

FACULDADE DE FILOSOFIA, CIÊNCIAS E LETRAS DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

BOLETIM No. 298

MINERALOGIA E PETROLOGIA N.º 16

SÃO PAULO · BRASIL · 1967

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS USP
Biblioteca

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE FILOSOFIA, CIÊNCIAS E LETRAS

EDITOR RESPONSÁVEL
WILLIAM G. R. DE CAMARGO

BOLETIM N.º 298
MINERALOGIA E PETROLOGIA N.º 16
SÃO PAULO
BRASIL
1967

Instituto de Geociências



**Boletins da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da
Universidade de São Paulo**
no.16(1967)

João Ernesto de Souza Campos

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE
RADIAÇÕES IONIZANTES SOBRE A CÔR DA TURMALINA

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Reitor: — Prof. Dr. Luís Antônio da Gama e Silva

Vice-Reitor: — Prof. Dr. Mário Guimarães Ferri

FACULDADE DE FILOSOFIA, CIÊNCIAS E LETRAS

Diretor: — Prof. Dr. Mário Guimarães Ferri

Vice-Diretor: — Prof. Dr. Erwin Theodor Rosenthal

Secretário-Substituto: — Lic. Eduardo Marques da Silva Ayrosa

DEPARTAMENTO DE MINERALOGIA E PETROLOGIA

Diretor: — Prof. Dr. William G. R. de Camargo

Toda correspondência deverá ser dirigida à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras da Universidade de São Paulo.

Caixa Postal 8 105 — São Paulo, Brasil

All correspondence should be addressed to Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras da Universidade de São Paulo.

Caixa Postal 8 105 — São Paulo, Brasil

RESUMO

O Autor procurou verificar os efeitos relacionados com a cor da turmalina através de irradiações com raios gama e com neutrons produzidos no reator (IEA — RI) do tipo piscina, de 5 Mw. do Instituto de Energia Atômica, Universidade de São Paulo.

Suas observações foram levadas a efeito com turmalinas de coloração rosa, vermelha, verde e azul de diferentes procedências, todas do Estado de Minas Gerais.

Os resultados de suas observações constam ainda de 15 gráficos correspondentes aos espectros de absorção e de fotografias, apresentadas no trabalho, onde são consignados os efeitos de bombardeamento e, por vezes, os relacionados com posteriores tratamentos térmicos. São também registrados no trabalho observações relacionadas com o tratamento térmico de turmalinas não irradiadas artificialmente, onde o efeito só é notável no que concerne amostras de coloração rosa ou vermelha. Outras observações foram realizadas em turmalinas bicolores exibindo estrutura zonada rosa e verde claro paralela ao pédio basal e estrutura zonada vermelho e verde claro paralela às faces de prisma. Foi ainda observado o comportamento de pedras lapidadas em relação às radiações ionizantes onde verificada a intensificação da tonalidade das turmalinas rosa em função do volume da pedra e do tempo de exposição ao reator.

Verifica o Autor que a influência dos raios gama é desprezível afetando apenas ligeiramente as turmalinas de cor rosa e vermelha; que a influência de neutrons é marcada, sendo mais sensível nas turmalinas mais claras, especialmente nas rosa e vermelha. A tonalidade dessas turmalinas aumenta progressivamente até que, após exposição prolongada, atinge coloração castanho. As turmalinas verdes e azuis mantêm suas

côres que só se modificam nitidamente quando irradiadas por tempo relativamente grande, quando assumem coloração castanho, embora de tonalidade pouco diversa entre si e diversa das que resultaram de bombardeamento de amostras rosa e vermelhas. Verifica, entretanto, que nas zonas verde muito claro dos exemplares bicolors estudados, o efeito de tratamento com neutrons pode se traduzir por sensível alteração de côr que pode variar do vermelho ao castanho na razão direta da maior intensidade da coloração verde.

No que tange o tratamento térmico sôbre turmalinas não irradiadas verifica que só são nitidamente afetadas as turmalinas vermelhas e rosa que, dependendo da temperatura, podem ficar incolores. Em relação ao mesmo tratamento realizado com pedras prèviamente bombardeadas o mesmo fato pode ocorrer com os exemplares que na fase de pré-irradiação apresentavam côres rosa e vermelha. As verdes e azuis que por radiação ionizante enérgica assumiram coloração castanho, readquiriram, por aquecimento, suas côres originais.

Conclui o Autor que a côr das turmalinas estudadas pode não depender de uma só causa agindo isoladamente e que esta pode depender de fenômenos químicos ou físicos ou da associação de ambos; que as côres verde e azul parecem depender exclusivamente de isomorfismo ao passo que as rosa e vermelha parecem depender precìpualemente de radioatividade natural e ainda ser possível que a côr de turmalinas e a de outros minerais alocromáticos de procedências diferentes dependa de fator ou fatôres diversos. Acredita o Autor que a côr das turmalinas rosa e vermelha esteja ligada a centros-de-coloração, admitindo ser possível que o Li tome parte na formação desses centros. Julga ainda que, admitida a origem radioativa dessas côres, medidas as intensidades relativas, ser possível estimar a quantidade de radioatividade externa e, talvez, o seu tempo de ação.

SUMMARY

The author checked the effects concerning the colour changes of tourmalines caused by radiations with gamma rays and neutrons produced in the atomic pile (I.E.A. — RI), swimming-pool type, of 5 Mw, belonging to the “Instituto de Energia Atômica, University of São Paulo”

His observations were made on pink, red, green, and blue tourmalines from different localities in the State of Minas Gerais, Brazil.

The results of his observations are reported in 15 diagrams, corresponding to the absorption spectra, and in photographs, included in the present work, where are shown the effects of bombardment and, at times, subsequent thermic treatment. Observations concerning the effects of heating of non-irradiated tourmalines are likewise listed in the present work but are only remarkable on the pink and red coloured tourmalines. Other observations were made on pink and light green zoned tourmalines showing zoning parallel to the basal pedion as well as in zoning parallel to the prism faces. The behaviour of cut stones related to ionizing radiations was also remarkable. It was observed that the hue intensification was in direct correlation with the stone volume and time of exposition to the atomic pile.

The author ascertained the despicable influence of gamma rays in changing colours in tourmalines, affecting only slightly the pink and red samples. The hue grows progressively to brown after an extensive exposition. The green and blue tourmalines keep their colours which are modified when irradiated for a relatively long time. They turn brown after the bombardment, although with a different hue, especially on the pink and red samples. It was verified, nevertheless, that in the very light green zones on the zoned samples used the exposition

to neutrons results in a appreciable colour alteration that can vary from red to brown depending on the intensity of the original green colour

Concerning the heating of non-irradiated tourmaline, the author has ascertained that only the pink and red samples are clearly affected and, depending on the temperature, they can become colourless. In relation to the same procedure made with previously bombarded stones the same thing can be observed in samples which in the pre-irradiation stage were pink and red. The green and blue tourmalines which became brown coloured by energetic ionic irradiation, when heated, recover their original colours.

The author concludes that the colours of the tourmalines studied in the present work may depend not only upon a cause acting separately but also it may depend upon chemical or physical phenomena or both; that the green and blue colours seem to depend only on isomorphism, but the pink and red colours seem to depend mainly on natural radioactivity and yet that it would be possible that the colour of tourmalines and other halochromatic minerals of different origins may depend upon different causes. The author believes that the colour of the pink and red tourmalines are linked to colour-centers and admits the possibility that Lithium takes part in its colour formation.

