3.3.1	Samples .....	20
3.3.2	Electron Microprobe Analizes (EMPA).....	20
3.3.3	Mössbauer spectroscopy (MS).....	21
3.3.4	Optical Spectroscopy (UV-VIS) .....	21
3.4	Results and discussion .....	21
3.4.1	Transmitted light Microscopy and Electron Microprobe .....	21
3.4.2	Mössbauer spectroscopy .....	25
3.4.3	Optical spectroscopy (UV-VIS).....	28
3.5	Conclusions.....	32
3.6	References.....	34
<b>4</b>	<b>CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>39</b>
<b>5</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>45</b>
<b>6</b>	<b>ANEXOS .....</b>	<b>51</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1- Amostras representativas dos grupos estudados: A- fragmento de turmalina verde claro (MA0), B- turmalina verde escuro (MA1G), C- turmalina rosa (MA8), D- fragmento de turmalina preta (MA5) e E- turmalina azul escuro (MA5G). .....	3
Figura 1-2- Mapa Geológico do Campo Pegmatítico Mata Azul Tocantins e Goiás, com pontos estudados por Queiroz 2016- 1: Levantina quarry, 2: Córrego das Pedras, 3: Jóia da Mata, 4: “4”, 5: “5”, 6: “6”, 7: São Júlio, 8: Pichorra, 9: Fazenda Mesquita, 10: Berilão, 11 .....	6
Figura 2-1- Modelo da estrutura cristalina da turmalina projetada em [001] (modificado de Barton 1969). Tetraedros vermelhos, anel hexagonal de SiO <sub>4</sub> . Triângulos amarelos, BO <sub>3</sub> . Octaedro verde, sítio Z. Octaedro azul, sítio Y. Pontos negros, silício. Círculo branco, oxigênio (Retirado de Castaneda 2002). .....	8
Figure 3-1- a-Ternary system for the primary tourmaline groups based on the dominant occupancy of the X site(Henry et al. 2011). b- Ternary dravite-schorl-elbaite subsystem (Henry et al. 2011). c- Ternary fuor dravite-fluor schorl-fluor elbaite subsystem (Henry et a .....	22
Figure 3-2-a-Mössbauer spectrum from powder light green tourmalines.b- Mössbauer spectrum from powder dark green tourmalines.c-Mössbauer spectrum from powder blue tourmalines.d-Mössbauer spectrum from powder black tourmalines .....	26
Figure 3-3- Optical spectra from powder light green, dark green, blue, black and pink tourmalines.....	28
Figure 3-4- Optical spectra from powder light green and dark green tourmalines. ....	29
Figure 3-5- Optical spectra from powder blue and black tourmalines.....	29
Figure 3-6- Optical spectra from powder pink tourmalines .....	30
Figura 4-1- Espectro de absorção das plaquetas de turmalina azul.....	40
Figura 4-2- Espectro de absorção da lâmina delgada de turmalina preta.....	40
Figura 4-3- Espectro de absorção das plaquetas de turmalina rosa.....	41
Figura 4-4 - Espectro de absorção das plaquetas de turmalina verde escura. ....	41
Figura 6-1- Resumo expandido do trabalho apresentado no simpósio internacional “Tourmaline 2017” sediado na República Tcheca.....	51
Figura 6-2- Espectro Mössbauer ajustado da amostra MA0 (512 canais).....	58
Figura 6-3- Espectro Mössbauer ajustado da amostra MA1G (512 canais).....	58
Figura 6-4- Espectro Mössbauer ajustado da amostra MA5G (512 canais).....	59
Figura 6-5- Mössbauer ajustado da amostra MA5 (512 canais).....	59
Figura 6-6- Espectros EPR das amostras MA0, MA1G, MA5G, MA5 e MA8.....	60



## LISTA DE TABELAS

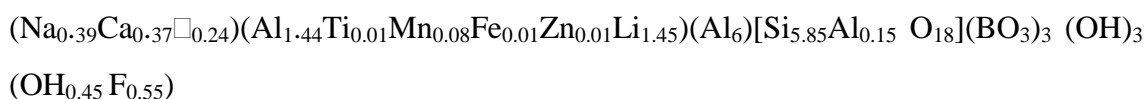
Tabela 2-1 Espécies de turmalina aprovadas pelo IMA (International Mineralogical Association).....	8
Table 3-1- Transition metal contents in the pink, light green, dark green, blue and black tourmalines .....	24
Table 3-2- Room-temperature <sup>57</sup> Fe Mössbauer parameters of the four analysed tourmaline samples.....	27
Table 3-3- Interpretation of optical spectroscopy results combined with Mössbauer spectroscopy, and main transition metal contents.....	31
Tabela 6-1- Análises químicas da turmalina verde clara (MA0).....	53
Tabela 6-2- Análises químicas da turmalina verde escura (MA1G) .....	54
Tabela 6-3- Análises químicas da turmalina azul (MA5G).....	55
Tabela 6-4- Análises químicas da turmalina preta MA5 .....	56
Tabela 6-5-Análises químicas da turmalina rosa (MA8).....	57

## RESUMO

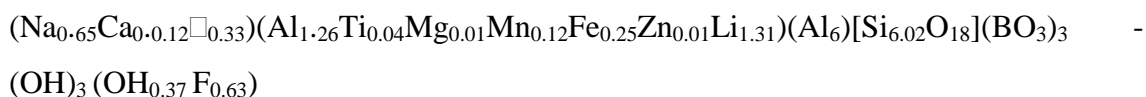
O presente trabalho compreendeu uma comparação entre turmalinas das variedades rosa, verde claro, verde escuro, azul e preta do Campo Pegmatítico Mata Azul (TO e GO). As diferenças foram avaliadas por meio das técnicas analíticas: microsonda eletrônica, espectroscopia mössbauer e espectroscopia ótica na faixa do ultravioleta-visível (UV-VIS).

Os dados de Microsonda Eletrônica mostraram baixas concentrações de  $V_2O_3$  (0 – 0.05 wt.%) e  $Cr_2O_3$  (0 – 0.08 wt.%). A amostra rosa foi a única com maior concentração de MnO (0.11-0.59 wt.%) do que FeO (0- 0.05 wt.%). FeO se relacionou à intensidade de matizes aumentando na seguinte ordem: verde claro (1.67-1.91wt% em peso de óxido), verde escuro (3.78-6.02 wt.%), azul (7.94 - 8.73 wt.%) e preto (13.85-14.23 wt.%). As amostras verde claro, verde escuro e azul foram classificadas como flúor-elbaita, as análises da amostra rosa variaram entre flúor-elbaíta, elbaíta e flúor-liddicoatita e as análises da amostra preta variaram entre shorlita e foitita. Suas fórmulas estruturais representativas são:

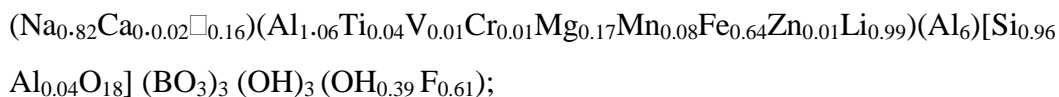
Fluor-elbaita rosa:



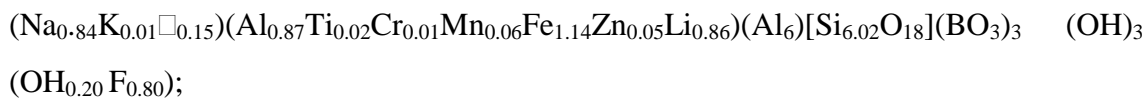
Fluor-elbaita verde clara:



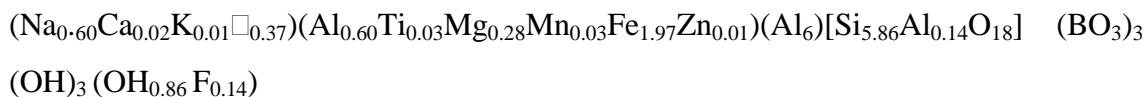
Fluor-elbaita verde escura:



Fluor elbaita azul:



Schorlita preta:



Os espectros Mössbauer foram ajustados com três dubletos para as amostras verdes e azul e com quatro dubletos para a preta. Identificou-se em todas as amostras Fe divalente em sítios Y com pelo menos duas diferentes vizinhanças correspondentes aos dubletos Y1 e Y2 de desvio isomérico ( $\delta$ ) na faixa de 1-1.15 e desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ) variando entre 2.38-2.47 para Y1 e entre 2.13-2.34 para Y2. O terceiro dubleto encontrado no ajuste de todas as amostras apresentava menor desdobramento quadrupolar ( $\Delta \sim 1.60$ ) e pode ser interpretado de acordo com a literatura como  $\text{Fe}^{2+}$  em um terceiro sítio Y (Y3) ou  $\text{Fe}^{2+}$  em sítio Z. Considerando que este dubleto foi ajustado com áreas similares nas variedades verdes e na variedade azul, o mesmo não parece influenciar a diferença de cores entre essas amostras. O quarto dubleto ( $\delta = 0.78$ ,  $\Delta = 1.22$ ) ocorreu somente no ajuste do espectro da turmalina preta, e foi atribuído transferência de carga intervalente  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$ .

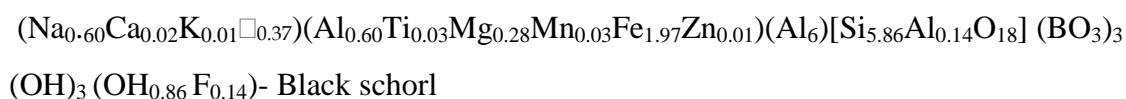
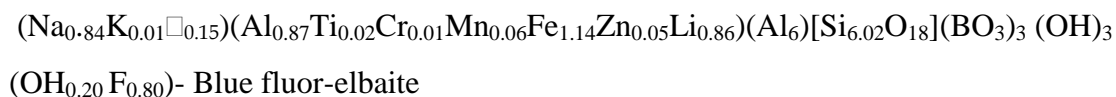
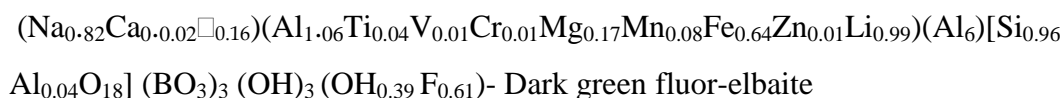
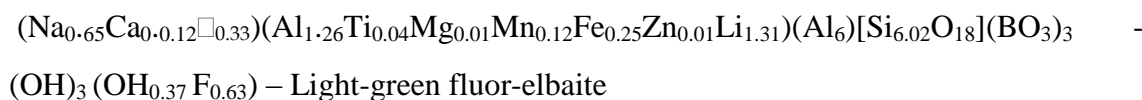
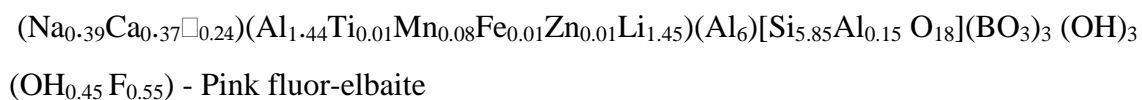
Concluiu-se que, nas amostras estudadas: as cores verde claro, verde escuro, azul e preta se relacionam ao teor de FeO, com teores crescentes nessa mesma ordem; a cor verde escura é formada devido às bandas de absorção  $\sim 430$  nm (transferência de carga entre  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Ti}^{4+}$ ), e  $\sim 730$  nm (transições em orbitais d-d do íon  $\text{Fe}^{2+}$ ); a cor verde clara apresenta menor absorção na região do visível comparada à verde escura e uma banda adicional à 320 nm (transferência de carga entre  $\text{Mn}^{2+}$ - $\text{Ti}^{4+}$ ); a cor azul é diferenciada das cores verdes por maior absorção na região 730 nm, e maior teor de FeO, assim como menor absorção em 430 nm e menor teor de  $\text{TiO}_2$ ; a cor preta é formada pela alta absorção em toda região do visível causada por transferência de carga entre  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$  (800 nm) transições em orbitais d-d do íon  $\text{Fe}^{2+}$  (730nm), transferência de carga entre  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Ti}^{4+}$  (430nm) transições em orbitais d-d de íons  $\text{Mn}^{2+}$  ou  $\text{Mn}^{3+}$  (550nm); e que a cor rosa está ligada ao metal de transição manganês; no entanto, não foi possível concluir o estado de oxidação deste metal, considera-se ainda a possibilidade de existência interação de transferência de carga entre íons  $\text{Mn}^{2+}$ - $\text{Mn}^{3+}$ .

A presente pesquisa contribuiu com o aprimoramento do banco de dados químicos e espectroscópicos de turmalinas da literatura. Este foi o primeiro trabalho mineralógico detalhado sobre turmalinas na região central do Brasil. Os resultados apresentados poderão ser utilizados para auxiliar futuros estudos de técnicas de melhoramento de cor das turmalinas provenientes do campo pegmatítico Mata Azul, que visem proporcionar condições para a produção de gemas comercialmente mais atraentes.

Palavras-chave:, fluor-elbaita, Microsonda eletrônica, Mössbauer, schorlita  
UV-VIS.

## A B S T R A C T

This study characterizes natural pink, light green, dark green, blue and black tourmalines from granitic pegmatites of the Mata Azul Pegmatitic Field, central Brazil. The differences were assessed applying electron microprobe analysis, mössbauer and optical spectroscopies. Mineral chemistry data show low  $V_2O_3$  (0 – 0.05 wt. %) and  $Cr_2O_3$  (0 – 0.08 wt.%) contents. The pink sample is the only with greater MnO (0.11 - 0.59 wt. %) than FeO (0 - 0.05 wt. %) content. The FeO content is related to the intensity of hues increasing in the following order: light green (1.67 - 1.91 wt. %), dark green (3.78 - 6.02 wt. %), blue (7.94 - 8.73 wt.%) and black (13.85 - 14.23 wt.%). Light green, dark green and blue tourmalines are classified as fluor-elbaite, the pink varies among fluor-elbaite, elbaite and fluor-liddicoatite, and the black varies between schorl and foitite. Their representative structural formulas were:



The MS spectra were fitted with three or four doublets. All samples presented  $Fe^{2+}$  in Y site with at least two different populations of nearest and next nearest neighbors, which were identified by the isomer shift ( $\delta$ ) varying between 1-1.15 and quadrupole splitting varying between 2.38-2.47 for Y1 and 2.13-2.34 for Y2. The third doublet had the same isomer shift but a lower quadrupole splitting ( $\Delta \sim 1.60$ ) compared to the previous doublets, it could be assigned to  $Fe^{2+}$  in Y3 or  $Fe^{2+}$  in Z site. Only the black sample spectrum had additionally a fourth doublet ( $\delta = 0.78$ ,  $\Delta = 1.22$ ) that was assigned to the intervalent charge transfer (IVTC)  $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ . In conclusion, the colors light green, dark green, blue and black were related to the FeO content in that order. The dark green color is caused by the main absorption bands 730 nm ( $Fe^{2+}$  d-d transitions) and 430 nm

(Fe<sup>2+</sup>-Ti<sup>4+</sup> IVTC). The light green presented lower intensity of the bands 730 nm (Fe<sup>2+</sup> d-d transitions) and 430 nm (Fe<sup>2+</sup>-Ti<sup>4+</sup> IVTC) compared to the dark green, and additionally, a band at 320 nm (Mn<sup>2+</sup>-Ti<sup>4+</sup> IVTC). The blue color is differentiated from green colors by the higher absorbance in the 700 nm region (Fe<sup>2+</sup>d-d transitions), and higher FeO content, as well as lower absorbance in the 430 nm region an lower TiO<sub>2</sub> content. The black color is formed by high absorbance in all visible spectra caused by Fe<sup>2+</sup>-Fe<sup>3+</sup> IVTC (800nm), Fe<sup>2+</sup>d-d transitions (730nm), Fe<sup>2+</sup>-Ti<sup>4+</sup> IVTC (430nm) and Mn<sup>2+</sup> or Mn<sup>3+</sup> d-d transition (550nm). The pink color was related to Mn metal but it was not possible to assure the oxidation state of its ions, it was also considered the existence of Mn<sup>2+</sup>-Mn<sup>3+</sup> pairs. This research was the first detailed tourmaline study in the central area of Brazil, enhancing the database of tourmalines in the literature.

*Key words:*. fluor-elbaite, electron microprobe, *Mössbauer*, *schorl*, *UV-VIS*.

# 1 INTRODUÇÃO

Pegmatitos são fontes de valiosas gemas coradas como berilo, turmalina, topázio, espodumênio, esperssatita entre outros minerais menos comuns (Simmons *et al.* 2012). As principais ocorrências brasileiras desse tipo de rocha se encontram na Província Pegmatítica Oriental, Província Pegmatítica Borborema e no Distrito Pegmatítico do Ceará. Na região central do Brasil (Tocantins e Goiás), também são encontrados diversos pegmatitos graníticos, os quais foram recentemente estudados e agrupados como Campo Pegmatítico de Mata Azul (Queiroz 2016). Essa região no passado foi submetida à intensa exploração garimpeira, produzindo, principalmente, variedades de berilo e turmalina.

Por sua complexidade e sua estabilidade em variadas condições de pressão e temperatura, a turmalina apresenta extensa gama de utilidades como geotermômetro, geocronômetro e gravador da composição de fluidos, sendo comumente utilizada para o entendimento da evolução crustal (Dutrow and Henry 2011; Filip *et al.* 2012). Além de sua extrema importância nas geociências, a turmalina é frequentemente utilizada como gema devido à sua variedade de cores, principalmente quando se trata daquelas provenientes de pegmatitos graníticos, onde se podem encontrar cristais de tonalidades que vão do negro até o incolor (Castaneda 2002).

Considerando-se que a caracterização mineralógica e o conhecimento das causas de cor das gemas são imprescindíveis para a utilização de técnicas adequadas de tratamento e melhoria de qualidade empregadas na indústria, a presente pesquisa compreende a caracterização comparativa entre turmalinas de diferentes cores provenientes do Campo Pegmatítico Mata Azul (Tocantins e Goiás) (Queiroz 2016).

Para a investigação da causa de cor de um mineral é necessário que se faça inicialmente sua caracterização mineralógica detalhada e que se estude sua estrutura cristalina e sua composição química, uma vez que a cor pode estar relacionada à composição química, defeitos estruturais ou presença de inclusões (Klein & Dutrow, 2012). Nesse sentido, foram utilizadas análises por microsonda eletrônica para a determinação da composição química das amostras, espectroscopia mössbauer para caracterização do Fe e espectroscopia ótica para a investigação de transições eletrônicas causadoras de bandas de absorção na região visível do espectro.

Os resultados desta pesquisa estão exibidos sob a forma de artigo e já foram apresentados no Simpósio Internacional Tourmaline 2017, sediado em Nové Město na Moravě, República Tcheca (Silva *et al.* 2017). O resumo se encontra em anexo.

## 1.1 Objetivos

O objetivo do presente trabalho é a caracterização mineralógica, química e estrutural de turmalinas com potencial gemológico de diferentes cores, provenientes de pegmatitos da suíte Mata Azul, para fins de investigação de causas de cor, utilizando-se as técnicas microsonda eletrônica, espectroscopia de absorção ótica na faixa do ultravioleta-visível (UV-VIS) e espectroscopia mössbauer.

## 1.2 Metodologia

Inicialmente foi realizada pesquisa bibliográfica sobre o tema com o intuito de reunir trabalhos já publicados referentes à caracterização mineralógica de turmalinas. Então, foram selecionadas as seguintes técnicas para o desenvolvimento do trabalho: análise em microscópio petrográfico sob luz transmitida, análise química em microsonda eletrônica, espectroscopia de absorção ótica na faixa do ultravioleta-visível (UV-VIS) e espectroscopia mössbauer.

### *Amostras*

As amostras estudadas foram adquiridas na coleção do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília, e foram coletadas durante as pesquisas do professor Geraldo Ferreira de Andrade. Elas são provenientes da região do Campo Pegmatítico Mata Azul, no entanto não se tem a informação sobre a localização exata de amostragem das mesmas.

Foram estudados cinco grupos diferentes de amostras que eram compostos por:

- 1) MA0- cristais verde claro bastante fraturadas de tamanho entre 1 a 2 cm;
- 2) MA-1G- cristais milimétricos verde escuro de qualidade gemológica;
- 3) MA5- megacristais negros de base larga e prisma curto;
- 4) MA5G- cristais milimétricos azul escuro de qualidade gemológica; e
- 5) MA8- cristais rosa de 1 a 2 cm.



Cristais representativos de cada grupo estão ilustrados na Figura 1-1.

Trabalho de campo realizado nesta pesquisa permitiu identificar alguns garimpos estudados por Queiroz (2016), no entanto a maioria dos garimpos da região se encontra abandonada e com pouca sobra de material gemológico.



Figura 1-1- Amostras representativas dos grupos estudados: A- fragmento de turmalina verde claro (MA0), B- turmalina verde escuro (MA1G), C- turmalina rosa (MA8), D- fragmento de turmalina preta (MA5) e E- turmalina azul escuro (MA5G).

### *Preparação das amostras*

Foram confeccionadas lâminas delgadas de um cristal de cada grupo para análise em microscópio petrográfico, as quais foram metalizadas com uma camada fina de carbono aplicada por evaporação em alto-vácuo para as análises de microsonda eletrônica no Laboratório de Laminação do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília.

Alguns cristais de cada grupo foram finamente pulverizados com auxílio de gral e pistilo de ágata para as análises de espectroscopia Mössbauer.

Para espectroscopia de absorção ótica foram utilizados três tipos de material para comparação: as lâminas delgadas utilizadas nas análises microsonda eletrônica, o

mesmo material pulverizado utilizado na análise Mössbauer, e plaquetas bipolidas perpendiculares e paralelas ao eixo c.

#### *Microsonda Eletrônica*

Para as análises pontuais em microsonda-eletrônica utilizou-se o equipamento EPMA JEOL JXA-8230 com 5 espectrômetros WDS e 1 EDS do Laboratório de Microsonda Eletrônica do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília (UnB). As análises dos cristais foram feitas com os seguintes padrões: albita (Na), forsterita (Mg), topázio (F), anortita (Al), microclínio (Si, K), andradita (Ca, Fe), Vanadita (Cl, V), pirofanita (Ti, Mn), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cr), ZnO (Zn); sendo que as condições de operação para todos os elementos foram de 15 Kv e  $1 \times 10^{-8}$  A. Foram realizadas análises de cinco pontos escolhidos uniformemente em cada cristal. As fórmulas estruturais foram calculadas com base em 31 ânions, assumindo quantidades estequiométricas de H<sub>2</sub>O, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Li<sub>2</sub>O, sendo B = 3 a.p.f.u (átomos por fórmula unitária), OH+F = 4 a.p.f.u e Li = 15-total (T+ Z+ Y). (MACDONALD *et al.* 1993; Burns *et al.* 1994; Tindle *et al.* 2002; Da Fonseca-Zang *et al.* 2008).

#### *Espectroscopia UV-VIS*

Os espectros de absorção ótica das turmalinas em pó foram obtidos na faixa espectral 200-800 nm (50000- 12500 cm<sup>-1</sup>) em espectrômetro Shimadzu UV 3600, no Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais.

Os espectros polarizados de absorção ótica das turmalinas em plaquetas foram obtidos na faixa espectral 220-800nm em espectrômetro Shimadzu UV 2600, no Departamento de Física da Universidade de Brasília.

#### *Espectroscopia Mössbauer*

Os espectros Mössbauer foram coletados primeiramente no Departamento de Física da Universidade de Brasília em espectrômetro convencional com fonte <sup>57</sup>Co/Rh e analisador de multicanais com 512 canais e geraram bons espectros. Posteriormente todas as medidas foram repetidas com maior resolução no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN) em Belo Horizonte/MG, à temperatura ambiente, com espectrômetro convencional com fonte <sup>57</sup>Co/Rh cuja atividade era 95 mCi. Utilizou-se analisador de multicanais com 1024 canais para velocidades variadas. O tempo de aquisição dos espectros foi em geral de 1-2 dias a até uma semana para a amostra com

menor conteúdo de Fe (amostra rosa). O isômero shift e a escala de velocidade foram calibrados com folha de  $\alpha$ -Fe à temperatura ambiente. O tratamento dos dados foi feito com os subespectros constituídos por linhas Gaussianas e a qualidade do ajuste controlada pelo valor de  $\chi^2$ .

Também foram realizadas testes com Espectroscopia Paramagnética Eletrônica (EPR) com as amostras pulverizadas, no entanto as amostras não geraram bons resultados, sendo as linhas dos espectros muito largas para se obter informações. Acredita-se que isso tenha ocorrido por excesso de sinal paramagnético das amostras.

Os espectros EPR não foram incorporados nas discussões deste trabalho e se encontram disponíveis nos anexos (Figura 6-6), assim como as espectros mössbauer obtidos com analisador de 512 canais (Figura 6-2 à Figura 6-5).

### 1.3 Contexto Geológico

O campo pegmatítico Mata Azul (Figura 1-2) está inserido em um sistema orogênico Neoproterozóico denominado Província Estrutural do Tocantins, mais especificamente em sua porção central, e é composto por pegmatitos ricos em turmalina, pegmatitos ricos em berilo e pegmatitos estéreis, de idade estimada entre 500 e 560 Ma por Queiroz (2016). Os pegmatitos que já foram explorados para turmalina são caracterizados como corpos arredondados e alongados na direção NE-SW, com dimensões de dezenas a centenas de metros. Os corpos deste campo pegmatítico têm como provável fonte a Suíte Granítica Mata Azul e intrudem rochas metassedimentares da Formação Ticunzal e Grupo Serra da Mesa, rochas graníticas da Suíte Aurumina e leucogranitos da Suíte Mata Azul (Queiroz 2016).

A Formação Ticunzal e a Suíte Aurumina constituem o embasamento do centro da Província Tocantins. A primeira é formada essencialmente por xistos e paragneisses frequentemente grafitosos, além de quartzitos micáceos em menores proporções, e raras ocorrências de conglomerados. A segunda é intrusiva na primeira e inclui rochas graníticas sin-, tardi- e pós-tectônicas, com idades entre 2.0 e 2.2 Ga e comum presença de aglomerados ou nódulos de grafita (Alvarenga *et al.* 2007).

O Grupo Serra da Mesa é interpretado como uma sequência marinha correlata ao estágio pós-rift do Grupo Araí e é composto por sedimentos depositados em plataforma marinha silico-carbonatada há aproximadamente 1.47 e 1.57 Ga (Dardenne 2000; Marques 2009).

A Suíte Mata Azul é constituída por rochas graníticas evoluídas e pegmatitos (Lacerda Filho, J.V., Resende, A.; Silva 1999) com idade de 560 Ma (Polo&Diener 2013). Os leucogranitos dessa unidade foram classificados por Queiroz (2016) como peraluminosos, sin a pós-tectônicos, com características geoquímicas de granitos e pegmatitos LCT, com base em Cerny (1991a, 1991b).

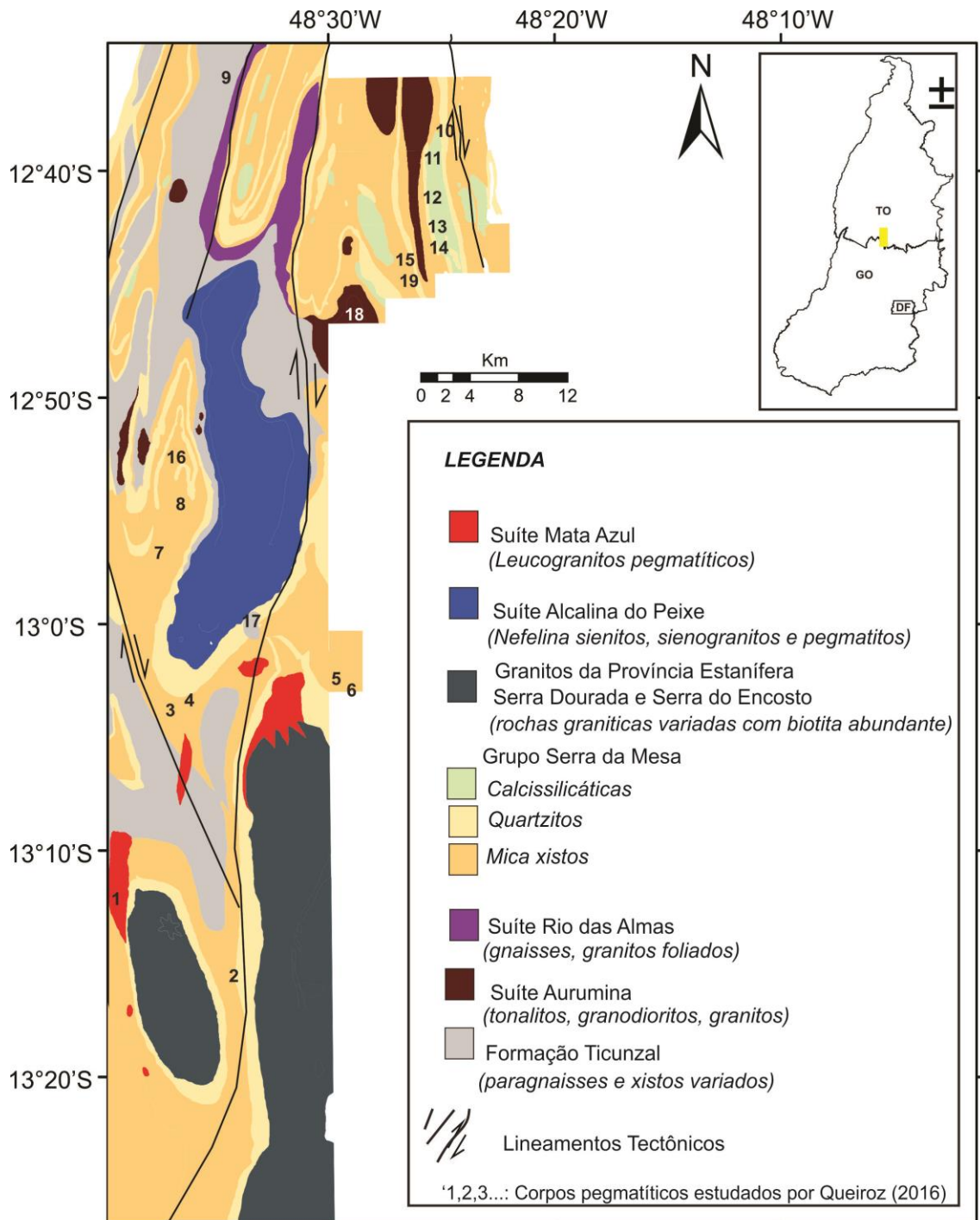


Figura 1-2- Mapa Geológico do Campo Pegmatítico Mata Azul Tocantins e Goiás, com pontos estudados por Queiroz 2016- 1: Levantina quarry, 2: Córrego das Pedras, 3: Jóia da Mata, 4: “4”, 5: “5”, 6: “6”, 7: São Júlio, 8: Pichorra, 9: Fazenda Mesquita, 10: Berilão, 11

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Supergrupo Turmalina

A turmalina é um boro ciclo-silicato de estrutura complexa (Figura 2-1), na qual diversos constituintes químicos podem ser incorporados por meio de substituições simples ou acopladas. Sua fórmula química geral é expressa como  $XY_3Z_6(T_6O_{18})(BO_3)_3V_3W$ , sendo que o sítio X é ocupado por cátions mono ou divalentes ( $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $V^{3+}$ ) ou apresenta vacância ( $\square$ ), Y e Z são sítios octaédricos, o primeiro apresenta maiores possibilidades de substituições ( $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Li^{1+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $Cr^{3+}$ ) e o segundo pode acomodar os cátions  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$  e ( $Fe^{2+}$ ), o sítio T, tetraédrico, é geralmente ocupado por silício e as vezes por pequenas quantidades de Al e B, o sítio B é inteiramente preenchido pelo elemento B que se encontra em coordenação triangular, o sítio V tende a ser dominado mais por  $OH^{1-}$  e depois por  $O^{2-}$  e o sítio W pode acomodar os íons  $OH^{1-}$ ,  $F^{1-}$  e  $O^{2-}$  (Henry et al. 2011; Henry and Dutrow 2012).

O Supergrupo da Turmalina pode ser dividido em vários grupos e subgrupos de acordo com a classificação química de ocupação dos sítios cristalográficos, principalmente dos sítios X, Y, Z e W (Henry *et al.* 2011). Seguindo esta classificação, atualmente existem 33 espécies de turmalinas aprovadas pela *Mineralogical Association's Commission on New Minerals* que estão resumidas na Tabela 2-1

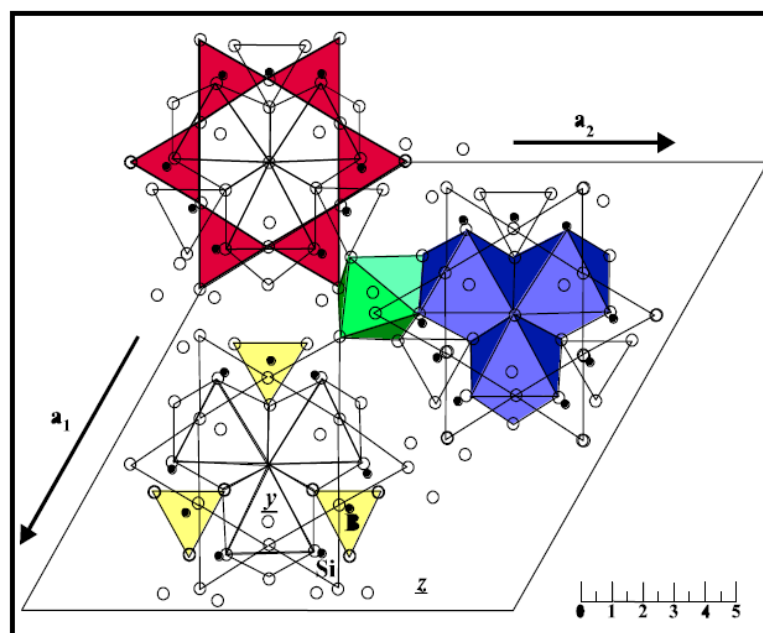


Figura 2-1- Modelo da estrutura cristalina da turmalina projetada em [001] (modificado de Barton 1969). Tetraedros vermelhos, anel hexagonal de SiO<sub>4</sub>. Triângulos amarelos, BO<sub>3</sub>. Octaedro verde, sítio Z. Octaedro azul, sítio Y. Pontos negros, silício. Círculo branco, oxigênio (Retirado de Castaneda 2002).

Tabela 2-1 Espécies de turmalina aprovadas pelo IMA (International Mineralogical Association).

Espécies do Grupo Alcalino							
	<b>X</b>	<b>Y<sub>3</sub></b>	<b>Z<sub>6</sub></b>	<b>T<sub>6</sub>O<sub>18</sub></b>	<b>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	<b>V<sub>3</sub></b>	<b>W</b>
Dravita	Na	Mg <sub>3</sub>	Al <sub>6</sub>	Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(OH) <sub>3</sub>	OH
Cromo-dravita	Na	Mg <sub>3</sub>	Cr <sub>6</sub>	Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(OH) <sub>3</sub>	OH
Fluor-dravita	Na	Mg <sub>3</sub>	Al <sub>6</sub>	Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(OH) <sub>3</sub>	F
Vanadio-dravita*	Na	Mg <sub>3</sub>	V <sub>6</sub>	Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(OH) <sub>3</sub>	OH
Schorlita	Na	Fe <sup>2+</sup> <sub>3</sub>	Al <sub>6</sub>	Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(OH) <sub>3</sub>	OH
Fluor-schorlita	Na	Fe <sup>2+</sup> <sub>3</sub>	Al <sub>6</sub>	Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(OH) <sub>3</sub>	F
Tsilaisita	Na	Mn <sup>2+</sup> <sub>3</sub>	Al <sub>6</sub>	Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(OH) <sub>3</sub>	OH
Fluor-tsilaisita	Na	Mn <sup>2+</sup> <sub>3</sub>	Al <sub>6</sub>	Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(OH) <sub>3</sub>	F
Elbaita	Na	Li <sub>1,5</sub> Al <sub>1,5</sub>	Al <sub>6</sub>	Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(OH) <sub>3</sub>	OH
Fluor-elbaita	Na	Li <sub>1,5</sub> Al <sub>1,5</sub>	Al <sub>6</sub>	Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(OH) <sub>3</sub>	F
Oxi-dravita	Na	Al <sub>2</sub> Mg	Al <sub>5</sub> Mg	Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(OH) <sub>3</sub>	O
Oxi-cromo-dravita	Na	Cr <sub>3</sub>	Cr <sub>4</sub> Mg <sub>2</sub>	Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(OH) <sub>3</sub>	O
Oxi-vanadio-	Na	V <sub>3</sub>	V <sub>4</sub> Mg <sub>2</sub>	Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(OH) <sub>3</sub>	O

dravita							
Vanadio-oxi-cromo-dravita	Na	V <sub>3</sub>	Cr <sub>4</sub> Mg <sub>2</sub>	Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(OH) <sub>3</sub>	O
Vanadio-oxi-dravita	Na	V <sub>3</sub>	Al <sub>4</sub> Mg <sub>2</sub>	Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(OH) <sub>3</sub>	O
Oxi-schorlita	Na	Fe <sup>2+</sup> <sub>2</sub> Al	Al <sub>6</sub>	Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(OH) <sub>3</sub>	O
Bosiita	Na	Fe <sup>3+</sup> <sub>3</sub>	Al <sub>4</sub> Mg <sub>2</sub>	Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(OH) <sub>3</sub>	O
Povondraitita	Na	Fe <sup>3+</sup> <sub>3</sub>	Fe <sup>3+</sup> <sub>4</sub> Mg <sub>2</sub>	Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(OH) <sub>3</sub>	O
Cromo-alumino-povondraitita	Na	Cr <sub>3</sub>	Al <sub>4</sub> Mg <sub>2</sub>	Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(OH) <sub>3</sub>	O
Maruyamaita	K	MgAl <sub>2</sub>	Al <sub>5</sub> Mg	Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(OH) <sub>3</sub>	O
Darrellhenryita	Na	LiAl <sub>2</sub>	Al <sub>6</sub>	Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(OH) <sub>3</sub>	O
Olenita	Na	Al <sub>3</sub>	Al <sub>6</sub>	Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	O <sub>3</sub>	OH
Fluor-buergerita	Na	Fe <sup>3+</sup> <sub>3</sub>	Al <sub>6</sub>	Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	O <sub>3</sub>	F

Espécies do grupo cálcico

	<b>X</b>	<b>Y<sub>3</sub></b>	<b>Z<sub>6</sub></b>	<b>T<sub>6</sub>O<sub>18</sub></b>	<b>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	<b>V<sub>3</sub></b>	<b>W</b>
Uvita	Ca	Mg <sub>3</sub>	Al <sub>5</sub> Mg	Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(OH) <sub>3</sub>	OH
Fluor-uvita	Ca	Mg <sub>3</sub>	Al <sub>5</sub> Mg	Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(OH) <sub>3</sub>	F
Feruvita	Ca	Fe <sup>2+</sup> <sub>3</sub>	Al <sub>5</sub> Mg	Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(OH) <sub>3</sub>	OH
Fluor-liddicoatita	Ca	Li <sub>2</sub> Al	Al <sub>6</sub>	Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(OH) <sub>3</sub>	F
Lucchesiita	Ca	Fe <sup>2+</sup> <sub>3</sub>	Al <sub>6</sub>	Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(OH) <sub>3</sub>	O
Adachiita	Ca	Fe <sup>2+</sup> <sub>3</sub>	Al <sub>6</sub>	Si <sub>5</sub> AlO <sub>18</sub>	(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(OH) <sub>3</sub>	OH

Espécies do grupo de sítio X vacante

	<b>X</b>	<b>Y<sub>3</sub></b>	<b>Z<sub>6</sub></b>	<b>T<sub>6</sub>O<sub>18</sub></b>	<b>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	<b>V<sub>3</sub></b>	<b>W</b>
Foitita	□	Fe <sup>2+</sup> <sub>2</sub> Al	Al <sub>6</sub>	Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(OH) <sub>3</sub>	OH
Magnesio-foitita	□	Mg <sub>2</sub> Al	Al <sub>6</sub>	Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(OH) <sub>3</sub>	OH
Rossmanita	□	Al <sub>2</sub> Li	Al <sub>6</sub>	Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(OH) <sub>3</sub>	OH
Oxi-foitita	□	Fe <sup>2+</sup> Al <sub>2</sub>	Al <sub>6</sub>	Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(OH) <sub>3</sub>	O

\*Vanadio-dravita foi redefinida como oxy-vanadio-dravita (Bosi *et al.* 2013c)

## 2.2 Técnicas Analíticas

As propriedades ópticas das turmalinas são frequentemente governadas por grupos de cátions de metais de transição localizados no sítio Y (Maneewong *et al.* 2016). O octaedro Y se encontra conectado, pela aresta, a dois octaedros Z e, por isso, o ordenamento, agrupamento e distribuição dos cátions que ocupam esses dois sítios afetam os campos cristalinos dos íons, influenciando na absorção da luz e causando diferentes cores nas espécies minerais. As cores podem também estar relacionadas a defeitos na estrutura cristalina causados por radiação natural ou induzida (Krambrock *et al.* 2002, 2004). Para a determinação da composição química da turmalina comumente utilizam-se análises por microsonda eletrônica (e.g. Tindle *et al.* 2002), enquanto para a investigação do posicionamento/agrupamento dos elementos cromóforos dentro da estrutura dos minerais podem ser aplicadas técnicas investigativas como espectroscopia de absorção óptica (Castaneda 2002; Bačík *et al.* 2011; Liu *et al.* 2011; Ahn *et al.* 2013; Taran *et al.* 2015; Maneewong *et al.* 2016) e espectroscopia mössbauer (Taran *et al.* 2015).