The author also thinks that admitting the radioactive origin of these colours and measuring its relative intensities, it would be possible to make an estimate of the quantity of external radioactivity and perhaps of the period of its action

I — INTRODUÇÃO

Por sugestão do Professor Dr Ettore Onorato, Diretor do Instituto de Mineralogia da Universidade de Roma e fundador do Departamento de Mineralogia e Petrologia da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, por ocasião de sua permanência neste último em 1961, na qualidade de Professor Visitante, iniciamos o presente trabalho relacionado com os efeitos produzidos em turmalinas através de irradiação com raios γ e com neutrons. Fomos, para tanto, autorizados pela direção do Instituto de Energia Atômica, Universidade de São Paulo, representada pelo Professor Dr Fausto de Lima, durante ausência de seu titular efetivo, em viagem ao estrangeiro, Professor Dr Luiz Cintra Prado. Agradecemos também as críticas e sugestões apresentadas pelos Professores Drs. Fausto de Lima, Simão Mathias, Viktor Leinz e Rui Franco.

No reator (**IEA-RI**), do tipo piscina de 5 Mw pudemos realizar nossas pesquisas, contando com o inestimável auxílio de grande parte de seu pessoal técnico e científico, ao qual apresentamos os nossos agradecimentos, especialmente dirigidos aos Drs. Dirceu Vizeu e Alcídio Abrão

Tem o trabalho a finalidade de verificar possíveis alterações de cor produzidas por radiações ionizantes artificiais, limitadas à ação de raios γ e de neutrons oferecendo contribuição ao estudo do problema da coloração de turmalinas.

Verificadas alterações produzidas por radiações artificiais e por tratamentos térmicos procedidos tanto em exemplares não tratados como em outros previamente bombardeados tem

o autor em mira examinar possível efeito de radiações naturais na determinação de côres em turmalinas.

Há cêrca de um século tem sido estudados os efeitos produzidos em minerais através de bombardeamentos provocados por partículas emitidas por substâncias radioativas naturais. No início de nosso século numerosos minerais foram submetidos à ação do Ra e de seus compostos como, por exemplo o brometo de Ra; aos raios catódicos e aos raios X para verificar variação de côr em minerais.

Com o advento dos conhecimentos das radiações nucleares e das fontes de produção de protons, deuteron, electrons, neutrons, etc., inúmeros trabalhos têm sido feitos com êsses tipos de bombardeamento.

Assim muitos minerais e gemas têm sido ensaiados através de radiações ionizantes não só com a finalidade de, através de alterações de côr, melhorar suas qualidades como, também, a de procurar estabelecer relações entre as côres assim obtidas e as eventualmente produzidas por radioatividade natural.

Fugindo à norma clássica de apresentar os trabalhos anteriores concernentes ao assunto antes dos resultados por nós obtidos, fizemo-lo no capítulo designado **Discussão** para que o problema da côr da turmalina fôsse analisado sob os diferentes prismas (composição química, tratamento térmico, efeito de radiações ionizantes etc.) confrontando-os com os resultados por nós obtidos.

II — EXPERIÊNCIAS PRELIMINARES

Para verificação do eventual efeito das radiações sôbre a turmalina foram realizadas algumas experiências preliminares. Foram utilizadas nessas experiências 30 pequenas amostras de turmalina procedentes de Barra de Salinas, Minas Gerais, sem a preocupação de hábito, dimensão ou coloração.

Tôdas as amostras em tela foram preliminarmente submetidas à irradiação com raios γ durante cêrca de uma semana.

Das 30 amostras iniciais somente 19 sofreram apenas irradiações com raios gama. As 11 amostras restantes, consideradas, por sua forma e coloração, as mais representativas do grupo, foram posteriormente submetidas à irradiação com neutrons.

**I.º lote constituído de 19 amostras submetidas a irradiação
com raios γ :**

- N.º 1 — Verde azulado — assumiu coloração ligeiramente mais acentuada.
- N.º 2 — Verde azulado, muito claro (quase incolor) — não apresentou variação perceptível a olho desarmado.
- N.º 3 — Verde claro — apresentou ligeiro escurecimento.
- N.º 4 — Verde com uma das extremidades azuladas — não apresentou modificação perceptível, pelo menos dentro das condições de observação.
- N.º 5 — Verde claro, bem transparente — tornou-se ligeiramente mais escura.
- N.º 6 — Verde claro, com laivos azulados — tornou-se ligeiramente mais escura.
- N.º 9 — Azul claro — tornou-se verde azulado.
- N.º 11 — Amarelo e verde assumiu tonalidades pouco mais intensas.
- N.º 12 — Verde e azul — idem.
- N.º 13 — Azul, verde e amarelo — permaneceu praticamente com as mesmas cores e tonalidades.
- N.º 15 — Azul da Prússia claro — tornou-se azul esverdeado após a irradiação
- N.º 16 — Verde-esmeralda bem escura — não apresentou variação cromática perceptível.
- N.º 17 — Verde-azul escuro — idem.
- N.º 20 — Vermelho-castanho — idem.
- N.º 23 — Azul escuro — apresentou tonalidade, talvez, ligeiramente mais carregada.
- N.º 24 — Azul escuro e verde — idem.
- N.º 25 — Azul-safira — ficou praticamente inalterada após a irradiação.

N.º 26 — Verde, com laivos azulados e amarelados — tornou-se praticamente verde uniforme.

Pelas observações realizadas, pareceu-nos pequena a influência das radiações gama sobre a cor das turmalinas, aumentando por vezes a intensidade de algumas cores, especialmente as mais pálidas e permitindo, talvez, a ocorrência de pequenas alterações entre as cores naturais amarelo e azul.

II.º lote constituído de 3 amostras submetidas a irradiação com neutrons, durante uma hora

Essas 3 amostras selecionadas das 30 amostras iniciais e submetidas a curta irradiação com neutrons, apresentaram algumas alterações apreciáveis, a saber:

N.º 7 — Verde amarelado bem claro — tornou-se rosa claro após a irradiação.

N.º 8 — Verde amarelado — tornou-se rosa claro.

N.º 21 — Azul — tornou-se verde esmeralda.

III.º lote constituído de oito amostras e submetido a irradiação com neutrons, durante algumas horas

Do lote inicial foram selecionadas 8 amostras e submetidas a prolongada irradiação com neutrons observando-se resultados bem mais acentuados:

N.º 10 — Verde-esmeralda claro — assumiu cor vermelho rubi

N.º 14 — Verde com laivos amarelados — assumiu cor castanho uniforme.

N.º 17 — Verde oliva — tomou coloração vermelho-castanho

N.º 22 — Amarelo, rosa, azul claro e verde claro — ficou vermelho mais ou menos uniforme.

N.º 27 — Vermelho-rubi — tornou-se castanho muito escuro.

N.º 28 — Azul-safira — assumiu coloração castanho avermelhado.

N.º 29 — Verde claro com zonas rosa — ficou verde escuro acastanhado uniforme.

N.º 30 — Verde oliva — assumiu côr vermelho castanho.

Essas observações preliminares só tiveram o mérito de permitir a verificação da possível ação das radiações utilizadas alterando as côres naturais exibidas pelas amostras de turmalina empregadas, pois as observações efetuadas nessas condições são muito subjetivas, mesmo tendo o cuidado, como o fizemos, de conservar outras amostras praticamente iguais como testemunhos. As irradiações, particularmente as realizadas com neutrons, demonstraram, de certa forma, a acentuada tendência na alteração das côres para rosa, vermelho e especialmente castanho, dependendo da côr original da turmalina e da intensidade das irradiações a que foram submetidas.