### 2.2.1 Microsonda Eletrônica

Para análise química de minerais e inclusões, é comum utilizar a microsonda eletrônica, equipamento que permite quantificar a composição química *in situ* (Bosi and Skogby 2013; Bosi *et al.* 2014).

Para que isso seja possível, um feixe de elétrons focalizado bombardeia uma pequena área de uma amostra polida gerando raios X, elétrons retroespalhados, elétrons transmitidos, elétrons secundários, elétrons Auger, catodoluminescência e calor, então os raios-X são detectados e suas intensidades medidas e comparadas com as intensidades de raios-X dos materiais padrões e assim a composição dos minerais analisados é determinada (de Sousa 2015).

A microsonda eletrônica pode ajudar na investigação da causa das cores e efeitos como fluorescência de minerais, pois possibilita, por exemplo, a identificação de teores de Fe, Ti, Mn, Cr, Na, K, Cs e Rb (Soares *et al.* 2012; Liccardo and Jordt-Evangelista 2013), além de permitir a análise de zoneamentos químicos dentro de um mineral.



Apesar de a microsonda eletrônica ser uma técnica vastamente utilizada em análises químicas minerais, existem limitações analíticas que precisam ser consideradas ao se utilizá-la em estudos de turmalinas. Análises padrões podem determinar a maioria dos elementos significantes desse mineral, exceto, em geral, Li, O, H e B (Da Fonseca-Zang *et al.* 2008), além disso, valências dos elementos de transição não podem ser diretamente medidas. É recomendado determinar analiticamente a maior quantidade possível de elementos, se podendo recorrer a técnicas complementares à microsonda eletrônica, como LA-ICPMS (Laser Ablation Inducted Coupled Plasma Mass Spectrometer) para quantificar os elementos leves e Mössbauer para determinar o estado de oxidação do Fe. No entanto, na ausência de análises precisas de alguns elementos ainda é possível utilizar procedimentos para o cálculo da fórmula estrutural baseando-se em hipóteses relativas às atribuições aniônicas e catiônicas (Tindle *et al.* 2002; Clark 2007; Henry *et al.* 2011).

### **2.2.2 Espectroscopia Mössbauer**

A espectroscopia mössbauer se baseia no processo de absorção ressonante de radiação nuclear sem recuo, sendo que a diferença básica com outras técnicas espectroscópicas é que a modulação da energia do fóton é obtida por meio de uma velocidade Doppler dada à fonte (Castañeda 2002). Essa técnica é aplicável a elementos que tenham isótopos de mössbauer ativos, como Fe, Sn, Au etc. Ela é uma ferramenta analítica bastante útil nas ciências da terra, principalmente utilizando-se Fe, tendo em vista que ele, entre os possíveis elementos abrangidos pela técnica, é o mais abundante nos ambientes geológicos (Kuzmann *et al.* 1998).

O Fe em cada sítio e estado de valência experimenta distorções eletromagnéticas distintas, que podem ser discernidas pela espectroscopia mössbauer, por meio de seus parâmetros hiperfinos. Esses parâmetros são, na prática, derivados de parâmetros de linha (posição, largura e intensidade) por meio de processos de ajuste em avaliações computacionais do espectro (Kuzmann *et al.* 1998). O parâmetro hiperfino desvio isomérico ( $\delta$ -isômer shift) pode determinar o estado de valência do Fe (Kuzmann *et al.* 1998), enquanto o desdobramento quadrupolar ( $\Delta E_Q$ -quadrupole splitting) registra variações químicas e estruturais da vizinhança do núcleo de ferro (Andreozzi *et al.* 2008).

Nesse sentido, a espectroscopia Mössbauer tem sido utilizada para avaliar as razões  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ , derivadas das áreas espectrais, bem como determinar o número de coordenação do átomo de ferro, identificar o sítio cristalográfico específico e obter informações sobre elétrons compartilhados entre dois íons (Dyar *et al.* 1998; Bačík *et al.* 2011; Lussier *et al.* 2011; Filip *et al.* 2012; Bosi *et al.* 2013b, 2014; Taran *et al.* 2015). Ela, frequentemente, é utilizada como complemento de análises de microsonda eletrônica (ou de outras análises químicas quantitativas), uma vez que a segunda, apesar de ser vastamente utilizada em estudos mineralógicos por produzir análises quantitativas pontuais abrangendo a maioria dos elementos maiores, não é capaz de medir diretamente os estados de valência de metais de transição.

O efeito Mössbauer foi pioneiramente aplicado ao estudo de turmalinas por De Coster *et al.* (1963), sendo sucedido por muitos outros autores. Uma das atuais utilidades dessa técnica tem sido em estudos de causa de cores e em estudos sobre efeitos de tratamentos térmicos, uma vez que os íons desse metal de transição têm papel fundamental na produção da cor desses minerais e os tratamentos podem afetar o estado de oxidação dos íons de Fe e até criar novas fases desse metal. Bacick *et al.* (2011) e Taran (2015), por exemplo, identificaram a temperatura de colapso da estrutura de determinadas turmalinas a partir de aparecimento de óxidos de ferro registrados no espectro Mössbauer.

### **2.2.3 Espectroscopia de absorção na faixa do ultravioleta visível**

A espectroscopia óptica baseia-se na quantificação da absorção, reflexão e emissão da luz na faixa do espectro entre ultravioleta próximo (~250 nm) e infravermelho médio (~3000 nm). Os espectros obtidos são representados em duas dimensões e consistem em um conjunto de bandas caracterizadas em termos de três variáveis: energia, intensidade e largura. Para o estudo de íons metálicos, as intensidades das bandas podem ser relacionadas ao número de espécie por unidade de volume e a energia da banda relaciona-se com o tipo de sistema eletrônico ou espécie que sofreu excitação. Considerando que opticamente as cores nos minerais são causadas pela combinação dos comprimentos de onda transmitidos ou refletidos, que não foram absorvidos pelo material, a espectroscopia óptica de absorção é uma excelente ferramenta em estudos de cores de minerais não só para definir as bandas espectrais que formam as cores, mas também para investigar a origem das mesmas nos minerais, sendo possível

definir alguns estados de oxidação e ocupação de sítios cristalinos por íons metálicos (Burns 1970; Castaneda 2002; Rossman 2014; Bačík *et al.* 2015; Dias 2015).

Os processos de excitação que dão origem às bandas de absorção do espectro podem ser atribuídos aos seguintes mecanismos: (1) transições eletrônicas envolvendo elétrons dos orbitais d da primeira fila de elementos de transição como  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  (absorção nas regiões do visível e infravermelho próximo), (2) transições eletrônicas envolvendo o deslocamento de densidade de carga de um ânion para um cátion (absorção na região ultravioleta e, no caso de íons com maior estado de oxidação como  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{6+}$ , absorção forte no violeta se estendendo para o vermelho), (3) transição de transferência de carga entre íons de carga intervalente, também chamada de transferência de carga metal-metal (4) absorção resultante de transições eletrônicas entre bandas de valência e de condução, (5) transições vibracionais de grupos como OH e  $\text{H}_2\text{O}$  (picos de menor largura geralmente encontrados no infravermelho próximo), (6) transições eletrônicas envolvendo orbitais f do urânio ou elementos terras raras e (7) absorção da luz causada por centros eletrônicos ou buracos em conexão com outros defeitos substitucionais da estrutura, causados por irradiação natural (Rossman 2014).

A partir dos mecanismos citados acima, ocorre o fenômeno denominado absorção seletiva (Burns 1970). Dentro deste contexto, os processos 1, 2, 3 e 7 podem causar absorção na faixa do visível em espécies de turmalina (e.g. Castaneda 2002; Castañeda *et al.* 2006a, 2006b; Taran *et al.* 2015) influenciando as cores que enxergamos nas mesmas. O mecanismo (1) é tido como principal responsável pela causa de cor em muitos minerais. Pode-se encontrar uma breve descrição desse processo em Rossman (2014) e uma explicação mais detalhada em Burns (1970).

## 2.2.4 Ressonância Paramagnética Eletrônica

A ressonância paramagnética eletrônica ou electron paramagnetic resonance (EPR), também conhecida como ressonância spin, é um grupo de técnicas utilizadas para estudar espécies paramagnéticas como íons com orbitais 3d-5d e 4f-5f parcialmente preenchidos, ou determinados átomos ou moléculas com elétrons desemparelhados e elétrons ou vacâncias localizados em defeitos pontuais formados por irradiação natural ou induzida. Os princípios básicos do EPR estão relacionados com da interação radiação eletromagnética de um campo magnético externo com momentos magnéticos das espécies paramagnéticas (Castaneda 2002; Pan and Nilges 2014).

Alguns autores já utilizaram essa técnica para caracterização de turmalinas naturais ou irradiadas (Babinska et al. 1999; Krambrock et al. 2002; Castañeda et al. 2006a; Maneewong et al. 2016) encontrando centros paramagnéticos como  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $H^0$  e  $O^-$  e os relacionaram aos processos causadores de cores das amostras estudadas.

### 3 ORIGINAL PAPER

## **Chemical and spectroscopic characterization of tourmalines from Mata Azul pegmatitic field, Central Brazil**

Simone F. SILVA<sup>1,2\*</sup>, Márcia A. MOURA<sup>2</sup>, Hudson de A. QUEIROZ, José A. DOMINGOS<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Instituto de Geociências, Ala Central do ICC, Campus Universitário Darcy Ribeiro, Brasília - CEP 70910-900*

<sup>2</sup> *simone.geologia@gmail.com*

*\* Corresponding author*

<sup>3</sup> Centro de desenvolvimento de tecnologia nuclear (CDTN).

Keywords: Mineral color, Electron Microprobe, Mössbauer, Tourmaline, UV-VIS.

Running title: Chemical and spectroscopic characterization of tourmalines from Mata Azul pegmatitic field, central Brazil

## Abstract

This study characterizes natural pink, light green, dark green, blue and black tourmalines from granitic pegmatites of the Mata Azul Pegmatitic Field, central Brazil. The differences were assessed applying electron microprobe analysis, mössbauer and optical spectroscopies. Mineral chemistry data show low  $V_2O_3$  (0 – 0.05 wt.%) and  $Cr_2O_3$  (0 – 0.07 wt.%) contents. The pink sample is the only with greater MnO (0.11 - 0.59 wt.%) than FeO (0 - 0.05 wt.%) content. The FeO content is related to the intensity of hues increasing in the following order: light green (1.67 - 1.91 wt.%), dark green (3.78 - 6.02 wt.%), blue (7.94 - 8.73 wt.%) and black (13.85 - 14.23 wt.%). Light green, dark green and blue tourmalines are classified as fluor-elbaite, the pink varies among fluor-elbaite, elbaite and fluor-liddicoatite, and the black varies between schorl and foitite.

The mössbauer results show for black, blue, light green and dark green tourmalines the presence of  $Fe^{2+}$  (doublets with isomer shift: 1-1.15 mm/s). It is found in three different environments, which are identified by quadrupole splitting ( $\Delta$ ) varying between 2.38-2.47 mm/s for the first ( $Fe^{2+}$  in Y1),  $\Delta=2.38-2.47$  mm/s for the second ( $Fe^{2+}$  in Y2), and  $\Delta\sim 1.60$  mm/s ( $Fe^{2+}$  in Y1 or Z), for the third. Only the black sample spectrum had additionally a fourth doublet ( $\delta= 0.78$ ,  $\Delta=1.22$ ) that was assigned to the intervalent charge transfer (IVTC)  $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ .

In conclusion, the colors light green, dark green, blue and black are related to the FeO content in that order. Dark green is caused by the main absorption bands 730 nm ( $Fe^{2+}$  d-d transitions) and 430 nm ( $Fe^{2+}-Ti^{4+}$  IVTC). Light green exhibited lower intensity of the bands 730 nm ( $Fe^{2+}$  d-d transitions) and 430 nm ( $Fe^{2+}-Ti^{4+}$  IVTC) compared to the dark green, and additionally, a band at 320 nm ( $Mn^{2+}-Ti^{4+}$  IVTC). Blue is differentiated from green colors by higher absorbance in the 700 nm region ( $Fe^{2+}$  d-d transitions), and higher FeO content, as well as lower absorbance in the 430 nm region

and lower TiO<sub>2</sub> content. The black color is formed by high absorbance in all visible spectra caused by Fe<sup>2+</sup>-Fe<sup>3+</sup> IVTC (800nm), Fe<sup>2+</sup>d-d transitions (730nm), Fe<sup>2+</sup>-Ti<sup>4+</sup> IVTC (430nm) and Mn<sup>2+</sup> or Mn<sup>3+</sup> d-d transition (550nm). The pink is related to Mn ions but it was not possible to assure its oxidation state, additionally, the occurrence of Mn<sup>2+</sup>-Mn<sup>3+</sup> also should be considered. This is the first detailed spectroscopy study in the central area of Brazil.

### 3.1 Introduction

Tourmaline is a boro-cyclosilicate mineral with complex structure where many chemical elements can be incorporated by simple or coupled substitutions. For this reason, tourmaline has a vast range of colors and is frequently used as gemstone. Its general formula is written as  $XY_3Z_6T_6O_{18}(BO_3)_3V_3W$ , in which the most common ions or vacancy ( $\square$ ) at each site are:  $X = Na^+, Ca^{2+}, K^+$  or  $\square$ ,  $Y = Fe^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Li^{1+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}$  and  $V^{3+}$ ,  $Z = Al^{3+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, Cr^{3+}, V^{3+}$  and  $(Fe^{2+})$ ,  $T = Si, Al$  and  $B$ ,  $B = B$ ,  $V = OH^{1-}$  and  $O^{2-}$ ,  $W = OH^{1-}, F^{1-}$  and  $O^{2-}$  (Henry et al. 2011; Henry and Dutrow 2012).

The distribution of transition metal ions in the Y and Z sites as well as the presence of electron or hole traps (Krambrock 2004) may influence how the light is absorbed in these minerals and, as a consequence, cause their colors. Therefore, chemical and spectroscopy characterization of tourmalines are important to determine the causes of their colors and it has been the subject of many studies such as Castañeda 2002; Krambrock *et al.* 2002, 2004; Liu *et al.* 2011; Taran *et al.* 2015; Maneewong *et al.* 2016.

The current research aim at investigating the color causes of tourmalines originated from the Mata Azul Pegmatitic Field, Tocantins and Goias, central Brazil (Queiroz 2016). Such investigations were carried out by chemical and spectroscopy characterization, applying electron microprobe analysis, ultraviolet-visible and mössbauer spectroscopies. Regardless of those techniques having already been used in tourmaline studies before, this is the first study to apply such spectroscopy techniques in tourmalines from that region.



### 3.2 Geological setting

The Mata Azul Pegmatitic Field (central Brazil) is located in the Northern Brasília Fold Belt, an extensive mobile belt, which is part of the Neoproterozoic Tocantins Province. This is a major orogenic system formed by Araguaia, Paraguaia and Brasília belts due to the collision of the Amazon craton, the São Francisco craton and the Paranapanema block (de Almeida et al. 1981).

The Mata Azul pegmatitic field is consisted of barren pegmatites, beryl-bearing pegmatites (some of them with Fe-Mn phosphate associations) and tourmaline-bearing pegmatites. They are dated from 500-560 Ma by Queiroz 2016, and their source is the Mata Azul granitic suite. They are intrusive in the metasedimentary rocks of the Serra da Mesa group and the Ticunzal formation as well as in the peraluminous granites of the Aurumina suite (Queiroz 2016; Queiroz and Botelho 2017)

The Ticunzal Formation and the Aurumina suite are part of the basement of the Northern Brasília Belt external zone. The former is dominated by paragneisses, mica-graphite schists with mineral assemblages indicating retrograde metamorphism under greenschist facies conditions, as well as minor quartzites and rare conglomerates. The Aurumina suite is composed of peraluminous granites and tonalities with occurrence of graphite lamellae. These granitic rocks are intrusive in the Ticunzal Formation and have U-Pb ages between 2.12 and 2.16 Ga (Alvarenga et al. 2007; Cuadros et al. 2017a, b)

The Serra da Mesa Group has been interpreted as a metamorphosed marine sequence whose sediments were deposited in a silicic-carbonated platform between 1.57 and 1.47 Ga (Alvarenga et al. 2007; Marques 2009).

The Mata Azul suite is constituted by granites and pegmatites (Lacerda Filho, J.V., Resende, A.; Silva 1999) dated of 560 Ma (Polo&Diener 2013). Some leucogranites of this unit were classified by Queiroz (2016) as peraluminous, sin to post-tectonic, with geochemical signatures typical of LCT granites and pegmatites, following Černý (1990, 1991).

### **3.3 Material and methods**

#### **3.3.1 Samples**

The studied samples were acquired from the mineralogical collection of the Institute of Geosciences of University of Brasília. These belonged to Professor Geraldo Rezende de Andrade, who worked in the central Brazil, where in the past some pegmatites were intensely explored and produced gemstone varieties of tourmaline and beryl. Nevertheless, there is no further information about the exact sampling location. This area was defined by Queiroz (2016) as the Mata Azul Pegmatitic Field.

Five different groups of samples were studied, comprised of:

Five different groups of samples were studied and they are composed by:

- MA0: light green tourmalines
- MA1G: dark green tourmalines
- MA5G: blue tourmalines
- MA8: pink tourmalines
- MA5: black tourmalines

Thin sections were made of one sample from each group. They were analyzed under transmitted-light in a petrographic microscope and then, metalized with a 250 Å thick carbon film for electron microprobe analysis (EMPA).

Several tourmaline crystals of each group were finely grounded together with an agate mortar and pestle. The powder material was then used for Mössbauer and UV-VIS spectroscopy analyses.

#### **3.3.2 Electron Microprobe Analyses (EMPA)**

The chemical composition of tourmalines was established in a JEOL JXA-8230 electron microprobe with wavelength-dispersive spectrometer (WDS) operating at an accelerating potential of 15 kV and a beam current of  $10^{-8}$  A at the Electron Microprobe Laboratory in the Institute of Geosciences of the University of Brasília. The samples were analyzed using the following standards: albite (Na), forsterite (Mg), topaz (F),

anortite (Al), microcline (Si, K), andradite (Ca, Fe), vanadinite (Cl, V), pyrophanite (Ti, Mn), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cr), ZnO (Zn). The atomic proportions in each sample were calculated based on 31 anions. It was considered B = 3 a.p.f.u (Bosi et al. 2014), (OH + F) = 4 a.p.f.u (Burns et al. 1994) and Li = 15 - (T + Z + Y) (Tindle et al. 2002). All samples were thus classified based on the atomic proportions according to Henry et al. (2011).

### **3.3.3 Mössbauer spectroscopy (MS)**

Mössbauer spectra were acquired at room temperature (298K) using a conventional spectrometer system with a <sup>57</sup>Co/Rh source providing activity of 95 mCi at the Nuclear Technology Development Center (CDTN), Minas Gerais, Brazil. Analytical data were recorded in a multi-channel analyser using 1024 channels for variable velocity range. Run-times were often 1-2 days, but up to one week was applied to the sample with lower Fe content. The isomer shifts and the velocity scale were calibrated against  $\alpha$ -Fe foil at room temperature.

### **3.3.4 Optical Spectroscopy (UV-VIS)**

The UV-VIS optical absorption spectra of the powder samples were obtained in the spectral range 200–800 nm (50000-12500 cm<sup>-1</sup>) using a UV 3600 Shimadzu spectrometer at the Department of Physics, Federal University of Minas Gerais.

## **3.4 Results and discussion**

### **3.4.1 Transmitted light Microscopy and Electron Microprobe**

The analysis under transmitted-light microscope showed crystals with some fractures but no visible inclusions.

Chemical data of light green, dark green and blue tourmalines exhibit dominance of Na in the X-site, black tourmaline analysis varied from dominance of Na to X-vacant, and pink tourmaline analysis varied from dominance of Na to Ca at the X site G (Fig.2a). Black tourmaline displays the lowest F content (0.06 - 0.27 wt.%) among all and it is the only sample with dominance of OH at W site. All analyses show high

aluminum content (6.56 - 7.56 a.p.f.u) (The whole chemical data set is available at the supplementary material).

Following Henry et al (2011), the light green, dark green and blue tourmalines are classified as fluor-elbaite (Fig.3-1-b), the pink sample analysis varies between among fluor-elbaite (Fig.3-1-c), elbaite and fluor-liddicoatite, and the black varies between schorl (Fig.3-1-c) and foitite.

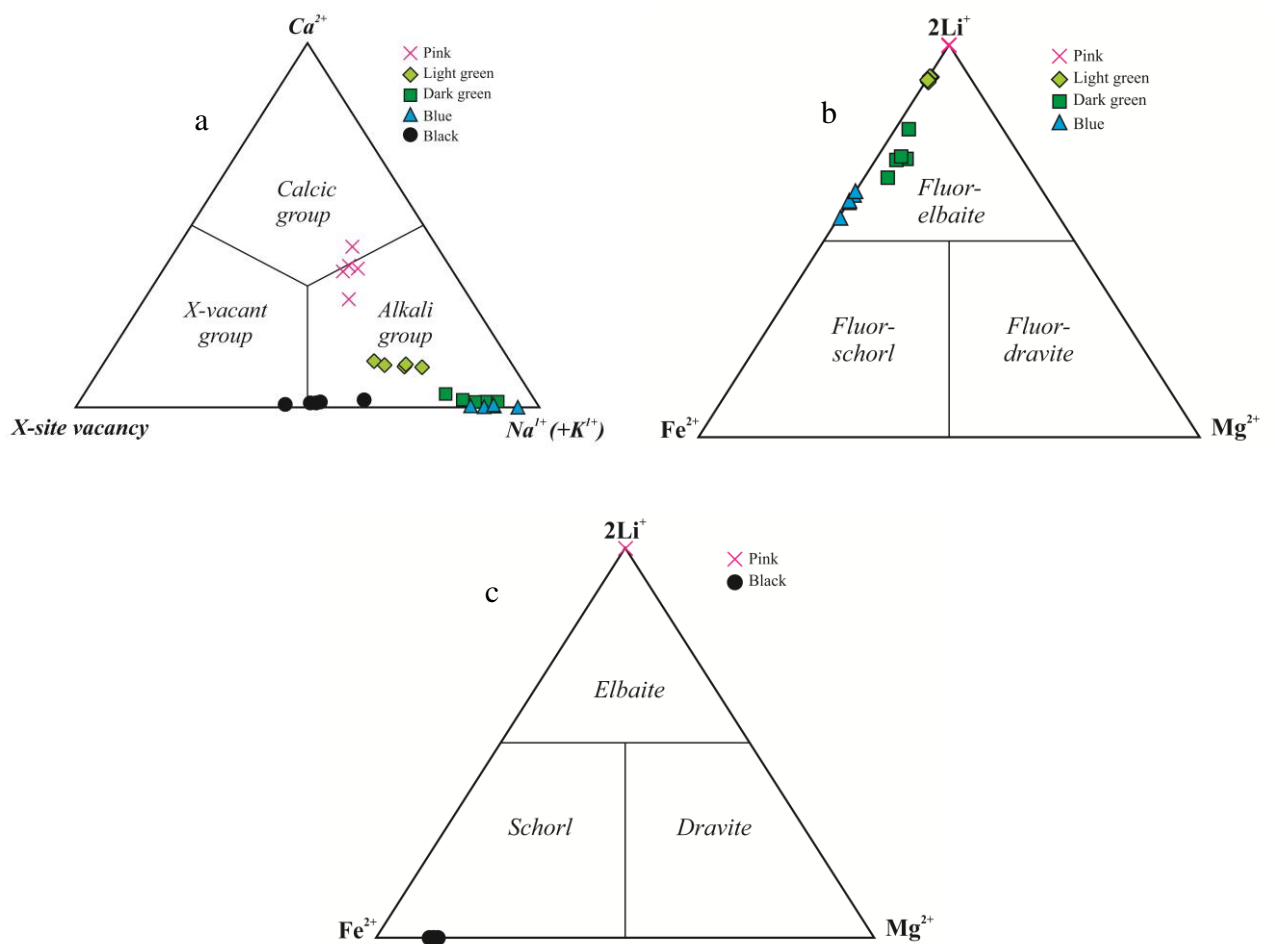
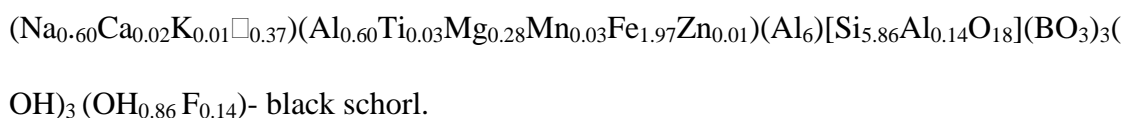
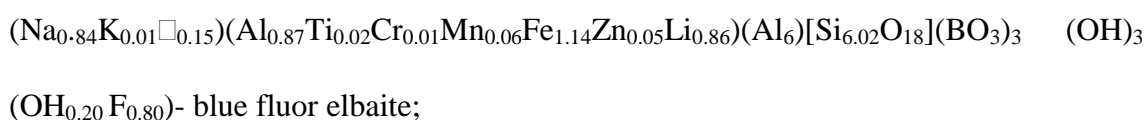
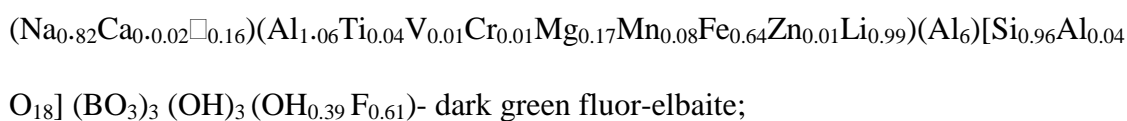
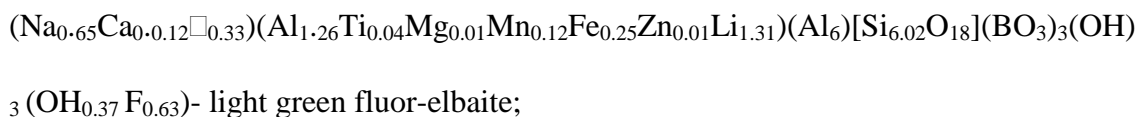
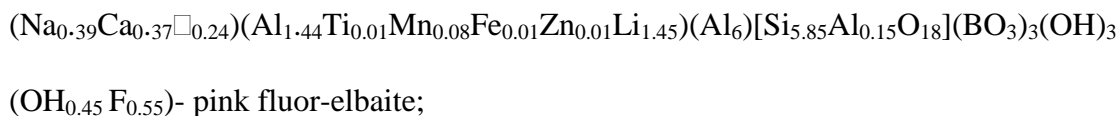


Figure 3-1- a-Ternary system for the primary tourmaline groups based on the dominant occupancy of the X site(Henry et al. 2011). b- Ternary dravite-schorl-elbaite subsystem (Henry et al. 2011). c- Ternary fluor dravite-fluor schorl-fluor elbaite subsystem (Henry et a

The black tourmaline was the only with structural formula calculated without

iteration of Li, because it generated better results this way. The representative structural formulas are:



Tab. 3.1 displays the transition metal contents found in the analyzed samples. All samples presents low contents of V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0 – 0.05 wt. %) and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0 – 0.08 wt.%).

The FeO content decreases in the following order: Black (13.85-14.23 wt.%), Blue (7.94% -8.73 wt.%), Dark green (3.78-6.02 wt.%), Light green (1.67-1.91 wt.%), Pink (0-0.05 wt.%).

The light green shows the highest MnO content (0.88-1.18 wt%), followed by dark green (0.57-1.00 wt%), pink (0.27-0.59 wt%), blue (0.31-0.44 wt%) and black (0.13-0.27 wt%). However, the only sample with greater MnO than FeO is the pink one.

The dark green has the greatest TiO<sub>2</sub> (0.12-0.36wt%) followed by the light green (0.03-0.3wt%), black (0.12-0.25 wt%), blue (0.00-0.15wt%) and pink samples (0.00-0.06wt%).

The blue displays the highest ZnO content (0.31-0.44wt.%), followed by dark

green (0.07-0.25wt.%), black (0.07-0.21wt.%), light green (0.00-0.14wt.%) and pink sample (0.00-0.08wt.%).

Table 3-1- Transition metal contents in the pink, light green, dark green, blue and black tourmalines

	FeO wt. %	MnO wt. %	TiO <sub>2</sub> wt. %	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> wt. %	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> wt. %	ZnO wt. %
Pink	0.00	0.27	0.00	0.00	0.00	0.07
	0.05	0.59	0.06	0.03	0.00	0.08
	0.01	0.44	0.00	0.02	0.05	0.00
	0.00	0.48	0.02	0.01	0.04	0.01
	0.05	0.11	0.03	0.00	0.00	0.03
Light Green	1.67	1.18	0.11	0.04	0.06	0.03
	1.79	1.11	0.03	0.01	0.05	0.00
	1.91	0.93	0.30	0.00	0.00	0.06
	1.84	0.88	0.09	0.05	0.00	0.14
	1.88	0.97	0.07	0.04	0.05	0.07
Dark Green	4.76	0.57	0.36	0.04	0.05	0.07
	3.78	1.00	0.26	0.00	0.01	0.21
	5.42	0.58	0.14	0.00	0.02	0.19
	4.91	0.73	0.12	0.03	0.00	0.22
	6.02	0.62	0.15	0.00	0.00	0.25
Blue	8.27	0.42	0.15	0.00	0.05	0.40
	7.94	0.44	0.00	0.00	0.00	0.25
	8.73	0.40	0.00	0.00	0.07	0.33
	8.23	0.31	0.00	0.01	0.00	0.24
	8.26	0.37	0.02	0.01	0.00	0.26
Black	14.06	0.24	0.24	0.03	0.00	0.07
	14.10	0.27	0.22	0.00	0.00	0.10
	13.85	0.13	0.25	0.00	0.07	0.07
	14.26	0.23	0.12	0.05	0.00	0.00
	13.94	0.21	0.14	0.00	0.08	0.21

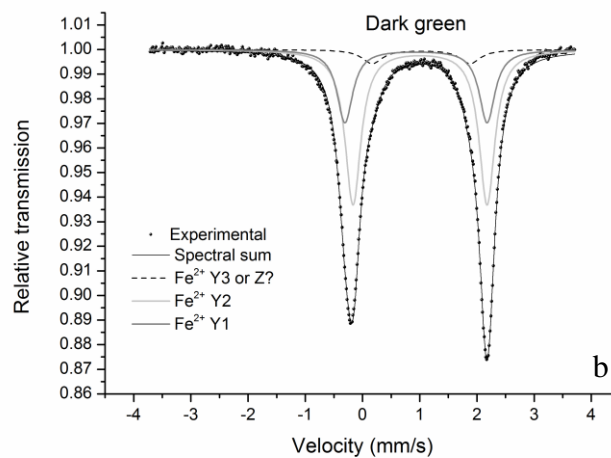
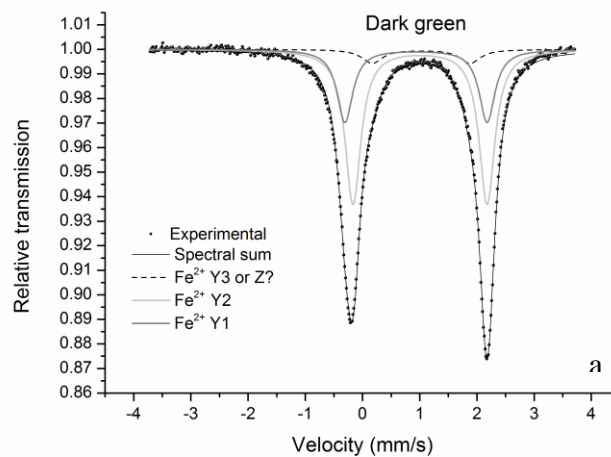
### *Interpretation*

While the studied tourmaline crystals present low contents of V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0 – 0.08wt%), the main transitional metals that could contribute to the color origin are Fe, Mn and Ti. All samples showed greater FeO content than MnO, except the pink one, suggesting that its color is probably related to Mn. This is in agreement with previous studies of pink tourmaline from other regions worldwide (Castañeda et al. 2006a, b;

Maneewong et al. 2016), as well as with studies of other pink minerals, for instance, the beryl pink variety Morganite (Castañeda 2002). The FeO content is related to the intensity of hues increasing in the following order: light green, dark green, blue and black.

### 3.4.2 Mössbauer spectroscopy

The studied powder samples generated good spectra (Fig.3-2-a,b,c,d), fitted with 3 or 4 doublets. The exception was the pink sample, from which it was not possible to acquire a spectrum, probably due to pink tourmalines' low iron content.



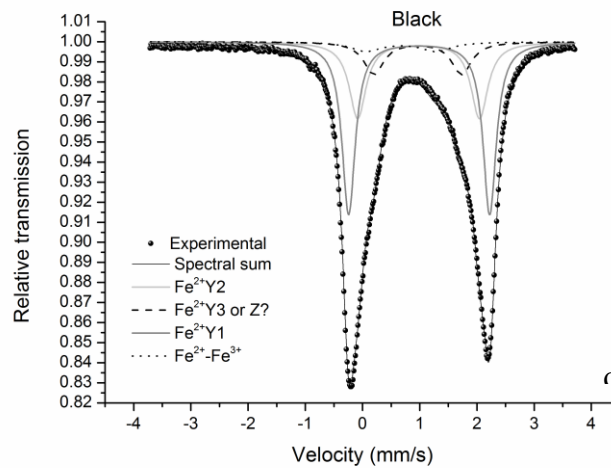
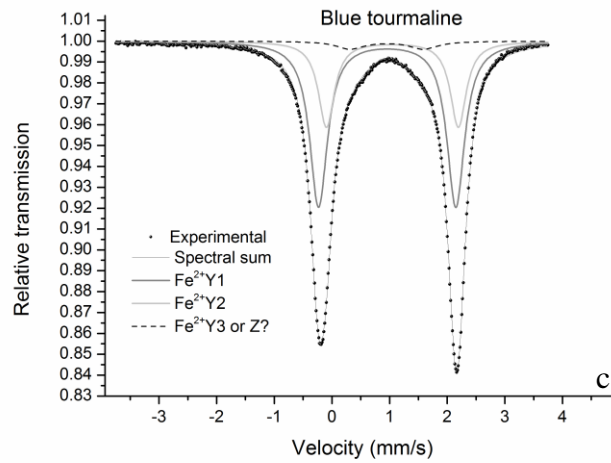


Figure 3-2-a-Mössbauer spectrum from powder light green tourmalines.b- Mössbauer spectrum from powder dark green tourmalines.c-Mössbauer spectrum from powder blue tourmalines.d-Mössbauer spectrum from powder black tourmalines

The hyperfine parameters for the analyzed tourmalines are listed in Tab 3.2. All fitted spectra provide three similar doublets. Two doublets have the isomer shift ( $\delta$ ) varying between 1-1.15 and one of them has quadrupole splitting ( $\Delta$ ) varying between 2.38-2.47 the another varying between 2.13-2.34. The third doublet has the same isomer shift as the previous but a lower quadrupole splitting ( $\Delta \sim 1.60$ ). Additionally, the spectrum from black sample has a fourth different doublet with  $\delta = 0.78$  and  $\Delta = 1.22$ .



Table 3-2- Room-temperature  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer parameters of the four analysed tourmaline samples

Sample	$\delta^*$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$\tau$ (mm/s)	A %	Iron valence
light green	1.07	2.45	0.31	58.41	$\text{Fe}^{2+}$ Y1
	1.13	2.33	0.31	35.16	$\text{Fe}^{2+}$ Y2
	1.13	1.60	0.34	6.43	$\text{Fe}^{2+}$ Y3 or Z?
dark green	1.04	2.49	0.33	29.07	$\text{Fe}^{2+}$ Y1
	1.11	2.34	0.33	41.93	$\text{Fe}^{2+}$ Y2
	1.13	1.71	0.43	9.16	$\text{Fe}^{2+}$ Y3 or Z?
dark blue	1.06	2.38	0.37	65.36	$\text{Fe}^{2+}$ Y1
	1.15	2.29	0.33	27.26	$\text{Fe}^{2+}$ Y2
	1.06	1.28	0.57	7.38	$\text{Fe}^{2+}$ Y3 or Z?
black	1.1	2.47	0.28	40.97	$\text{Fe}^{2+}$ Y1
	1.08	2.13	0.36	29.49	$\text{Fe}^{2+}$ Y2
	1.07	1.54	0.42	17.27	$\text{Fe}^{2+}$ Y3 or Z?
	0.78	1.22	0.66	12.27	$\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$

### Interpretation

In the literature, there are two possible interpretations already suggested for the first three doublets values that occurred in all the investigated samples (Tab. 3.2). Some authors assign the doublets with higher quadrupole value to  $\text{Fe}^{2+}$  in the Y site with two different populations of nearest and next nearest neighbors, and the doublet with the lowest value to  $\text{Fe}^{2+}$  in the Z site (e.g. Filip et al. 2012 Bosi et al. 2010, Bosi et al. 2015). Other authors stated that all Fe can be in Y site with different neighboring (Pieczka et al. 1997; Castañeda et al. 2006b), especially in samples with Al > 6 a.p.f.u (Dyar et al. 1998).

On this research, there is no further information that could confirm one of those hypotheses. However, even with a partial disordering of  $\text{Fe}^{2+}$  over the Y and Z sites, there are still two doublets for different Y sites. Additionally, despite the inaccurate assignment of the third doublet it may be suggested that it does not influence the difference of colors among light green, dark green and blue, since it was fitted in Mössbauer spectra of all those samples at similar quantities (Tab.3. 2). Meanwhile, even

though the black sample presents a higher value for the area of the third doublet than the other samples did, it is not the major difference between their Mössbauer results. In fact, the main difference is the doublet with isomer shift of 0.78 mm/s and quadrupole splitting of 1.22 mm/s, assigned to the intervalent charge transfer between  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$  IVTC) in octahedral adjacent sites (Bosi *et al.* 2010; Filip *et al.* 2012).