III — EXPERIÊNCIAS COM RADIAÇÕES IONIZANTES E TRATAMENTOS TÉRMICOS

Para o estudo sistemático dessas variações de côr e posterior contrôle pelo espectro de absorção foram escolhidas turmalinas rosa, vermelhas, verdes e azuis.

Para fins de experiência foram cortadas lâminas de turmalina de 16 mm de comprimento, 8 mm de largura e com espessura variando de 1 mm (no primeiro lote) a 1,5 mm (nos outros dois lotes), paralelamente ao eixo ternário. Essas lâminas perfeitamente polidas em suas faces foram colocadas em suporte de metal especialmente construído para ser adaptado ao espectrofotômetro Hilger Uvispek H. 700.308 (da Hilger & Watts Ltd., Londres, Inglaterra) do I.E.A. As medidas foram realizadas de 10 em 10 m μ , dentro da zona do visível, entre os comprimentos de onda de 400 a 720 m μ .

O primeiro lote, constituído de 3 lâminas de 1 mm de espessura tomou a seguinte designação:

- A — turmalina rosa (Rio Doce, MG);
- B — turmalina verde (Barra de Salinas, MG);
- C — turmalina azul (indicolita) (Barra de Salinas, MG)

Tôdas as medidas espectrofotométricas relacionadas com êsse lote foram realizadas em relação ao ar no espectofotômetro Hilger, acima mencionado.

O gráfico n.º 1 representa as curvas de absorção de turmalinas rosa-claro de Rio Doce, Minas Gerais, antes e após a irradiação com raios gama durante uma semana.

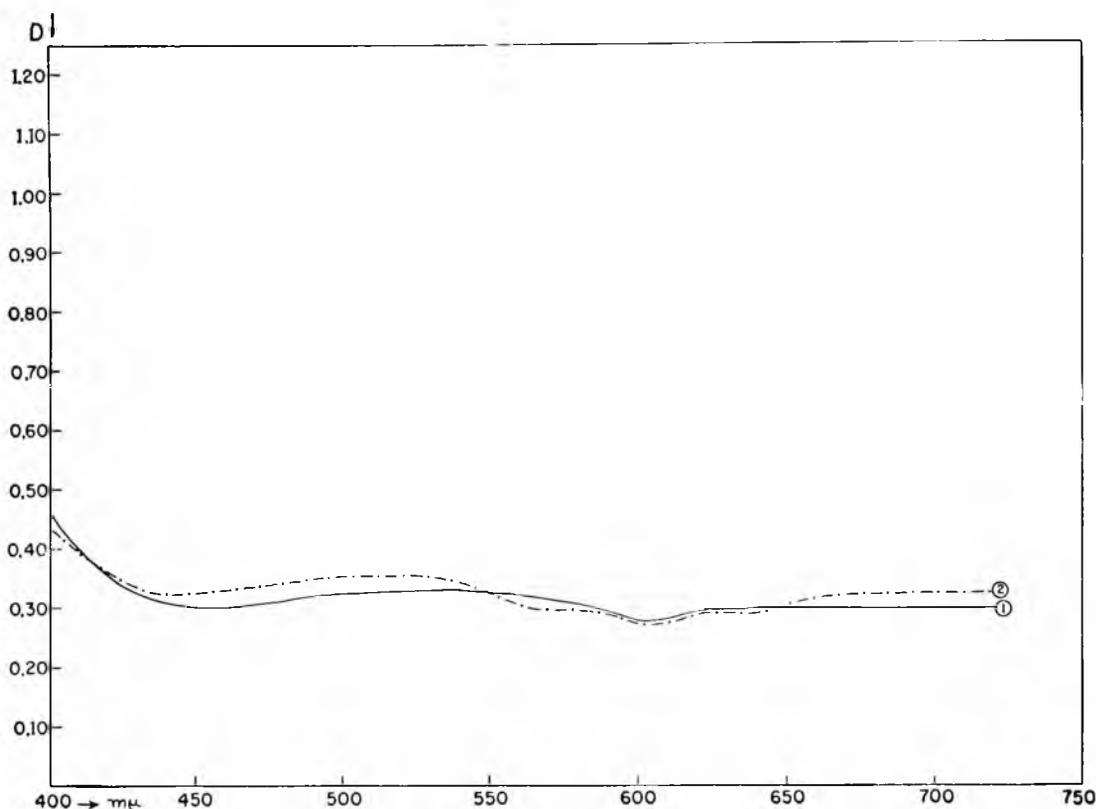


Gráfico 1 — Curvas de absorção de turmalina rosa-claro (Rio Doce-MG) A curva 1 corresponde à de absorvância (densidade óptica) do exemplar não irradiado e a curva 2 corresponde à do mesmo exemplar após irradiação com raios gama durante uma semana. As duas curvas são tão próximas que as divergências entre elas pode ser atribuída a êrros experimentais.

A curva 1, corresponde à de absorvância (densidade óptica) (D) * da turmalina não irradiada e a 2 a da mesma lâmina após a irradiação com raios gama durante uma semana. Observa-se na primeira curva absorvância mais acentuada na zona do violeta (400 a 430 mμ) e ligeiramente acentuada na zona do azul verde (490 a 570 mμ) Irradiada durante uma semana com

* $D = \log (I_0/I)$; I_0 = intensidade da luz incidente; I = intensidade da luz transmitida.

raios gama, as medidas realizadas registraram curva de absorção muito próxima da curva primitiva, com inflexão maior na zona azul-verde e na zona do vermelho (660 a 720 $m\mu$) Foi a mesma lâmina submetida a irradiação com neutrons durante 8 horas, assumindo coloração vermelho intensa. Tendo sido a lâmina quebrada durante a operação no reator não foi possível realizar medidas do novo espectro de absorção. Foi, entretanto, aproveitada para experiências de aquecimento Os fragmentos aquecidos entre 550° e 600° C tornaram-se rosa claro e incolores em temperatura superior a 800° C. Prosseguindo o aquecimento resultaram fragmentos opacos, louçados e de coloração ligeiramente rosa.

O gráfico n.º 2 representa as curvas de absorção obtidas com a turmalina verde de Barra de Salinas, Minas Gerais, antes e após a irradiação com raios gama durante uma semana.