### 3.4.3 Optical spectroscopy (UV-VIS)

The optical spectra of all powder tourmalines shows intense UV absorption edges (Fig.3-3).

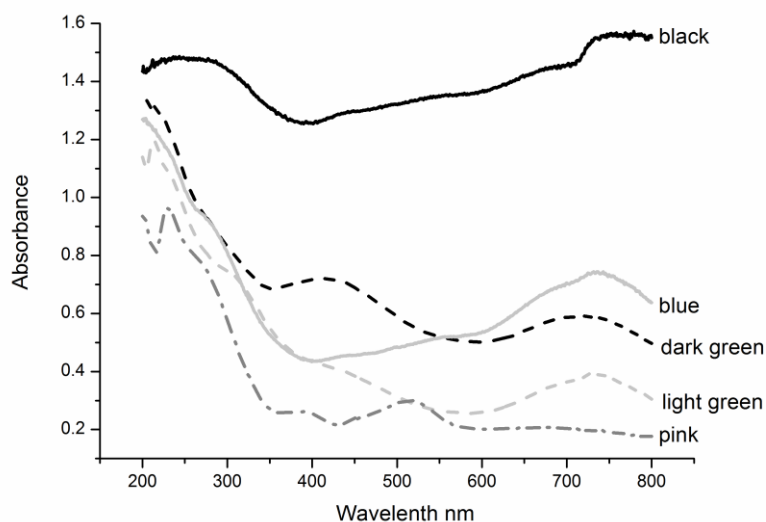


Figure 3-3- Optical spectra from powder light green, dark green, blue, black and pink tourmalines.

The spectra from powder light green and dark green tourmalines (Fig.3-4) shows two main absorption bands in common: a band around 430 nm and other around 730 nm, which are more intense in the latter spectrum. Additionally, there is a band at 320 nm in light green spectrum overlapping part of its UV absorption edge.

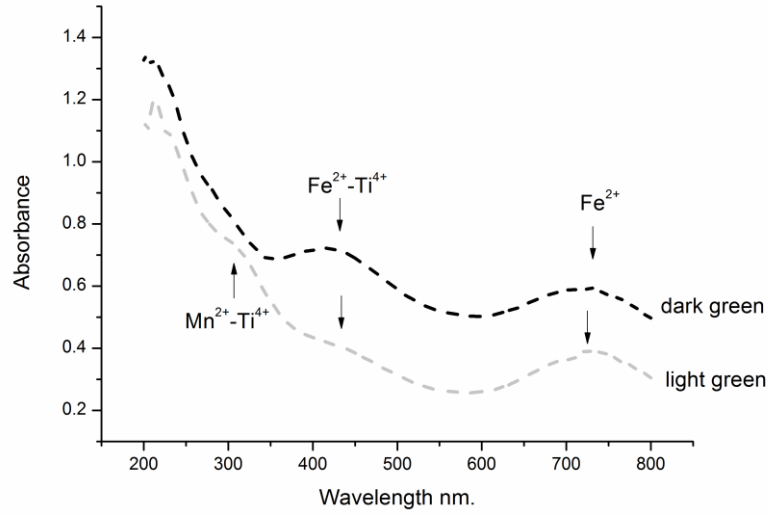


Figure 3-4- Optical spectra from powder light green and dark green tourmalines.

The spectrum from blue powder tourmalines displays bands around 730 nm, 670 nm and very weak bands at 550 nm and 430 nm (Fig. 3-5).

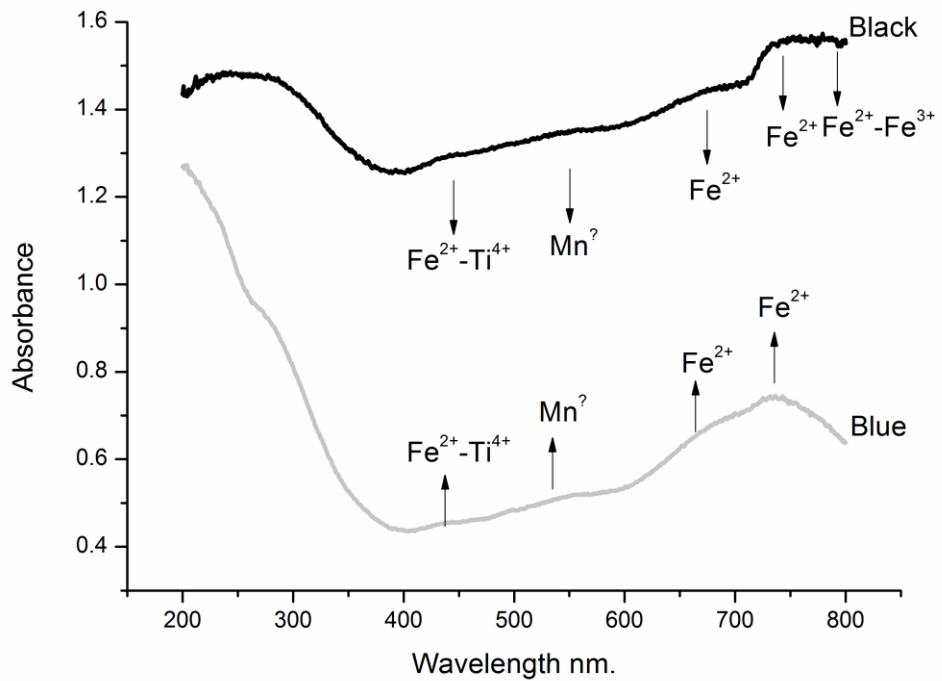


Figure 3-5- Optical spectra from powder blue and black tourmalines.

The spectrum from the black powder sample showed the highest absorbance in the entire visible region (Fig.3-3). Prominent bands around 800 nm, 730 nm, 670 nm and smaller ones around 550 nm and 430 nm could be recognized (Fig.3-5).

The spectrum from powder pink tourmalines (Fig.3-6) presented absorption bands around 395 nm and 512 nm. These are different absorption bands in comparison with all other spectra in this work.

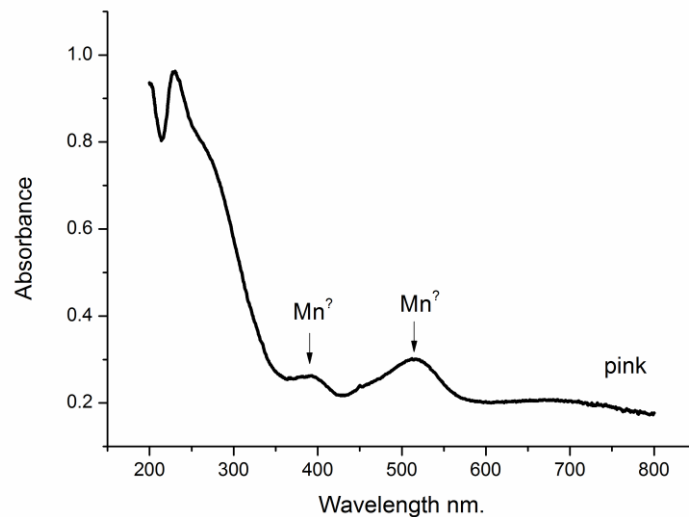


Figure 3-6- Optical spectra from powder pink tourmalines

### Interpretation

The intense UV absorption edge shows in all spectra could be originated from some metal-oxygen-transfer (Rossman 2014, Hofmeister 2014, Taran *et al* 2015). However, it is not possible to distinguish which ion is involved in this process since all samples presented the same feature.

Several assignments are suggested for absorption bands near 430 nm in

tourmaline studies, such as d-d transition of  $V^{3+}$  in octahedral coordination (Bosi *et al.* 2014), d-d transition of  $Cr^{3+}$  (Taran *et al.* 1993; Bosi *et al.* 2013; Reznitskii *et al.* 2014), d-d transitions of the exchange coupled  $Fe^{3+}-Fe^{3+}$  charge transfer (Liu *et al.* 2011),  $Ti^{3+}-Ti^{4+}$  and  $Fe^{2+}-Ti^{4+}$  or  $Ti^{3+}-Ti^{4+}-Fe^{3+}$  charge transfer (Da Fonseca-Zang *et al.* 2008), or only  $Fe^{2+}-Ti^{4+}$  charge transfer (Rossman 2014). As  $V_2O_3$  and  $Cr_2O_3$  are typically low in the studied samples (0-0.8wt.%), they could not be the cause of this band.  $Fe^{3+}-Fe^{3+}$  pairs are also not probable considering that ferric iron was not identified in the Mössbauer results. In addition, either the charge transfers involving  $Ti^{3+}$  are likely to be the cause, as this oxidation state is formed only under conditions more reducing than those found in the terrestrial environments (Rossman 2014). So, we assigned this band to  $Fe^{2+}-Ti^{4+}$  intervalent charge transfer. This assignment corroborates with chemical data since the FeO and  $TiO_2$  contents are greater in dark green than in light green tourmalines, as well as the intensity of this band (Tab. 3.3).

Table 3-3- Interpretation of optical spectroscopy results combined with Mössbauer spectroscopy, and main transition metal contents.

Color	FeOwt.%	$TiO_2$ wt.%	MnOwt.%	Mossbauer	Main absorption bands	Likely assignments
Black	13.85-14.23	0.12-0.25	0.13-0.27	$Fe^{2+}(Y1), Fe^{2+}(Y2),$ $Fe^{2+}(Y3 \text{ or } Z)$ $Fe^{2+}-Fe^{3+}$	~730nm, ~670nm 800nm, Highest absorbance ~550nm ~430nm	$Fe^{2+}$ d-d transition $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ IVTC $Mn^{2+}$ d-d transition $Fe^{2+}-Ti^{4+}$ IVTC
Blue	<b>7.94-8.7</b>	0.00-0.15	0.31-0.44	$Fe^{2+}(Y1), Fe^{2+}(Y2),$ $Fe^{2+}(Y3 \text{ or } Z)$	~730nm, ~670nm ~550nm	$Fe^{2+}$ d-d transition $Mn^{2+}$ d-d transition
Dark green	<b>3.78-6.02</b>	<b>0.12-0.36</b>	0.57-1.00	$Fe^{2+}(Y1), Fe^{2+}(Y2),$ $Fe^{2+}(Y3 \text{ or } Z)$	~730 nm ~430 nm	$Fe^{2+}$ d-d transition $Fe^{2+}-Ti^{4+}$ IVTC
Light green	<b>1.67-1.91</b>	0.03-0.3	0.88-1.18	$Fe^{2+}(Y1), Fe^{2+}(Y2),$ $Fe^{2+}(Y3 \text{ or } Z)$	~730 nm ~430 nm ~320 nm	$Fe^{2+}$ d-d transition $Fe^{2+}-Ti^{4+}$ IVTC $Mn^{2+}-Ti^{4+}$ IVTC
Pink	0-0.05	0.00-0.06	<b>0.27-0.59</b>	-	~395 nm ~512 nm	$Mn^{2+}$ d-d transition or $Mn^{2+}-Mn^{3+}$ IVTC

The band near 320 nm is assigned to the  $Mn^{2+}$ - $Ti^{4+}$  charge transfer following Rossman and Mattson (1986), considering that light green tourmaline has the greatest MnO content among all tourmaline varieties studied here (Tab. 3.3).

The absorbance of the spectra in the 730 nm region is positively correlated with FeO contents found in EMPA results from light green, dark green, blue and black tourmalines (Tab. 3-3, Fig.3-3), as they increased in the same order. Therefore, in accordance with the Mossbauer results, which indicates the presence of ferrous iron in all samples, this band and the band around 670nm are assigned to d-d electronic transitions of  $Fe^{2+}$  (Castañeda 2002; Taran and Rossman 2002; Bosi and Skogby 2013).

Based on the Mossbauer results the absorption band around 800nm is related to  $Fe^{2+}$ - $Fe^{3+}$  IVCT. This pair can also be contributing to intensify the band at 730 nm in the spectrum from black sample with electronic transitions between them (Rossman 2014).

Absorption bands around 395 nm and 512 nm were already assigned in previous tourmaline studies to d-d transitions of  $Mn^{2+}$  (Castañeda *et al.* 2006b) and to d-d transitions of  $Mn^{3+}$  at Y sites (Liu *et al.* 2011; Maneewong *et al.* 2016). The cause of the pink color could also be from a intervalence charge transfer interactions between  $Mn^{2+}$  and  $Mn^{3+}$  (Pezzotta and Laurs 2011).

May be suggested that the band around 550 nm is related to  $Mn^{2+}$  or  $Mn^{3+}$  d-d transition (Castañeda *et al.* 2006b).

### **3.5 Conclusions**

Tourmalines from central Brazil with different colors were characterized using electron microprobe, mössbauer and optical spectroscopy analysis. Based on their results it was possible to obtain the following conclusions about the studied samples:

- The FeO content is related to the intensity of hues increasing in the following order: light green, dark green, blue and black;
- The dark green color is formed mainly by absorption bands 730 nm ( $\text{Fe}^{2+}$  d-d transitions) and 430 nm ( $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Ti}^{4+}$  IVTC);
- The light green shows lower absorbance compared to the dark green, and additionally, a band at 320 nm ( $\text{Mn}^{2+}$ - $\text{Ti}^{4+}$  IVTC);
- The blue color is distinguished from green colors by the higher absorbance in the 700 nm region ( $\text{Fe}^{2+}$  d-d transitions), and higher FeO content, as well as lower absorbance in the 430 nm region and lower  $\text{TiO}_2$  content;
- The black color is formed by high absorbance in all visible spectra caused by  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$  IVTC (800 nm),  $\text{Fe}^{2+}$  d-d transitions (730 nm),  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Ti}^{4+}$  IVTC (430 nm) and  $\text{Mn}^{2+}$  or  $\text{Mn}^{3+}$  d-d transition (550 nm);
- The pink color is related to Mn but it was not possible to assure the oxidation state of its ions, it is also possible the existence of  $\text{Mn}^{2+}$ - $\text{Mn}^{3+}$  pairs .

This work contributed to increase the number of available chemical and spectroscopic data of tourmalines in the literature. Furthermore, this is the first detailed tourmaline study the granitic pegmatites from central Brazil. Besides, the results can be used to support future studies in treatments for color enhancement in tourmalines from Mata Azul Pegmatitic Field.

*Acknowledgements.* We are indebted to Nilson F. Botelho for the electron-microprobe analysis and benefic discussions, to Cristiano Fantini for letting us to use the UV-VIS laboratory. And we also want to thank Jian Xiong for the Excel™ worksheet for the calculation of structural formulae of tourmaline.

### 3.6 References

Alvarenga CJS, Botelho NF, Dardene MA, et al (2007) Geologia da folha Cavalcante SD.23-V-C-V 1:100.000.

Bosi F, Andreozzi GB, Hålenius U, Skogby H (2015) Experimental evidence for partial Fe<sup>2+</sup> disorder at the Y and Z sites of tourmaline: a combined EMP, SREF, MS, IR and OAS study of schorl. *Mineral Mag* 79:515–528. doi: 10.1180/minmag.2015.079.3.01

Bosi F, Balić-Žunić T, Surour AA (2010) Crystal structure analyses of four tourmaline specimens from the Cleopatra's Mines (Egypt) and Jabal Zalm (Saudi Arabia), and the role of Al in the tourmaline group. *Am Mineral* 95:510–518. doi: 10.2138/am.2010.3357

Bosi F, Skogby H (2013) Oxy-dravite, Na(Al<sub>2</sub>Mg)(Al<sub>5</sub>Mg)(Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>)(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>O, a new mineral species of the tourmaline supergroup. *Am. Mineral* 98:1442–1448. doi: 10.2138/am.2013.4441

Bosi F, Skogby H, Hålenius U, Reznitskii L (2013) Crystallographic and spectroscopic characterization of Fe-bearing chromo-alumino-povondraite and its relations with oxy-chromium-dravite and oxy-dravite. *Am Mineral* 98:1557–1564. doi: 10.2138/am.2013.4447

Bosi F, Skogby H, Reznitskii L, Halenius U (2014) Vanadio-oxy-dravite, NaV<sub>3</sub>(Al<sub>4</sub>Mg<sub>2</sub>)(Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>)(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>O, a new mineral species of the tourmaline supergroup. *Am Mineral* 99:218–224.

Burns PC, Macdonald DJ, Hawthorne FC (1994) The Crystal Chemistry of Manganese-Bearing Elbaite. *Can Mineral* 32:31–41.



Castañeda C (2002) Caracterização Mineralógica de Amostras Naturais e Tratadas de Turmalinas e Morganitas do Distrito Pegmatítico de Araçuaí, Minas Gerais. Phd Thesis. 230 p. Universidade de Brasília

Castañeda C, Botelho NF, Krambrock K, et al (2006a) Centros paramagnéticos em elbaíta rosa natural e irradiada. *GEONOMOS* 14:7–15.

Castañeda C, Eeckhout SG, da Costa GM, et al (2006b) Effect of heat treatment on tourmaline from Brazil. *Phys Chem Miner* 33:207–216. doi: 10.1007/s00269-006-0067-0

Černý P (1990) Distribution, affiliation and derivation of rare-element granitic pegmatites in the Canadian Shield. *Geol Rundschau* 79:183–226.

Černý P (1991) Rare-element granitic Pegmatites. Part I Anatomy and internal evolution of Pegmatite Deposites. *Geosci Canada* 18:49–67.

Cuadros FA, Botelho NF, Fuck RA, Dantas EL (2017a) The Ticunzal Formation in central Brazil: Record of Rhyacian sedimentation and metamorphism in the western border of the São Francisco Craton. *J South Am Earth Sci* 79:3017–325. doi: 10.1016/j.jsames.2017.01.011

Cuadros FA, Botelho NF, Fuck RA, Dantas EL (2017b) The peraluminous Aurumina Granite Suite in central Brazil: An example of mantle-continental crust interaction in a Paleoproterozoic cordilleran hinterland setting? *Precambrian Res* 299:75–100. doi: 10.1016/j.precamres.2017.07.029

da Fonseca-Zang WA, Zang JW, Hofmeister W (2008) The Ti-Influence on the Tourmaline Color. *J Braz Chem Soc* 19:1186–1192. doi: 10.1590/S0103-50532008000600020

de Almeida FFM, Hasui Y, de Brito Neves BB, Fuck RA (1981) Brazilian structural provinces: An introduction. *Earth-Science Rev* 17:1–29. doi: 10.1016/0012-8252(81)90003-9

Dyar MD, Taylor ME, Lutz TM, et al (1998) Inclusive chemical characterisation of tourmaline: Mossbauer study of Fe valence and site occupancy. *Am Mineral* 83:848–864.

Filip J, Bosi F, Novák M, et al (2012) Iron redox reactions in the tourmaline structure: High-temperature treatment of Fe<sup>3+</sup>-rich schorl. *Geochim Cosmochim Acta* 86:239–256. doi: 10.1016/j.gca.2012.02.031

Henry DJ, Dutrow BL (2012) Tourmaline at diagenetic to low-grade metamorphic conditions: Its petrologic applicability. *Lithos* 154:16–32. doi: 10.1016/j.lithos.2012.08.013

Henry DJ, Novák M, Hawthorne FC, et al (2011) Nomenclature of the tourmaline-supergroup minerals. *Am Mineral* 96:895–913. doi: 10.2138/am.2011.3636

Krambrock K, Pinheiro MVB, Medeiros SM, et al (2002) Investigation of radiation-induced yellow color in tourmaline by magnetic resonance. *Nucl Instruments Methods Phys Res* 191:241–245.

Krambrock K, Pinheiro MVB, Medeiros SM, et al (2004) Correlation of irradiation-induced yellow color with the O- hole center in tourmaline. *Phys Chem Miner* 31:168 – 175.

Lacerda Filho, J.V., Resende, A.; Silva A (1999) Geologia e recursos minerais do estado de Goiás e Distrito Federal. Programa levantamentos geológicos básicos do Brasil. CPRM/METAGO/UnB, Goiânia, Mapa geológico e de recursos mineral, escala 1:500000.