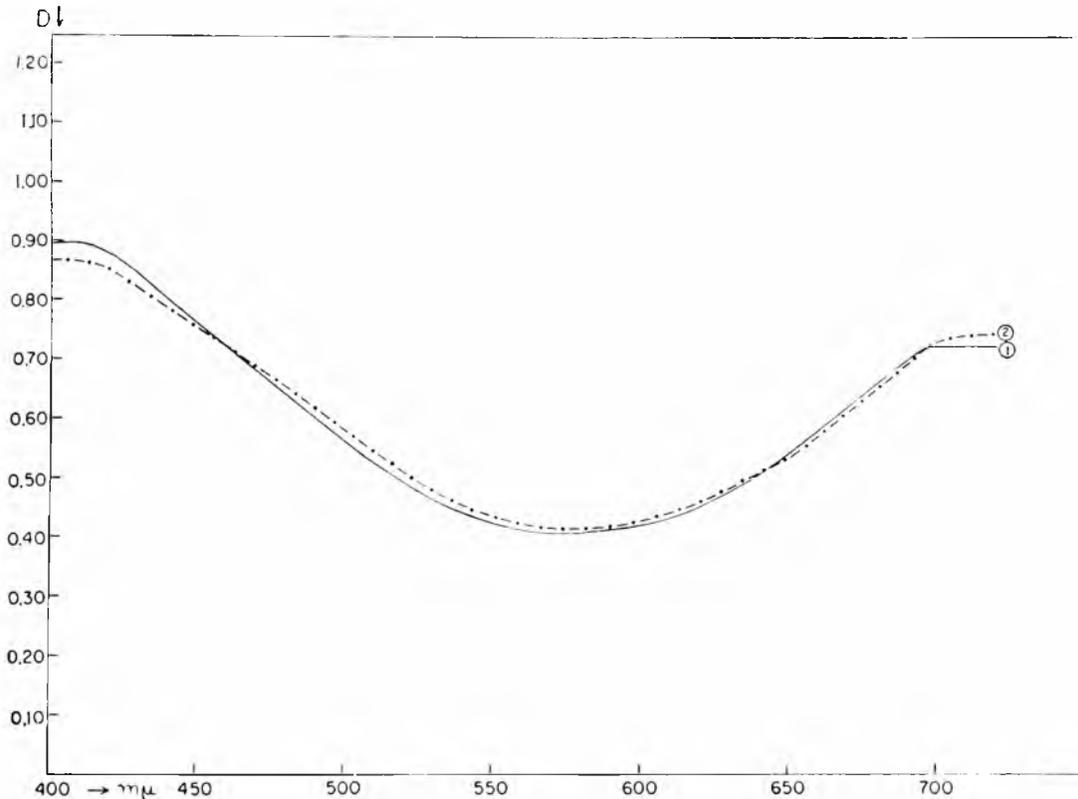


Gráfico 2 — Curvas de absorção da turmalina verde (Barra de Salinas-MG) A curva 1 corresponde à da lâmina de turmalina não irradiada e a curva 2 à da mesma lâmina após o tratamento com raios gama durante uma semana. Nota-se também uma quasi coincidência das duas curvas, o que pode levar à suposição que a diferença entre elas decorre mais de erros experimentais.

A curva 1 corresponde à de absorvância na zona do visível da turmalina verde não irradiada e a 2 da mesma lâmina após a irradiação com raios gama durante uma semana.

Observa-se na primeira curva maior absorvância nas zonas do azul-violeta (400 a 500 $m\mu$) e do vermelho (650 a 720 $m\mu$)

Submetida a irradiações com raios gama durante uma semana registrou-se curva muito próxima da primeira, talvez com absorvância ligeiramente inferior na zona do violeta e ligeiramente superior na zona do vermelho. A amostra foi perdida durante operação posterior no reator pelo que não foi possível realizar outras observações.

O gráfico n.º 3 representa curvas de absorção de turmalina azul (indicolita) de Barra Salinas, Minas Gerais, antes e após a irradiação com raios gama durante uma semana; com neutrons durante uma hora e com neutrons durante 8 horas.

A curva 1 corresponde à de absorvância, na zona visível, da turmalina azul não irradiada; a 2 a da mesma lâmina após a irradiação com raios gama durante uma semana; a 3 após a irradiação posterior com neutrons durante 1 hora e a 4 após a irradiação com neutrons durante mais 8 horas.

Em relação à 1a. curva observa-se acentuada absorvância na zona do vermelho alaranjado (600 a 720 $m\mu$) A curva 2 resultante das medidas realizadas após a irradiação com raios gama é bem próxima da primitiva, talvez com uma absorvância ligeiramente mais acentuada na zona do violeta ao alaranjado (400 a 640 $m\mu$) e com uma inversão e conseqüente menor absorção na zona do vermelho.

A côr azul, examinada na lâmina, pareceu ter sido ligeiramente intensificada pela irradiação. Irradiada durante uma hora com neutrons e medida no espectrofotômetro, a mesma lâmina revelou curva (n.º 3) de absorvância mais acentuada que as duas primeiras e com marcada inflexão na zona do violeta (400 a 430 $m\mu$) A lâmina, após êsse tratamento, assumiu côr azul bem mais intensa, com as bordas ligeiramente avermelhadas.

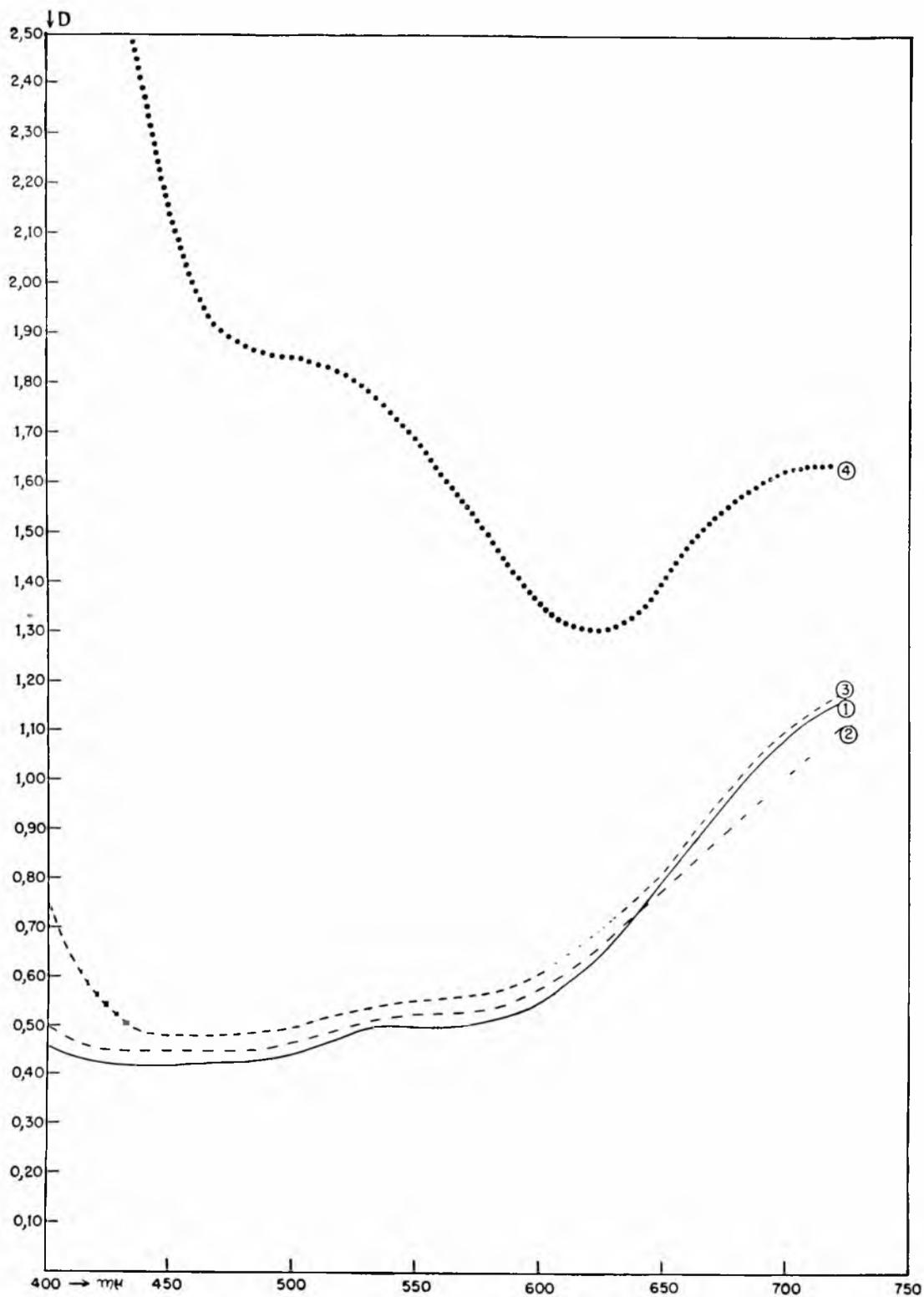


Gráfico 3 — Curvas de absorção de turmalina azul (Barra de Salinas-MG). A curva 1 corresponde à de absorvância da turmalina não irradiada; a de n.º 2 à da mesma turmalina após a irradiação com raios gama durante uma semana. A curva 3 corresponde à mesma lâmina após subsequente irradiação com neutrons durante 1 hora e finalmente a curva 4 corresponde às medidas efetuadas após nova irradiação com neutrons durante mais 8 horas. A turmalina assim irradiada sofreu radical alteração de cor e o gráfico registra curva (n.º 4) divergente das demais.