Liu X, Feng X, Fan J, Guo S (2011) Optical absorption spectra of tourmaline crystals from Altay, China. *CHINESE Opt Lett* 9:1–4. doi: 10.3788/COL201109.083001.Tourmaline

Maneewong A, Seong BS, Shin EJ, et al (2016) Color change of tourmaline by heat treatment and electron beam irradiation: UV-Visible, EPR, and Mid-IR spectroscopic analyses. *J Korean Phys Soc* 68:83–92. doi: 10.3938/jkps.68.83

Marques G. (2009) Geologia dos grupos Araí e Serra da Mesa e seu embasamento no sul de Tocantins. Master's degree dissertation. 116p. University of Brasília.

Pezzotta F, Laurs BM (2011) Tourmaline: The kaleidoscopic gemstone. *Elements* 7:333–338. doi: 10.2113/gselements.7.5.333

Pieczka A, Kraczka J, Zabinski W (1997) Mossbauer spectra of Fe<sup>3+</sup>-poor schorls: reinterpretation of the spectra on a basis of an ordered structure model. In: International symposium on tourmaline, abstract, Nove Mesto na Morave, Czech Republic,. pp 74–75

Polo HJO& D (2013) Carta geológica: folha Mata Azul SD.22-X-DIIProjecto Noroeste de Goiás, CPRM.

Queiroz H de A (2016) Sistema granito – pegmatito da Suíte Mata Azul, Tocantins/Goiás: geologia, gênese e mineralização. Phd thesis. 131p. University of Brasília

Queiroz HDA, Botelho NF (2017) Fosfatos de Fe e Mn primários e secundários em pegmatitos graníticos do Campo Pegmatítico Mata Azul, Jaú do Tocantins, TO, Brasil. *Geol USP Série Científica* 17:159. doi: 10.11606/issn.2316-9095.v17-121274

Reddy BJ, Frost RL, Martens WN, et al (2007) Spectroscopic characterization of Mn-rich tourmalines. *Vib Spectrosc* 44:42–49. doi: 10.1016/j.vibspec.2006.07.010

Reznitskii L, Clark CM, Hawthorne FC, et al (2014) Chromo-alumino-povondraite, NaCr<sub>3</sub>(Al<sub>4</sub>Mg<sub>2</sub>)(Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>)(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub> O, a new mineral species of the tourmaline supergroup. 99:1767–1773.

Rossmann GR (2014) Optical Spectroscopy. *Rev Mineral Geochemistry* 78:371–398.

Rossmann GR, Mattson SM (1986) Yellow, Mn-rich elbaite with Mn-Ti intervalence charge transfer. *Am Mineral* 71:599–602.

Taran MN, Dyar MD, Naumenko I V., Vyshnevsky OA (2015) Spectroscopy of red dravite from northern Tanzania. *Phys Chem Miner* 42:559–568. doi: 10.1007/s00269-015-0743-z

Taran MN, Lebedev AS, Platonov AN (1993) Optical absorption spectroscopy of synthetic tourmalines. *Phys Chem Miner* 20:209–220. doi: 10.1007/BF00200123

Taran MN, Rossman GR (2002) High-temperature, high-pressure optical spectroscopic study of ferric-iron-bearing tourmaline. *Am Mineral* 87:1148–1153. doi: 10.2138/am-2002-8-913

Tindle AG, Breaks FW, Selway JB (2002) Tourmaline in petalite-subtype granitic pegmatites: Evidence of fractionation and contamination from the Pakeagama Lake and Separation Lake areas of northwestern Ontario, Canada. *Can Mineral* 40:753–788. doi: 10.2113/gscanmin.40.3.753

## 4 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Com base na distribuição química de seus cátions e ânions as amostras verde claro, verde escuro e azul foram classificadas como flúor-elbaita, as análises da amostra rosa variaram entre flúor-elbaíta, elbaíta e flúor-liddicoatita e as análises da amostra preta variaram entre shorlita e foitita (Henry *et al.*(2011). Todas as análises químicas se encontram nas tabelas 6-1 a 6-5 em anexo.

O Fe foi o elemento de transição com maior teor nas amostras verde claro, verde escuro, azul e preta, aumentando nessa mesma ordem. Nos resultados Mössbauer os espectros foram ajustadas com 3 ou 4 dubletos. Sendo que todas tiveram 2 dubletos atribuídos à  $Fe^{2+}$  em sítios Y (Bosi *et al.* 2010; Filip *et al.* 2012; Taran *et al.* 2015) com diferentes vizinhanças e outro dubleto não definido, caracterizado pelo menor valor de desdobramento quadrupolar, que poderia ser  $Fe^{2+}$  em um terceiro sítio Y (Castañeda *et al.* 2006b; Bačík *et al.* 2011), ou  $Fe^{2+}$  em sítio Z (Bosi *et al.* 2010, Filipe *et al.* 2012).

Apenas a amostra preta se diferenciou claramente das outras amostras nas análises Mössbauer, apresentando em seu ajuste um dubleto a mais ( $\delta= 0,78(\text{mm/s})$  e  $\Delta= 1,22 (\text{mm/s})$ ). Tal dubleto foi atribuído á transferência de carga entre  $Fe^{2+}$ - $Fe^{3+}$  situados em sítios adjacentes (Ertl *et al.* 2012, Filipe *et al.* 2012).

Em relação às análises de Espectroscopia Ótica, as amostras verde claro e preta eram muito friáveis o que impossibilitava a preparação das plaquetas, e a tentativa de adquirir os espectros de absorção a partir das lâminas delgadas utilizadas nas análises de Microsonda Eletrônica só funcionou para as amostras azul e preta, pois as demais eram muito claras àquela espessura (0,03mm). Portanto somente os resultados de turmalina pulverizada foram utilizados na discussão do artigo. No entanto, foi possível observar que todos os espectros de absorção da lâmina das plaquetas e do material pulverizado de turmalinas de cor azul apresentaram absorção semelhante (Fig.3-5, Figura 4-1), assim como os espectros de lâmina e material pulverizado de turmalina preta (430, 550, 670, 730 e 800nm) (Fig.3-5, Figura 4-2) e os espectros das plaquetas e do material pulverizado de turmalinas rosa (395 e 520 nm) (Fig.3-6 e Figura 4-3). Somente a amostra verde escuro apresentou bandas adicionais no espectro das plaquetas (Figura 4-4) em relação ao espectro de material pulverizado Fig.3-4), tais bandas possuem intensidade muito fraca e estão centradas à 495, 550 nm, já as bandas em comum estão em 430, 730 nm e apresentaram alta intensidade.

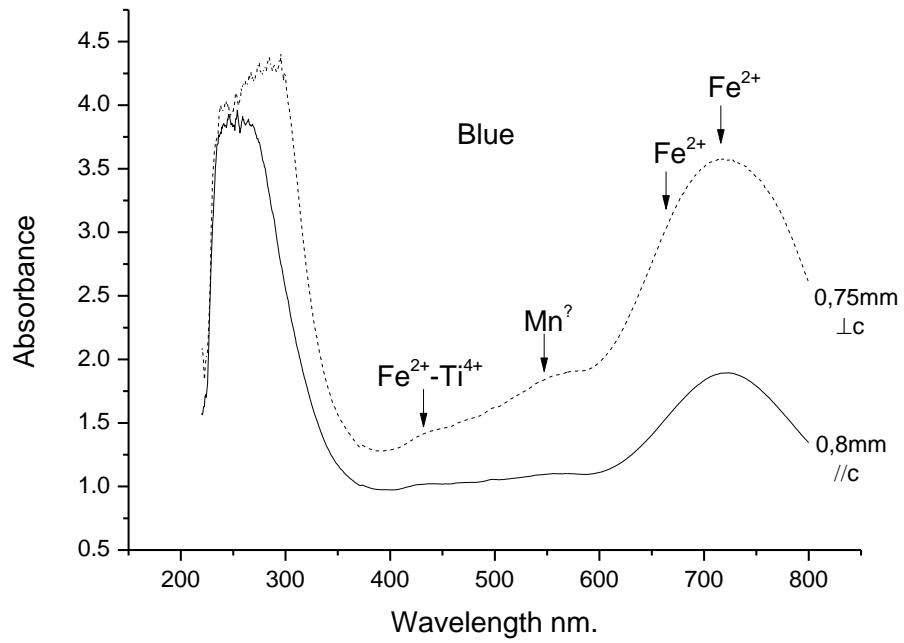


Figura 4-1- Espectro de absorção das plaquetas de turmalina azul.

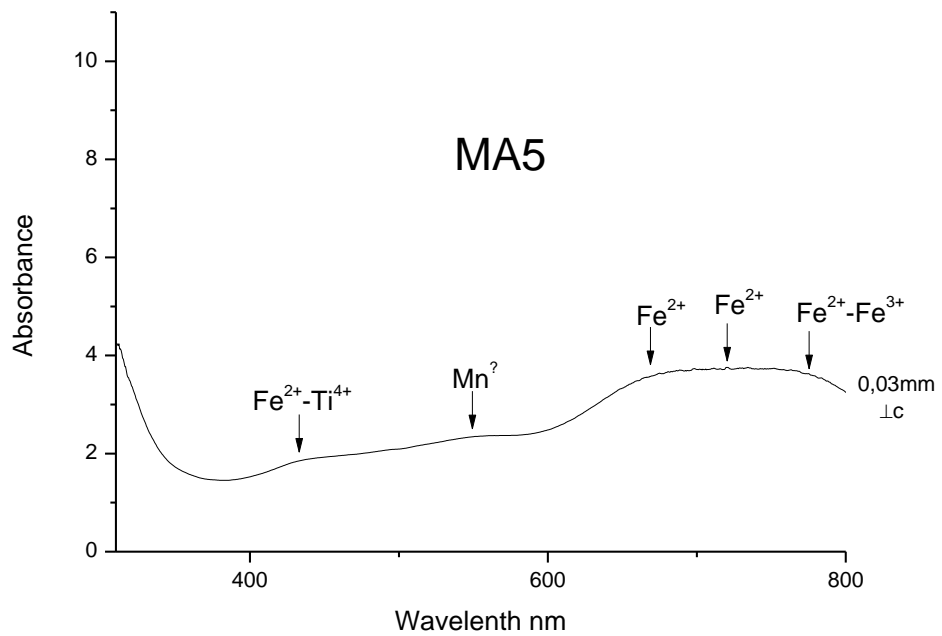


Figura 4-2- Espectro de absorção da lâmina delgada de turmalina preta.

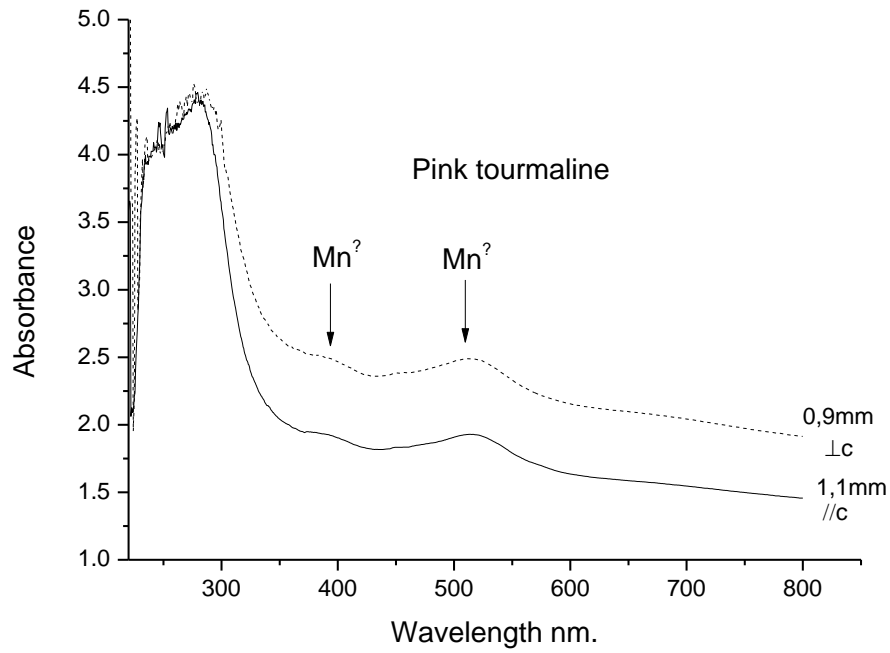


Figura 4-3- Espectro de absorção das plaquetas de turmalina rosa.

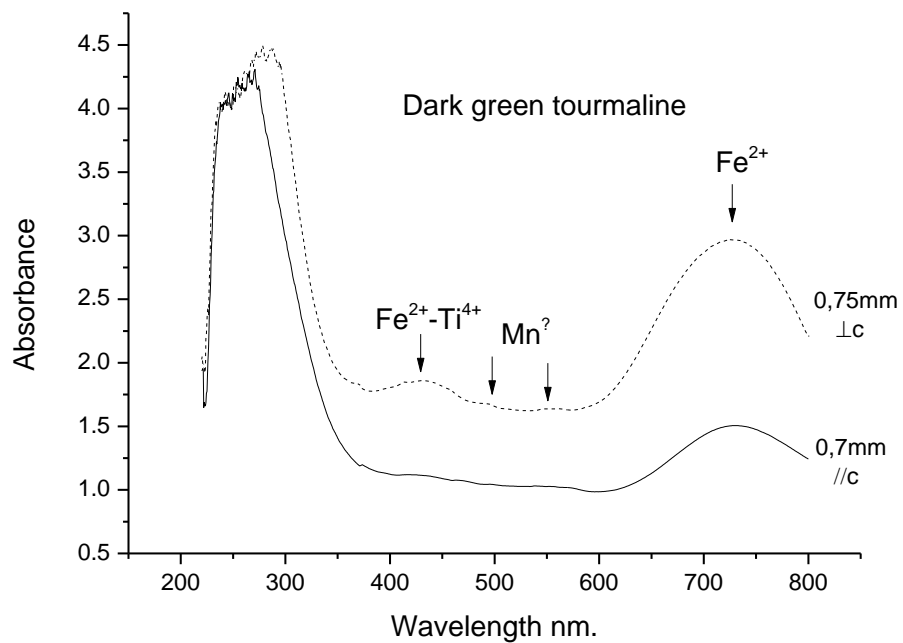


Figura 4-4 - Espectro de absorção das plaquetas de turmalina verde escura.

A absorção na região 730nm do espectro foi positivamente relacionada ao teor de FeO encontrado nos resultados químicos das turmalinas verde claro, verde escuro,

azul e preta, pois eles aumentaram na mesma ordem. Considerando os resultados Mossbauer que apontaram a presença de  $\text{Fe}^{2+}$  em todas as amostras, esta banda (730nm), assim como a banda à 670nm, foram atribuídas transições eletrônicas d-d do íon  $\text{Fe}^{2+}$  (Castañeda 2002; Taran and Rossman 2002; Bosi and Skogby 2013).

Considerando os resultados Mossbauer, a banda de absorção em torno de 800nm foi relacionada à transferência de carga entre  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$ , esse par pode também estar contribuindo para intensificar a banda à 730nm dos espectros de turmalina preta (Rossman 2014).

Bandas próximas a 430nm essa já foram descritas na literatura em turmalinas muitas vezes e tiveram várias atribuições como transições d-d de  $\text{V}^{3+}$  em coordenação octaédrica (Bosi *et al.* 2014), de  $\text{Cr}^{3+}$  (Bosi *et al.* 2013a; Reznitskii *et al.* 2014 Taran *et al.* 1993), transferência de carga entre íons  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{Fe}^{3+}$  (Liu *et al.* 2011),  $\text{Ti}^{3+}$ - $\text{Ti}^{4+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Ti}^{4+}$  ou  $\text{Ti}^{3+}$ - $\text{Ti}^{4+}$ - $\text{Fe}^{3+}$  (Da Fonseca-Zang *et al.* 2008), ou somente como transferência de carga entre  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Ti}^{4+}$  (Rossman 2014). Os teores de V e Cr se apresentaram muito próximos aos limites de detecção, e não parecem estar relacionados a causas de cores nessas amostras. Também é pouco provável que haja pares iônicos com  $\text{Fe}^{3+}$  em sítios adjacentes nas amostras, pois nenhuma delas apresentou ferro férrico na análise Mössbauer. Descartou-se a possibilidade de existência de pares envolvendo  $\text{Ti}^{3+}$ , uma vez que esse estado de oxidação só é formado em condições muito mais redutoras do que aquelas encontradas no ambiente terrestre (Rossman 2014). Tendo em vista ainda que essa banda é mais intensa na turmalina verde escura do que na verde clara, assim como os teores de ferro e titânio apresentaram-se mais altos nas análises da lâmina de turmalina verde escura, atribui-se essa banda a transferência de carga entre pares  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Ti}^{4+}$ .

O espectro de absorção de turmalina verde clara pulverizada apresenta adicionalmente ao da verde escura uma banda em torno de 320nm. Essa banda foi atribuída ao processo de transferência de carga entre  $\text{Mn}^{2+}$ - $\text{Ti}^{4+}$  (Rossman and Mattson (1986)). Tal atribuição corrobora com os resultados de Microsonda eletrônica, tendo em vista que o maior teor de Mn encontrado foi o da amostra verde clara.

Com relação à causa de cor da turmalina rosa, embora as análises de microsonda não tenham apresentado anomalias em Mn em relação às outras cores, este foi o metal de transição com maior concentração na amostra. Além disso, o conteúdo de Fe dessa variedade foi inferior aos dos outros espécimes em no mínimo 100 vezes, o que impossibilitou a análise da amostra por Espectroscopia Mössbauer. O manganês já



foi descrito anteriormente como causa de cor em variedade rosa de minerais, como, por exemplo, em elbaítas rosadas (Castaneda 2002; Reddy *et al.* 2007; Liu *et al.* 2011; Maneewong *et al.* 2016), e na variedade rosa de berilo, Morganita, estudada por Castaneda (2002). Além disso, as bandas 395 e 512 nm, são atualmente atribuídas a íons de Mn, embora suas valências sejam um assunto bem controverso na literatura (Castaneda 2002; Castañeda *et al.* 2006a; Liu *et al.* 2011; Maneewong *et al.* 2016). Por exemplo, Castañeda *et al.* (2006a) atribuiu à bandas 460 e 520 nm à transições d-d de  $Mn^{2+}$  distribuídos em dois sítios Y, magneticamente não equivalentes. Liu *et al.* (2011) e Maneewong *et al.* (2016) atribuíram bandas próximas à 390 e 520 nm ao íon  $Mn^{3+}$ , uma vez que esse íon possui transições d-d spin permitidas, possuindo um maior coeficiente de absorção do que os íons  $Mn^{2+}$  (Maneewong *et al.* 2016). É possível ainda que a cor rosa seja causada por interações de transferência de carga entre  $Mn^{2+}$ - $Mn^{3+}$  (Pezzotta and Laurs 2011).

Com base nos dados obtidos, conclui-se o que se segue em relação às amostras estudadas:

- As cores verde claro, verde escuro, azul e preta se relacionam ao teor de FeO, com teores crescentes nessa mesma ordem.
- A cor verde escura é formada devido às bandas de absorção ~430 nm (transferência de carga entre  $Fe^{2+}$ - $Ti^{4+}$ ), e ~730nm (transições em orbitais d-d do íon  $Fe^{2+}$ );
- A cor verde clara apresenta menor absorção na região do visível comparada à verde escura e apresenta adicionalmente uma banda à 320 nm (transferência de carga entre  $Mn^{2+}$ - $Ti^{4+}$ ).
- A cor azul é diferenciada das cores verdes por maior absorção na região 730 nm, e maior teor de FeO, assim como menor absorção em 430 nm e menor teor de  $TiO_2$ ;
- A cor preta é formada pela alta absorção em toda região do visível causada por transferência de carga entre  $Fe^{2+}$ - $Fe^{3+}$  (800 nm) transições em orbitais d-d do íon  $Fe^{2+}$  (730nm), transferência de carga entre  $Fe^{2+}$ - $Ti^{4+}$  (430nm) transições em orbitais d-d de íons  $Mn^{2+}$  ou  $Mn^{3+}$  (550nm).
- A cor rosa está ligada ao metal de transição manganês; no entanto, não foi possível concluir o estado de oxidação deste metal, considera-se ainda

a possibilidade de existência interação de transferência de carga entre íons  $Mn^{2+}$ - $Mn^{3+}$ .

A presente pesquisa contribuiu com o aprimoramento do banco de dados químicos e espectroscópicos de turmalinas da literatura. Além disso, constataram-se para as amostras estudadas, algumas causas de cores já descritas anteriormente para turmalinas de outras regiões. Este foi o primeiro trabalho mineralógico detalhado sobre turmalinas na região central do Brasil. Os resultados apresentados poderão ser utilizados para auxiliar futuros estudos de técnicas de melhoramento de cor das turmalinas provenientes do campo pegmatítico Mata Azul, que visem proporcionar condições para a produção de gemas comercialmente mais atraentes.

Pesquisas futuras podem ainda abranger uma maior caracterização dos íons de Manganês dessas turmalinas, com o intuito de responder a questão em aberto sobre seu estado de oxidação nas amostras de cor rosa utilizando-se técnicas adicionais a como Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios (XPS). Recomenda-se também a Análise do Li pela técnica LA-ICP-MS.

## 5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ahn, Y., Seo, J., and Park, J. (2013) Electronic and vibrational spectra of tourmaline – The impact of electron beam irradiation and heat treatment. *Vibrational Spectroscopy*, 65, 165–175.
- Alvarenga, C.J.S., Botelho, N.F., Dardene, M.A., Lima, O.N.B., and Machado, M.A. (2007) *Geologia da folha Cavalcante SD.23-V-C-V 1:100.000*, 67 p. CPRM - Serviço Geológico do Brasil.
- Andreozzi, G.B., Bosi, F., and Longo, M. (2008) Linking Mossbauer and structural parameters in elbaite-schorl-dravite tourmalines. *American Mineralogist*, 93, 658–666.
- Babinska, J., Dyrek, K., Pieczka, A., and Sojka, Z. (1999) X and Q band EPR studies of paramagnetic centres in natural and heated tourmaline Joanna. *European Journal of Mineralogy*, 20, 233–240.
- Bačík, P., Ozdín, D., Miglierini, M., Kardošová, P., Pentrák, M., and Haloda, J. (2011) Crystallochemical effects of heat treatment on Fe-dominant tourmalines from Dolní Bory (Czech Republic) and Vlachovo (Slovakia). *Physics and Chemistry of Minerals*, 38, 599–611.
- Bačík, P., Fridrichová, J., Štubňa, J., and Antal, P. (2015) Application of spectroscopic methods in mineralogical and gemmological research of gem tourmalines, 7, 1–9.
- Barton, R. (1969) Refinement of the crystal structure of buergerite and the absolute orientation of tourmalines. *Acta Crystallographica*, 25, 1524–1533.
- Bosi, F., and Skogby, H. (2013a) Oxy-dravite,  $\text{Na}(\text{Al}_2\text{Mg})(\text{Al}_5\text{Mg})(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{O}$ , a new mineral species of the tourmaline supergroup. *American Mineralogist*, 98, 1442–1448.
- Bosi, F., and Skogby, H. (2013b) Oxy-dravite,  $\text{Na}(\text{Al}_2\text{Mg})(\text{Al}_5\text{Mg})(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{O}$ , a new mineral species of the tourmaline supergroup. *American Mineralogist*, 98, 1442–1448.
- Bosi, F., Balić-Žunić, T., and Surour, A.A. (2010) Crystal structure analyses of four tourmaline specimens from the Cleopatra's Mines (Egypt) and Jabal Zalm (Saudi Arabia), and the role of Al in the tourmaline group. *American Mineralogist*, 95, 510–518.

- Bosi, F., Skogby, H., Hålenius, U., and Reznitskii, L. (2013a) Crystallographic and spectroscopic characterization of Fe-bearing chromo-alumino-povondraite and its relations with oxy-chromium-dravite and oxy-dravite. *American Mineralogist*, 98, 1557–1564.
- Bosi, F., Andreozzi, G.B., Skogby, H., Lussier, A.J., Abdu, Y., and Hathorne, F.C. (2013b) Fluor-elbaite,  $\text{Na}(\text{Li}_{1.5} \text{Al}_{1.5})\text{Al}_6 (\text{Si}_6 \text{O}_{18}) (\text{BO}_3)_3 (\text{OH})_3 \text{F}$ , a new mineral species of the tourmaline supergroup. *American Mineralogist*, 98, 297–303.
- Bosi, F., Reznitskii, L.Z., and Sklyarov, E. V. (2013c) Oxy-vanadium-dravite,  $\text{NaV}_3 (\text{V}_4 \text{Mg}_2) (\text{Si}_6 \text{O}_{18}) (\text{BO}_3)_3 (\text{OH})_3 \text{O}$ : Crystal structure and redefinition of the “vanadium-dravite” tourmaline. *American Mineralogist*, 98, 501–505.
- Bosi, F., Skogby, H., Reznitskii, L., and Halenius, U. (2014) Vanadio-oxy-dravite,  $\text{NaV}_3(\text{Al}_4\text{Mg}_2)(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{O}$ , a new mineral species of the tourmaline supergroup. *American Mineralogist*, 99, 218–224.
- Bosi, F., Andreozzi, G.B., Hålenius, U., and Skogby, H. (2015) Experimental evidence for partial  $\text{Fe}^{2+}$  disorder at the Y and Z sites of tourmaline: a combined EMP, SREF, MS, IR and OAS study of schorl. *Mineralogical Magazine*, 79, 515–528.
- Burns, P.C., Macdonald, D.J., and Hawthorne, F.C. (1994) The Crystal Chemistry of Manganese-Bearing Elbaite. *The Canadian Mineralogist*, 32, 31–41.
- Burns, R.G. (1970) Mineralogical applications of crystal field theory, 224 p. (W.B. Harland, S.O. Agrell, D. Davies, & H.F. Hughes, Eds.). Cambridge University Press, London.
- Castañeda C (2002) Caracterização Mineralógica de Amostras Naturais e Tratadas de Turmalinas e Morganitas do Distrito Pegmatítico de Araçuaí, Minas Gerais. Phd Thesis. 230 p. Universidade de Brasília
- Castañeda, C., Botelho, N.F., Krambrock, K., Dantas, M.S., and Carlos, P.-S.A. (2006a) Centros paramagnéticos em elbaíta rosa natural e irradiada. *GEONOMOS*, 14, 7–15.
- Castañeda, C., Eeckhout, S.G., da Costa, G.M., Botelho, N.F., and De Grave, E. (2006b) Effect of heat treatment on tourmaline from Brazil. *Physics and Chemistry of Minerals*, 33, 207–216.
- Černý, P. (1990) Distribution, affiliation and derivation of rare-element granitic

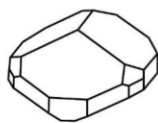
- pegmatites in the Canadian Shield. *Geol. Rundschau*, 79, 183–226.
- (1991a) Rare-element granitic Pegmatites. Part I Anatomy and internal evolution of Pegmatite Deposits. *Geoscience Canada*, 18, 49–67.
- (1991b) Rare-element granitic pegmatites. Part II: regional to global environments and petrogenesis. *Geoscience Canada*.
- Clark, C.M. (2007) TOURMALINE : STRUCTURAL FORMULA CALCULATIONS. *The Canadian Mineralogist*, 45, 229–237.
- Cuadros, F.A., Botelho, N.F., Fuck, R.A., and Dantas, E.L. (2017) The peraluminous Aurumina Granite Suite in central Brazil: An example of mantle-continental crust interaction in a Paleoproterozoic cordilleran hinterland setting? *Precambrian Research*, 299, 75–100.
- Cuadros, F.A., Botelho, N.F., Fuck, R.A., and Dantas, E.L. (2017) The Ticunzal Formation in central Brazil: Record of Rhyacian sedimentation and metamorphism in the western border of the São Francisco Craton. *Journal of South American Earth Sciences*, 79, 3017–325.
- Da Fonseca-Zang, W.A., Zang, J.W., and Hofmeister, W. (2008) The Ti-Influence on the Tourmaline Color. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 19, 1186–1192.
- Dardenne, M.A. (2000) America, Tectonic evolution of South. In 31st International Geological Congress, pp. 231–263.
- de Almeida, F.F.M., Hasui, Y., de Brito Neves, B.B., and Fuck, R.A. (1981) Brazilian structural provinces: An introduction. *Earth-Science Reviews*, 17, 1–29.
- de Coster, M., Pollak, H., and Amelinckx, S. (1963) A Study of Mossbauer Absorption in Iron Silicates. *physica status solidi*, 3, 283–288.
- de Sousa, I.M.C. (2015) GEOLOGIA, GEOCRONOLOGIA E GEOQUÍMICA DO EMBASAMENTO GRANÍTICO PALEOPROTEROZÓICO EM NATIVIDADE, FAIXA BRASÍLIA NORTE. Universidade de Brasília.
- Dias CH (2015) Mineralogia, tipologia e causas de cor de espodumênios da Província Pegmatítica Oriental do Brasil e química mineral de Nb-tantalatos da Mina da Cachoeira (Minas Gerais). Master's degree dissertation. 127p. Universidade Federal de Minas Gerais
- Dutrow, B.L., and Henry, D.J. (2011) Tourmaline: A geologic DVD. *Elements*, 7, 301–

- Dyar, M.D., Taylor, M.E., Lutz, T.M., Francis, C. a, Guidotti, C. V, and Wise, M. (1998) Inclusive chemical characterisation of tourmaline: Mossbauer study of Fe valence and site occupancy. *American Mineralogist*, 83, 848–864.
- Filip, J., Bosi, F., Novák, M., Skogby, H., Tuček, J., Čuda, J., and Wildner, M. (2012) Iron redox reactions in the tourmaline structure: High-temperature treatment of Fe<sup>3+</sup>-rich schorl. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 86, 239–256.
- Henry, D.J., and Dutrow, B.L. (2012) Tourmaline at diagenetic to low-grade metamorphic conditions: Its petrologic applicability. *Lithos*, 154, 16–32.
- Henry, D.J., Novák, M., Hawthorne, F.C., Ertl, A., Dutrow, B.L., Uher, P., and Pezzotta, F. (2011) Nomenclature of the tourmaline-supergroup minerals. *American Mineralogist*, 96, 895–913.
- Krambrock, K., Pinheiro, M.V.B., Medeiros, S.M., Guedes, K.J., Schweizer, S., and Spaeth, J.-M. (2002) Investigation of radiation-induced yellow color in tourmaline by magnetic resonance. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 191, 241–245.
- (2004) Correlation of irradiation-induced yellow color with the O- hole center in tourmaline. *Physics and Chemistry of Minerals*, 31, 168 – 175.
- Kuzmann, E., Nagy, S., Vértes, A., Weiszbürg, T.G., and Garg, V.K. (1998) Geological and Mineralogical Applications of Mössbauer Spectroscopy. In *Nuclear Methods in Mineralogy and Geology: Techniques and Applications* pp. 285–376.
- Lacerda Filho, J.V., Resende, A.; Silva, A. (1999) Geologia e recursos minerais do estado de Goiás e Distrito Federal. Programa levantamentos geológicos básicos do Brasil. CPRM/METAGO/UnB, Goiânia, Mapa geológico e de recursos mineral, escala 1:500000.
- Liccardo, A., and Jordt-Evangelista, H. (2013) Ocorrência De Corindon Na Porção Leste De Minas Gerais. *Revista Geonomos*, 8, 39–45.
- Liu, X., Feng, X., Fan, J., and Guo, S. (2011) Optical absorption spectra of tourmaline crystals from Altay , China. *CHINESE OPTICS LETTERS*, 9, 1–4.
- Lussier, A.J., Hawthorne, F.C., Abdu, Y., Herwig, S., Michaelis, V.K., Aguiar, P.M., and Kroeker, S. (2011) The crystal chemistry of “wheatsheaf” tourmaline from Mogok, Myanmar. *Mineralogical Magazine*, 75, 65–86.

- MACDONALD, D.J., HAWTHORNE, F.C., and GRICE, J.D. (1993) Foitite,  $[\text{Fe}_{2+2}(\text{Al},\text{Fe}^{3+})]\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$ , a new alkali-deficient tourmaline: description and crystal structure. *American Mineralogist*, 78, 1299–1303.
- Maneewong, A., Seong, B.S., Shin, E.J., Kim, J.S., and Kajornrith, V. (2016) Color change of tourmaline by heat treatment and electron beam irradiation: UV-Visible, EPR, and Mid-IR spectroscopic analyses. *Journal of the Korean Physical Society*, 68, 83–92.
- Marques G. (2009) Geologia dos grupos Araí e Serra da Mesa e seu embasamento no sul de Tocantins. Master's degree dissertation. 116p. University of Brasília.
- Pan, Y., and Nilges, M.J. (2014) Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy: Basic Principles, Experimental Techniques and Applications to Earth and Planetary Sciences. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 655–690.
- Pezzotta, F., and Laurs, B.M. (2011) Tourmaline: The kaleidoscopic gemstone. *Elements*, 7, 333–338.
- Pieczka, A., Kraczka, J., and Zabinski, W. (1997) Mossbauer spectra of  $\text{Fe}^{3+}$ -poor schorls: reinterpretation of the spectra on a basis of an ordered structure model. In International symposium on tourmaline, abstract, Nove Mesto na Morave, Czech Republic, pp. 74–75.
- Polo, H.J.O.& D. (2013) Carta geológica: folha Mata Azul SD.22-X-DIIProjeto Noroeste de Goiás, CPRM.
- Queiroz H de A (2016) Sistema granito – pegmatito da Suíte Mata Azul, Tocantins/Goiás: geologia, gênese e mineralização. Phd thesis. 131p. University of Brasília
- Queiroz, H.D.A., and Botelho, N.F. (2017) Fosfatos de Fe e Mn primários e secundários em pegmatitos graníticos do Campo Pegmatítico Mata Azul, Jaú do Tocantins, TO, Brasil. *Geologia USP. Série Científica*, 17, 159.
- Reddy, B.J., Frost, R.L., Martens, W.N., Wain, D.L., and Kloprogge, J.T. (2007) Spectroscopic characterization of Mn-rich tourmalines. *Vibrational Spectroscopy*, 44, 42–49.
- Reznitskii, L., Clark, C.M., Hawthorne, F.C., Grice, J.D., Skogby, H., Hålenius, U., and Bosi, F. (2014) Chromo-alumino-povondraite,  $\text{NaCr}_3(\text{Al}_4\text{Mg}_2)(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{O}$ , a new mineral species of the tourmaline supergroup, 99, 1767–1773.

- Rossmann, G.R. (2014) Optical Spectroscopy. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 78, 371–398.
- Rossmann, G.R., and Mattson, S.M. (1986) Yellow, Mn-rich elbaite with Mn-Ti intervalence charge transfer. *American Mineralogist*, 71, 599–602.
- Silva, S.F., Moura, M.A., and Queiroz, H.A. (2017) Mineralogical characterization of tourmalines from Mata Azul Field, Central region of Brazil. In *Tourmaline 2017 International Symposium* pp. 33–34. Skalský dvur, Czech Republic.
- Simmons, W.B., Pezzotta, F., Shigley, J.E., and Beurlen, H. (2012) Granitic Pegmatites as Sources of Colored Gemstones. *Elements*, 281–288.
- Soares, D.R., Ferreira, A.C.M., Beurlen, H.B., Lima, R.J. da S., Suassuna Filho, J., and Lourenço Neto, M. (2012) ESTUDO DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-VIS DA GAHNITA GEMOLÓGICA DO PEGMATITO ALTO MIRADOR, PROVÍNCIA PEGMATÍTICA DA BORBOREMA, NE DO BRASIL. *Estudos Geológicos*, 22, 21–32.
- Taran, M.N., and Rossmann, G.R. (2002) High-temperature, high-pressure optical spectroscopic study of ferric-iron-bearing tourmaline. *American Mineralogist*, 87, 1148–1153.
- Taran, M.N., Lebedev, A.S., and Platonov, A.N. (1993) Optical absorption spectroscopy of synthetic tourmalines. *Physics and Chemistry of Minerals*, 20, 209–220.
- Taran, M.N., Dyar, M.D., Naumenko, I. V., and Vyshnevsky, O.A. (2015) Spectroscopy of red dravite from northern Tanzania. *Physics and Chemistry of Minerals*, 42, 559–568.
- Tindle, A.G., Breaks, F.W., and Selway, J.B. (2002) Tourmaline in petalite-subtype granitic pegmatites: Evidence of fractionation and contamination from the Pakeagama Lake and Separation Lake areas of northwestern Ontario, Canada. *The Canadian Mineralogist*, 40, 753–788.





### Mineralogical characterization of tourmalines from Mata Azul Pegmatitic Field, Central region of Brazil

<sup>1</sup>Simone Ferreira da Silva<sup>#</sup>, <sup>1</sup>Márcia Abrahão Moura, <sup>1</sup>Hudson de Almeida Queiroz

<sup>1</sup> Universidade de Brasília, <sup>#</sup>simone.geologia@gmail.com

Key words: color, elbaite, Electron Microprobe, Mössbauer spectroscopy, schorl.

#### INTRODUCTION

In the central area of Brazil (Tocantins and Goiás states), in the Mata Azul Pegmatitic Field, a group of simple, beryl- and tourmaline-bearing pegmatites occur (Queiroz 2016). Chemical comparison between natural pink, light and dark green, dark blue and black tourmalines from this region is reported in this work. The discussion focus on color causes and involves electron microprobe and Mössbauer spectroscopy analysis.

#### METHODS

The chemical compositions of tourmalines were established in a JEOL JXA-8230 Electron Microprobe. The samples were analyzed with the following standards: albite (Na), forsterite (Mg), topaz (F), anortite (Al), microcline (Si, K), andradite (Ca, Fe), vanadinite (Cl, V), pyrophanite (Ti, Mn), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cr), ZnO (Zn). The atomic proportions were calculated based on 31 anions (O, OH and F). Li<sub>2</sub>O, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O were calculated by stoichiometry, considering B = 3 apfu (Bosi *et al.* 2014), (OH + F) = 4 apfu and Li = 15 - (T + Z + Y) (Henry *et al.* 2011).

Mössbauer spectra were acquired at room temperature (298K) by using a conventional spectrometer system with a <sup>57</sup>Co/Rh source, providing a nominal activity of 95mCi. Data were recorded in a multi-channel analyzer using 1024 channels for variable velocity range. Run times were 1 to 2 days, but up to one week was applied to test the sample with lower Fe content. The Isomer shifts and the velocity scales were calibrated against  $\alpha$ -Fe foil at room temperature.

#### RESULTS

According to Electron Microprobe results and Henry *et al.* (2011) classification, the samples pink (MA8), light green (MA0), dark green (MA1G) and blue (MA5G) are fluor-elbaites, and the black one (MA5) is schorl.

As stated in Rossman (2014), the electronic transitions involving electrons in the d-orbitals of ions of the first row transition elements are a major cause of color in many minerals. In the samples herein studied, while the tourmaline crystals presented very low contents of V and Cr, the main transitional metals that could be responsible for the colors are Fe, Mn and Ti. The iron content decreases in the following order: MA5, MA5G, MA1G, MA0, MA8. And, in MA5G, it was possible to identify zoning in blue hues, with FeO varying between 8.3 wt. % in the darkest blue part to 7.9 wt. % in the lightest.

The pink sample (MA8) was the only one with greater MnO content than FeO. This indicates that the pink color is probably related to Mn, what is in agreement with previous studies of pink tourmaline from other regions (e.g. Castañeda *et al.* 2006a,b; Maneewong *et al.* 2016; Reddy *et al.* 2007).

It was not possible to acquire a Mössbauer spectrum of the pink sample (MA8) due to its low iron content (0.02 wt. %). The spectra of the other studied samples were fitted with 3 or 4 doublets (Tab. 1).

In the literature, there are two possible interpretations already suggested for the first three doublets values that occurred in all the samples (Tab. 1). Some authors assign the doublet with higher quadrupole value to Fe<sup>2+</sup> in the Y site and the doublet with the lowest

value to Fe<sup>2+</sup> in the Z site (e.g. *Bosi et al. 2010; Bosi et al. 2015; Filip et al. 2012*). Others state that all Fe might be in Y site with different neighboring (e.g. *Castañeda et al. 2006b*).