A curva 4 corresponde à de absorvância após posterior irradiação durante 8 horas com neutrons. A lâmina assim tratada assumiu coloração vermelho-acastanhada com o centro ligeiramente esverdeado.

Nota-se a enorme absorvância especialmente na zona violeta, interessando também pronunciadamente as zonas verde-azul e vermelho. Após essas observações foi a lâmina submetida a tratamento térmico. Aquecida entre 400° a 500° C tornou-se verde, readquirindo a cor azul entre 580° a 600° C que foi conservada até a temperatura próxima de 900° C. Tendo-se quebrado durante o tratamento térmico não foi possível realizar medidas de novo espectro de absorção

Segundo lote, constituído também de 3 lâminas de turmalina, de 1,5 mm de espessura, tomou a seguinte designação:

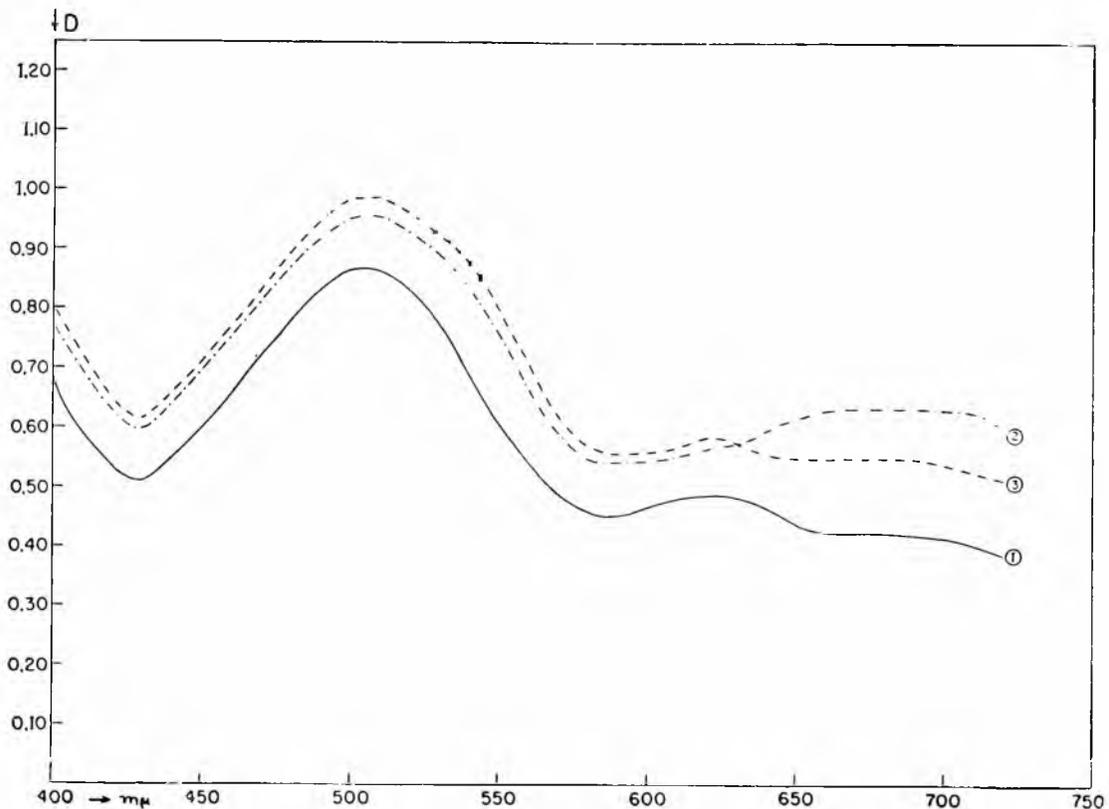


Gráfico 4 — Curvas de absorção de turmalina vermelha de Araçuaí-MG, antes da irradiação (curva 1); após irradiação com raios gama durante uma semana (curva 2) e uma semana após essa irradiação (curva 3). Nota-se nesse gráfico maior divergência entre as curvas pelo que não podem ser levadas à conta de erros experimentais.

- A₁ — turmalina vermelha (Araçuaí, MG);
- B₁ — turmalina verde (Barra de Salinas, MG);
- C₁ — turmalina azul (indicolita) (Barra de Salinas, MG)

Tôdas as medidas espectrofotométricas concernentes a êsse lote foram feitas em relação à água destilada no espectrofotômetro, Hilger já mencionado.

O **gráfico n.º 4** corresponde às curvas de absorção de turmalina vermelha de Araçuaí, Minas Gerais, antes, após a irradiação com raios γ durante uma semana e uma semana após essa irradiação

Observa-se na primeira curva maior absorvância na zona do violeta (400 a 410 m μ) e do azul-verde (470 a 540 m μ) A curva 2 exhibe uma absorvância mais acentuada que corresponde a ligeira acentuação da côr vermelho original e com uma inflexão mais acentuada na zona do vermelho (650 a 720 m μ) Uma semana após, realizada nova medida, a curva, embora do mesmo tipo que as duas anteriores, não apresentou a inflexão assinalada na curva 2.

Irradiada posteriormente com neutrons durante 16 horas assumiu coloração castanho-amarelada, mas sofreu fratura durante a operação o que não permitiu medida do espectro de absorção. Os fragmentos resultantes submetidos ao aquecimento em forno TEMCO (Thermo Electric Mf. Co. Dubique, Iowa, U.S.A.) modelo F que, aliás serviu a outras experiências dessa natureza, tornaram-se vermelhas a 550º C e rosa a 700º C.

O **gráfico n.º 5** representa as curvas de absorção da turmalina verde de Barra de Salinas, antes e após a irradiação com raios γ durante uma semana e uma semana após essa irradiação.

A curva 1 corresponde à de absorvância na zona do visível da turmalina não irradiada; a de n.º 2, após a irradiação com raios γ durante uma semana e a de n.º 3 às medidas realizadas uma semana após a irradiação.

Observa-se na curva 1 absorvância acentuada na zona violeta-índigo (400 a 500 m μ) e especialmente na zona do vermelho (650 a 720 m μ) A curva 2, do mesmo tipo, exhibe absor-

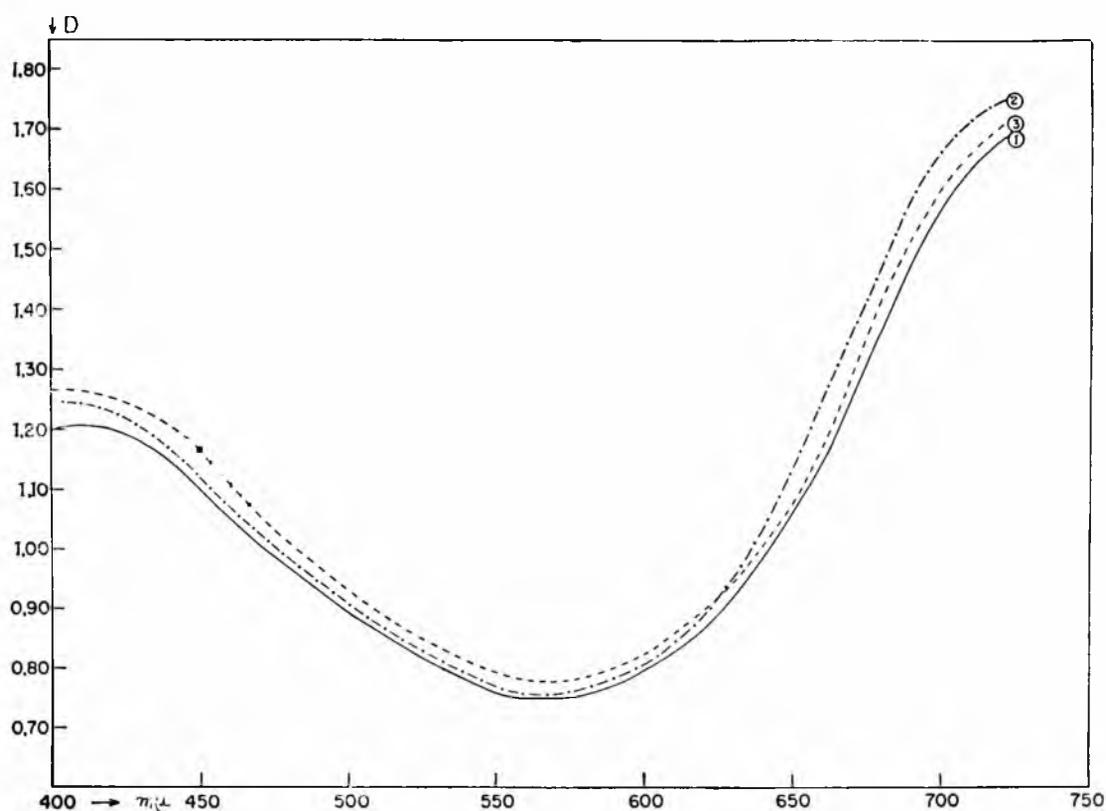


Gráfico 5 — Curvas de absorção de turmalina verde de Barra de Salinas-MG, antes da irradiação (curva 1); após irradiação com raios gama durante uma semana (curva 2) e uma semana após a irradiação (curva 3). Neste caso também são pouco acentuadas as divergências entre as curvas.

ção mais acentuada na zona do vermelho e a curva 3 apresenta inversão em relação à segunda, com absorvância relativamente menor na zona do índigo-violeta.

O gráfico n.º 6 representa as curvas de absorção da turmalina verde (B_1) antes de ser irradiada (idêntica à curva 1 do gráfico n.º 5), após a irradiação com neutrons durante 16 horas e ao posterior tratamento térmico a 550° , 700° e 800° C.

A curva 1 é idêntica à exibida no gráfico anterior (n.º 5). Corresponde à da turmalina verde, antes de sofrer qualquer tratamento.

A curva 2 corresponde à de absorvância, após tratamento com neutrons durante 16 horas consecutivas. Observa-se acentuada absorvância que aumenta progressivamente do vermelho até o violeta, diminuindo relativamente na zona do azul e se tornando extremamente acentuada na zona do violeta.

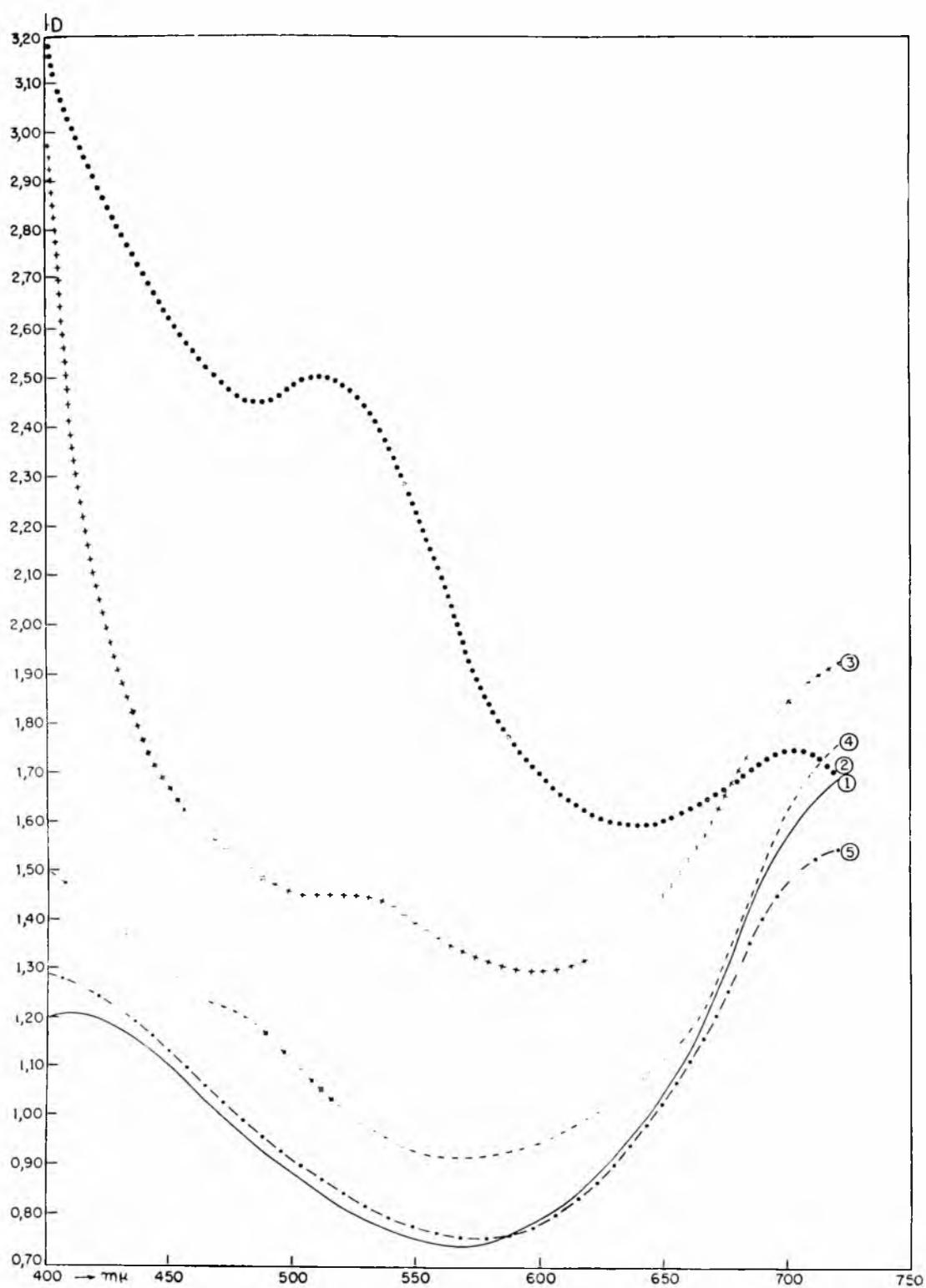


Gráfico 6 — Curvas de absorção de turmalina verde, B₁ (Barra de Salinas-MG):
Curva 1, antes da irradiação (notar que a curva é idêntica à curva 1 do gráfico 5).
Curva 2: após a irradiação com neutrons durante 16 horas; Curva 3: após o tratamento térmico a 550° C, da lâmina irradiada; Curva 4: Idem após o aquecimento a 700° C; Curva 5: Idem após o aquecimento a 800° C.