On this research, there is no further information that could confirm one of those hypotheses. However, even with a partial disordering of Fe<sup>2+</sup> over the Y and Z sites, there are still two doublets for different Y sites. Additionally, despite the non-accurate assignment of the doublet with the lowest quadrupole value, it is possible to suggest that it does not seem to influence the difference of colors between MA0, MA1G and MA5G, as it was fitted in Mössbauer spectra of all those samples at similar percentages. Furthermore, the greatest difference within Mössbauer results was the doublet with isomer shift of 0.78 mm/s and quadrupole splitting of 1.22 mm/s, from MA5 spectrum, that was assigned to the charge transfer between Fe<sup>2+</sup>-Fe<sup>3+</sup> in octahedral adjacent sites (*Bosi et al. 2010; Filip et al. 2012*).

**Table 1.** Room-temperature <sup>57</sup>Fe Mössbauer parameters of samples.  $\delta$  - Isomer Shift,  $\Delta$  - Quadrupole Splitting, A- relative area. ED = electron delocalization \* calibrated on  $\alpha$ -Fe

Sample	$\delta^*(\text{mm/s})$	$\Delta(\text{mm/s})$	A %	Iron valence
MA0 (light green)	1.13	2.33	35.16	Fe <sup>2+</sup> Y2
	1.13	1.6	6.43	Fe <sup>2+</sup> Y3 or Z
	1.07	2.45	58.41	Fe <sup>2+</sup> Y1
MA1G (dark green)	1.13	1.71	9.16	Fe <sup>2+</sup> Y3 or Z
	1.11	2.34	61.77	Fe <sup>2+</sup> Y2
	1.04	2.49	29.07	Fe <sup>2+</sup> Y1
MA5G (dark blue)	1.06	2.38	65.36	Fe <sup>2+</sup> Y1
	1.15	2.29	27.26	Fe <sup>2+</sup> Y2
	1.06	1.28	7.38	Fe <sup>2+</sup> Y3 or Z
MA5 (black)	1.08	2.13	29.49	Fe <sup>2+</sup> Y2
	1.07	1.54	17.27	Fe <sup>2+</sup> Y3 or Z
	1.1	2.47	40.97	Fe <sup>2+</sup> Y1
	0.78	1.22	12.27	Fe <sup>2+</sup> (ED)

#### CONCLUSION

Tourmaline from central Brazil with different colours could be characterized using electron microprobe and Mössbauer spectroscopy analysis. The Fe<sup>2+</sup> content seems to be directly related to the intensity of hues increasing in the following order: light green, dark green, blue (lighter and then darker parts inside the same

crystal) and black. The pink color is associated with Mn.

Based on the Mössbauer results, the black tourmaline was the only one that could be distinguished from the others. Its color might be associated with the pair Fe<sup>2+</sup>-Fe<sup>3+</sup>. The light green, dark green and dark blue specimens could not be differentiated from each other based on these results.

#### REFERENCES

- Bosi, F., et al. (2010): Crystal structure analyses of four tourmaline specimens from the Cleopatra's Mines (Egypt) and Jabal Zalm (Saudi Arabia), and the role of Al in the tourmaline group. *Am. Mineral.* 95:510–518.
- Bosi, F., et al. (2014): Vanadio-oxy-dravite, NaV<sub>3</sub>(Al<sub>4</sub>Mg<sub>2</sub>)(Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>)(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>O, a new mineral species of the tourmaline supergroup. *Am. Mineral.*, 99:218–224.
- Bosi, F., et al. (2015): Experimental evidence for partial Fe<sup>2+</sup> disorder at the Y and Z sites of tourmaline: a combined EMP, SREF, MS, IR and OAS study of schorl. *Mineral. Mag.*, 79:515–528.
- Castañeda, C., et al. (2006a): Centros paramagnéticos em elbaíta rosa natural e irradiada. *Geon.*, 14:7–15.
- Castañeda, C., et al. (2006b): Effect of heat treatment on tourmaline from Brazil. *Phys. Chem. Miner.*, 33:207–216
- Filip, J., et al. (2012): Iron redox reactions in the tourmaline structure: High-temperature treatment of Fe<sup>3+</sup>-rich schorl. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 86:239–256.
- Henry, D., et al. (2011): Nomenclature of the tourmaline-supergroup minerals. *Am. Mineral.*, 96:895–913.
- Maneewong, A., et al. (2016): Color change of tourmaline by heat treatment and electron beam irradiation: UV-Visible, EPR, and Mid-IR spectroscopic analyses. *J. Korean. Phys. Soc.* 68:83–92.
- Queiroz, H. (2016): Sistema granito – pegmatito da Suíte Mata Azul, Tocantins/Goiás: geologia, gênese e mineralização. PhD Thesis, Universidade de Brasília, Brazil.
- Reddy, J., et al. (2007): Spectroscopic characterization of Mn-rich tourmalines. *Vib. Spectrosc.*, 44:42–49.
- Rossmann, R. (2014): Optical Spectroscopy. *Rev. Mineral. Geochem.*, 78:371–398.

Tabela 6-1- Análises químicas da turmalina verde clara (MA0)

Amostra	MA0 Verde Claro				
SiO <sub>2</sub>	38,093	38,664	38,341	37,593	37,683
TiO <sub>2</sub>	0,111	0,029	0,297	0,092	0,072
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38,607	39,149	39,236	38,851	38,612
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,043	0,006	0,000	0,051	0,035
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,061	0,047	0,000	0,000	0,048
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
FeO	1,674	1,79	1,905	1,84	1,884
MgO	0,074	0,035	0,034	0,07	0,029
CaO	0,746	0,668	0,700	0,675	0,643
MnO	1,183	1,105	0,933	0,884	0,971
ZnO	0,027	0,000	0,06	0,137	0,068
Na <sub>2</sub> O	1,854	2,128	2,134	1,959	2,199
K <sub>2</sub> O	0,04	0,032	0,016	0,004	0,049
F	1,182	1,336	1,262	1,219	1,135
Cl	0,01	0,02	0,012	0,007	0,003
H <sub>2</sub> O*	3,21	3,19	3,22	3,17	3,21
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	10,93	11,09	11,06	10,86	10,87
Li <sub>2</sub> O*	2,09	2,17	2,08	1,95	2,04
Total	99,93	101,45	101,29	99,36	99,55
O=F	0,50	0,56	0,53	0,51	0,48
Total*	99,44	100,89	100,76	98,85	99,07

\*Valores calculados por estequiometria

Tabela 6-2- Análises químicas da turmalina verde escura (MA1G)

Amostra	MA1G Verde Escuro				
SiO <sub>2</sub>	37,051	37,321	37,429	37,053	37,149
TiO <sub>2</sub>	0,356	0,261	0,144	0,121	0,153
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37,501	38,288	36,991	37,724	36,778
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,044	0,000	0,000	0,025	0,000
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,049	0,013	0,024	0,000	0,000
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
FeO	4,762	3,782	5,416	4,911	6,022
MgO	0,705	0,307	0,503	0,543	0,544
CaO	0,124	0,217	0,091	0,093	0,084
MnO	0,568	1,000	0,582	0,73	0,616
ZnO	0,068	0,212	0,188	0,22	0,245
Na <sub>2</sub> O	2,635	2,513	2,795	2,895	2,706
K <sub>2</sub> O	0,013	0,003	0,025	0,009	0,034
F	1,195	1,225	1,493	1,511	1,515
Cl	0,000	0,000	0,000	0,012	0,000
H <sub>2</sub> O*	3,16	3,17	3,02	3,02	2,99
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	10,81	10,88	10,81	10,83	10,76
Li <sub>2</sub> O*	1,53	1,64	1,58	1,53	1,42
O=F	0,50	0,52	0,63	0,64	0,64
Total	100,07	100,32	100,47	100,60	100,38

\*Valores calculados por estequiometria

Tabela 6-3- Análises químicas da turmalina azul (MA5G)

Amostra	MA5G Azul escuro				
SiO <sub>2</sub>	36,634	36,58	36,228	36,481	36,763
TiO <sub>2</sub>	0,153	0,000	0,000	0,000	0,024
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35,464	35,604	35,992	36,153	35,418
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000	0,000	0,000	0,005	0,010
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,049	0,000	0,072	0,000	0,000
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
FeO	8,266	7,936	8,729	8,225	8,259
MgO	0,000	0,000	0,042	0,008	0,019
CaO	0,024	0,022	0,01	0,021	0,038
MnO	0,418	0,444	0,396	0,313	0,374
ZnO	0,402	0,253	0,328	0,243	0,264
Na <sub>2</sub> O	2,636	2,955	2,745	2,825	2,791
K <sub>2</sub> O	0,045	0,054	0,027	0,017	0,045
F	1,543	1,664	1,381	1,466	1,62
Cl	0,007	0,003	0,002	0,000	0,002
H <sub>2</sub> O*	2,91	2,86	2,99	2,97	2,88
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	10,57	10,57	10,58	10,61	10,58
Li <sub>2</sub> O*	1,30	1,39	1,16	1,28	1,39
O=F	0,65	0,70	0,58	0,62	0,68
Total	99,78	99,63	100,10	99,99	99,80

\*Valores calculados por estequiometria

Tabela 6-4- Análises químicas da turmalina preta MA5

Amostra	MA5 Preta				
SiO <sub>2</sub>	35,027	35,683	35,083	35,168	34,982
TiO <sub>2</sub>	0,242	0,222	0,250	0,118	0,136
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34,203	34,488	34,336	34,709	34,765
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,026	0,000	0,000	0,049	0,000
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000	0,000	0,07	0,000	0,08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
FeO	14,056	14,103	13,847	14,258	13,942
MgO	1,107	1,025	1,009	0,858	0,936
CaO	0,115	0,086	0,069	0,047	0,069
MnO	0,235	0,272	0,130	0,232	0,206
ZnO	0,074	0,104	0,068	0,000	0,211
Na <sub>2</sub> O	1,866	1,579	1,466	1,359	1,548
K <sub>2</sub> O	0,032	0,062	0,109	0,036	0,052
F	0,268	0,058	0,233	0,107	0,066
Cl	0,003	0,015	0,013	0,000	0,000
H <sub>2</sub> O*	3,460	3,590	3,460	3,54	3,56
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	10,390	10,50	10,37	10,41	10,42
Li <sub>2</sub> O*	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
O=F	0,11	0,02	0,10	0,05	0,03
Total	100,99	101,76	100,41	100,84	100,93

\*Valores calculados por estequiometria

Tabela 6-5-Análises químicas da turmalina rosa (MA8)

Amostra.	MA8 Rosa				
SiO <sub>2</sub>	36,681	36,696	36,787	37,647	37,357
TiO <sub>2</sub>	0,000	0,059	0,000	0,015	0,029
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41,289	40,403	40,606	40,246	40,6
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000	0,025	0,024	0,011	0,000
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000	0,000	0,051	0,037	0,000
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
FeO	0,000	0,048	0,009	0,000	0,05
MgO	0,006	0,007	0,01	0,000	0,000
CaO	1,738	2,172	2,238	2,299	2,602
MnO	0,268	0,588	0,44	0,475	0,113
ZnO	0,069	0,078	0,000	0,008	0,029
Na <sub>2</sub> O	1,43	1,256	1,357	1,294	1,228
K <sub>2</sub> O	0,01	0,021	0,000	0,000	0,024
F	0,976	1,096	1,133	1,245	1,228
Cl	0,000	0,006	0,013	0,018	0,010
H <sub>2</sub> O*	3,31	3,24	3,23	3,21	3,220
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	10,95	10,90	10,94	11,03	11,04
Li <sub>2</sub> O*	2,20	2,26	2,32	2,40	2,46
O=F	0,41	0,46	0,48	0,52	0,52
Total	98,52	98,39	98,68	99,41	99,48

\*Valores calculados por estequiometria

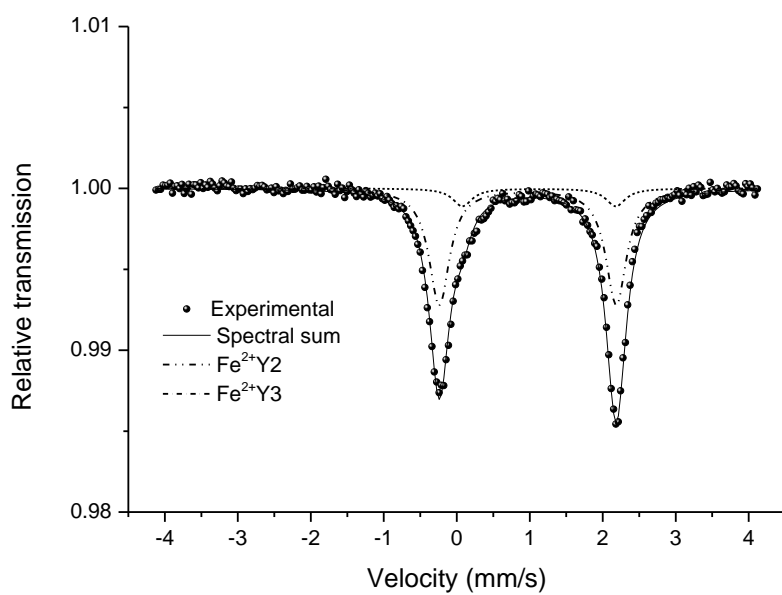


Figura 6-2- Espectro Mössbauer ajustado da amostra MA0 (512 canais).

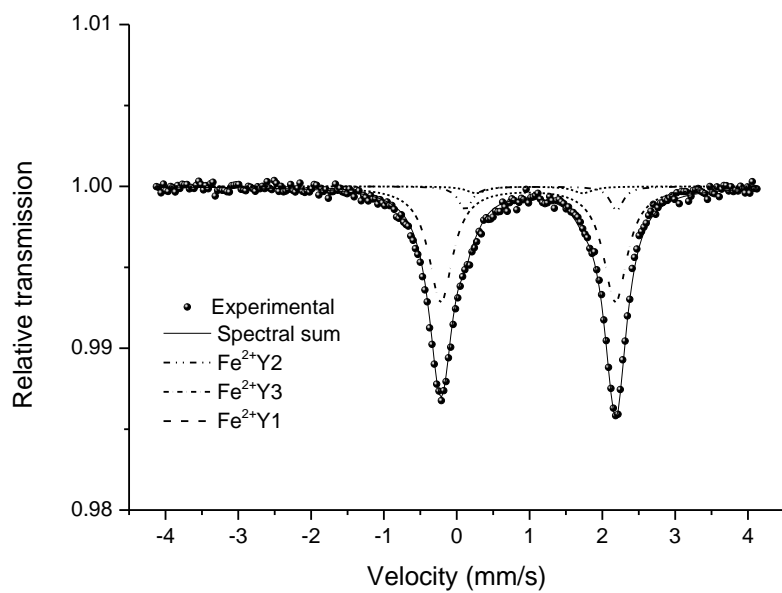


Figura 6-3- Espectro Mössbauer ajustado da amostra MA1G (512 canais).



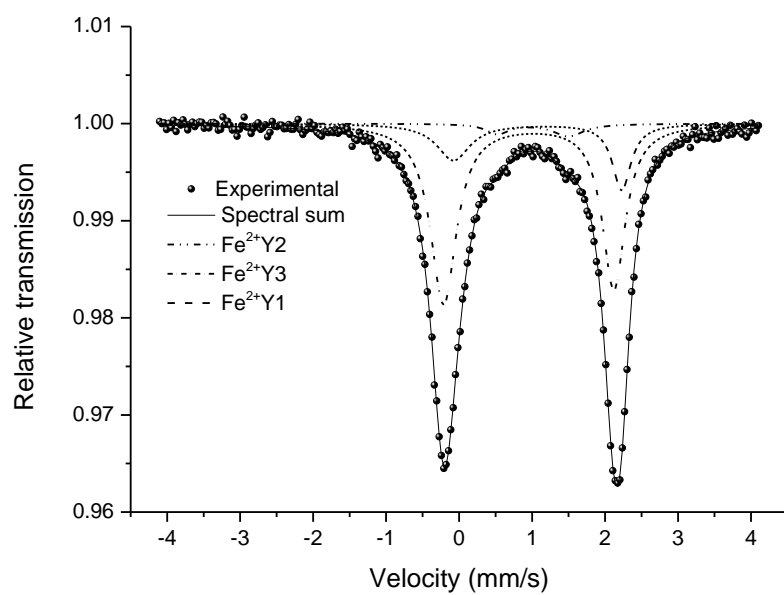


Figura 6-4- Espectro Mössbauer ajustado da amostra MA5G (512 canais).

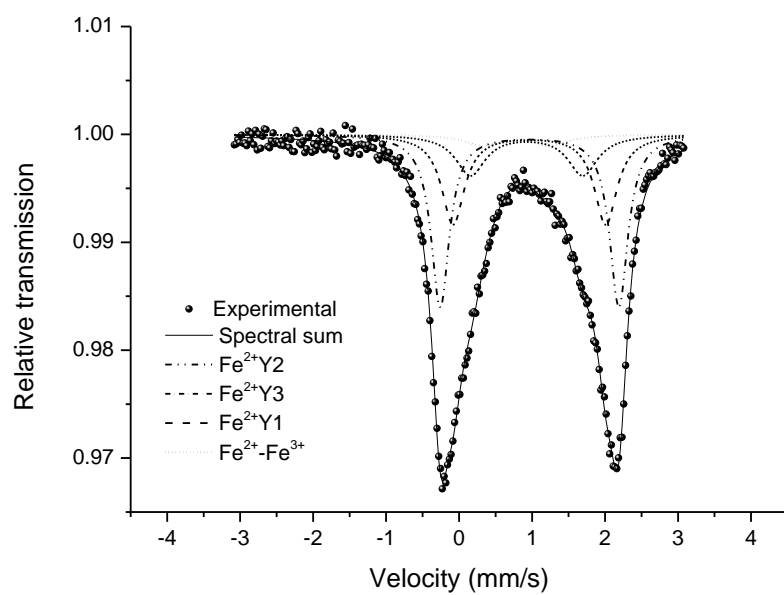


Figura 6-5- Mössbauer ajustado da amostra MA5 (512 canais).

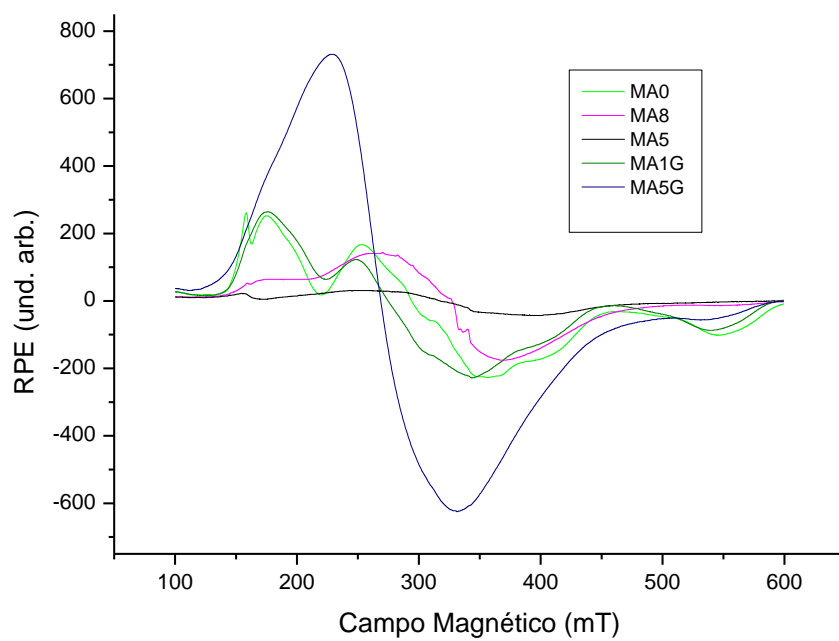


Figura 6-6- Espectros EPR das amostras MA0, MA1G, MA5G, MA5 e MA8.