A lâmina, nessas circunstâncias, adquire coloração castanha, continuando esverdeada (verde sujo) na região central.

A curva 3 foi traçada através de medidas realizadas no espectrofotômetro, após calcinação entre 550° e 600° C que resultou em coloração avermelhada da lâmina. À temperaturas mais elevadas a cor voltou ao verde e as curvas 4 e 5 correspondem a medidas feitas após a calcinação a 700° e 800° C, respectivamente. Observa-se que a curva 5 corresponde quase que à curva normal (n.º 1) com absorvância pouco menos acentuada na zona do vermelho e na zona do violeta. Acredita-se existir temperatura e intervalo de aquecimento determinados, não atingidos na experiência, dentro dos quais a curva deveria ser rigorosamente igual ou, pelo menos, mais próxima da curva inicial; êsses valores devem ter sido ligeiramente ultrapassados, porém os resultados obtidos são bem próximos do ideal.

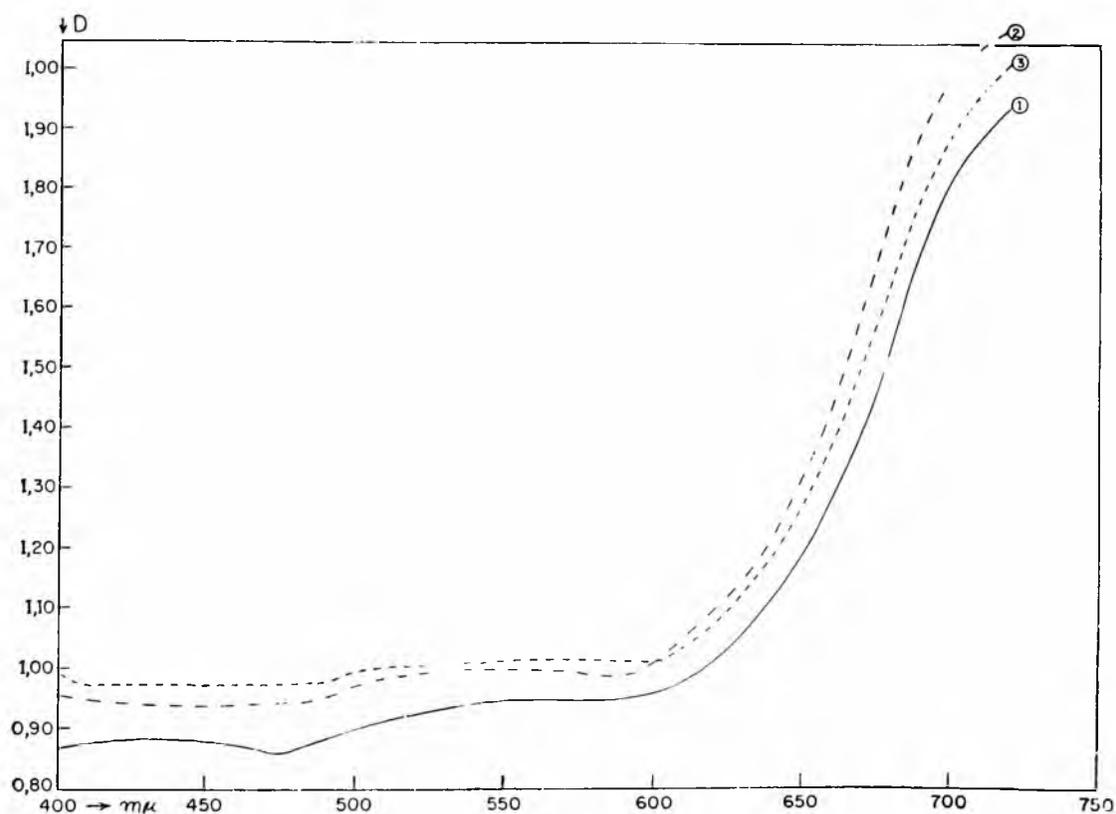


Gráfico 7: Curvas de absorção de turmalina azul de Barra de Salinas-MG, antes da irradiação (curva 1); após a irradiação com raios gama durante uma semana (curva 2) e uma semana após essa irradiação (curva 3)

O **gráfico n.º 7** corresponde às curvas de absorção de lâmina de turmalina azul procedente de exemplar de Barra de Salinas, Minas Gerais, antes, após a irradiação com raios γ durante uma semana e uma semana depois de irradiada.

A curva 1 corresponde à de absorvância, na zona do visível, da lâmina não irradiada; a 2, da lâmina em tela após a irradiação com raios γ durante uma semana e a 3, a da mesma, uma semana após a irradiação

As três curvas exibem absorvância progressivamente acentuada na zona do vermelho-alaranjado. Observa-se que as curvas 2 e 3 são nitidamente distintas da 1 e com marcada inversão a partir da zona vermelho-alaranjada. O exemplar após a irradiação apresentava-se com tonalidade azul, ligeiramente mais intensa do que antes da irradiação.

A mesma lâmina submetida a posterior irradiação com neutrons durante 16 horas consecutivas, adquiriu cor castanho-avermelhada. Infelizmente, durante a operação no reator, ela se quebrou não sendo por isso possível medida correta do espectro de absorção.

Os fragmentos submetidos a aquecimento tornaram-se azuis entre 550° e 600°, adquirindo tonalidade mais intensa em temperatura ao redor de 800° C.

Nova amostra de turmalina vermelha de Araçuaí, Minas Gerais, foi submetida a tratamento com neutrons e posteriormente aquecida. Nessa nova experiência foi utilizado exemplar de turmalina vermelha por nos parecer que esta apresenta resultados mais interessantes no que tange à variação de cor, em face dos resultados obtidos nas experiências anteriores.

O **gráfico n.º 8** representa as curvas de absorvância dessa turmalina (que foi designada A_{1a}) antes de ser submetida a irradiação; após a irradiação com neutrons durante 16 horas (); após o aquecimento da amostra irradiada, entre 550° e 600° C (+++); após o aquecimento a 700° C (— — —); após

o aquecimento a 800° C (—.—) e após o aquecimento a 900° C (---.—)

A lâmina submetida ao bombardeamento com neutrons tornou-se castanha e quando aquecida entre 550° a 600° C voltou ao vermelho escuro, readquirindo depois a côr vermelha de tonalidade praticamente igual ao da amostra não irradiada a 700° C, adquirindo côr rosa muito clara, quase incolor a 800° e rosa a 900° C.

Observa-se que a curva 1, característica da turmalina vermelha, apresenta acentuada absorvância na zona do azul-verde. A curva 2, obtida após o bombardeamento com neutrons durante 16 horas, apresenta absorvância acentuada e progressiva do verde ao violeta. A curva 3 (+++) corresponde à mesma lâmina de turmalina tratada tèrmicamente durante 10 minutos e mtemperatura entre 500° e 600° C. A côr correspondente, vermelha intensa, infere-se também do tipo de curva obtida, com acentuada absorvância, especialmente na zona do azul-verde.

Continuando a calcinação até a temperatura de 700° C turmalina a côr vermelha, menos intensa e a curva 4 (— —) obtida revela-se praticamente do tipo corespondente ao da turmalina não irradiada (curva 1)

Atingida a temperatura de 800° C a lâmina tornou-se rosa muito claro, quase incolor, de acôrdo com os dados relativos à curva 5. Finalmente, à temperatura de 900°, a côr voltou à tonalidade rosa mais nítida o que corresponde ao observado no gráfico.

Antes de passar ao terceiro grupo de experiências foram registradas observações relativas ao tratamento tèrmico de turmalinas não submetidas à irradiação e que são a sseguintes:

- a) **Turmalinas rosa**, aquecidas à temperaturas compreendidas entre 700-750° C tornam-se incolores e assim se mantêm a temperatura de 900° C; acima dessa temperatura tornam-se louçadas, opacas e rosa.
- b) **Turmalinas vermelhas**, aquecidas à temperatura entre 550-600° C, tornam-se rosa e a partir de temperaturas entre

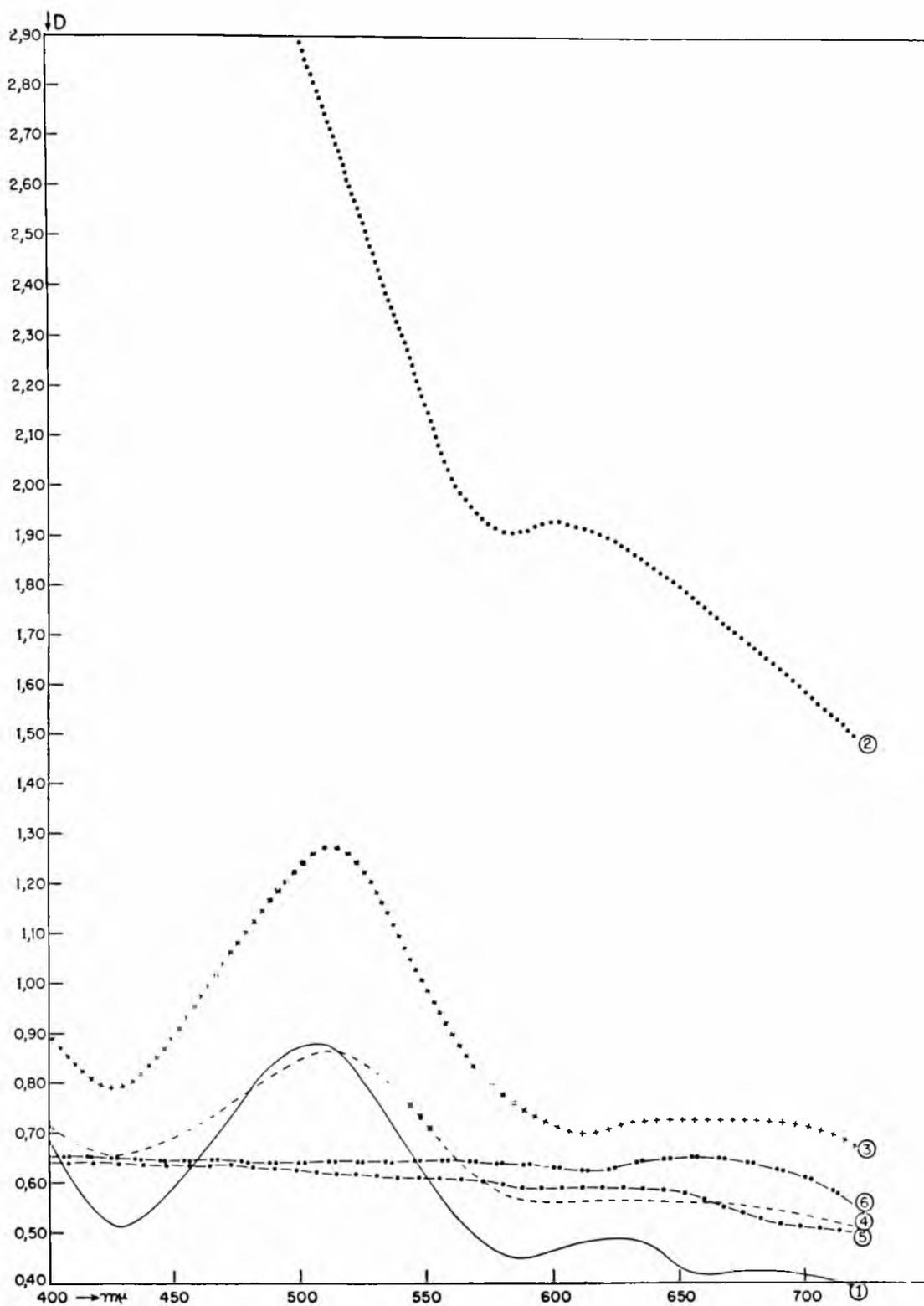


Gráfico 8 — Curvas de absorção de turmalina vermelha (A_{1a}), Araçuaí-MG. Curva 1: antes de ser irradiada; Curva 2: irradiada com neutrons durante 16 horas; Curva 3: após aquecimento a $550-600^{\circ}$ C da amostra irradiada; Curva 4: idem após o aquecimento a 700° C; Curva 5: idem após o aquecimento a 800° C; Curva 6: idem após o aquecimento a 900° C.

700-750° C, tendem a se tornar incolores, até quase a temperatura de 900° C, tornando-se rosa, louçadas e opacas a partir dessa temperatura.

- c) **Turmalinas verdes**, aquecidas, mantêm sua coloração até 800° C, tornando-se verdes, opacas e louçadas à temperaturas superiores a 900° C.
- d) **Turmalinas azuis**, apresentam intensificação da tonalidade até 800° C tornando-se azuis, opacas e louçadas à temperaturas superiores a 900° C.

Verifica-se por essas experiências que apenas as turmalinas vermelhas e rosa, entre as estudadas, apresentam sensível variação através de tratamento térmico.

Um terceiro lote de turmalinas, constituído também de 3 lâminas de 15 mm de espessura e com as outras medidas idênticas às das amostras das experiências anteriores, tomou a seguinte designação:

- A₂ — Turmalina rosa claro (Rio Doce, MG);
- B₂ — Turmalina verde (Barra de Salinas, MG);
- C₂ — Turmalina azul (Barra de Salinas, MG)

As medidas espectrofotométricas foram realizadas em relação ao tetracloreto de carbono no mesmo espectrofotômetro Hilger, anteriormente citado.

Êsse nôvo lote foi submetido ao tratamento com raios γ durante 15 dias e, posteriormente, a bombardeamento com neutrons durante 2, 4, 6 horas e assim sucessivamente, até completar 20 horas de irradiação.

Era nosso objetivo, assim, verificar a influência progressiva e cumulativa dêsse tratamento.

O **gráfico n.º 9** representa as curvas que foram obtidas em relação à lâmina de turmalina rosa (A₂)

A curva 1 que apresenta ligeira absorvância na zona do verde e do vermelho corresponde à da turmalina A₂, antes de ser submetida a qualquer irradiação. A curva 2 corresponde à de absorvância da turmalina A₂ após o tratamento durante 15 dias com raios γ . Registra absorvância mais acentuada espe-

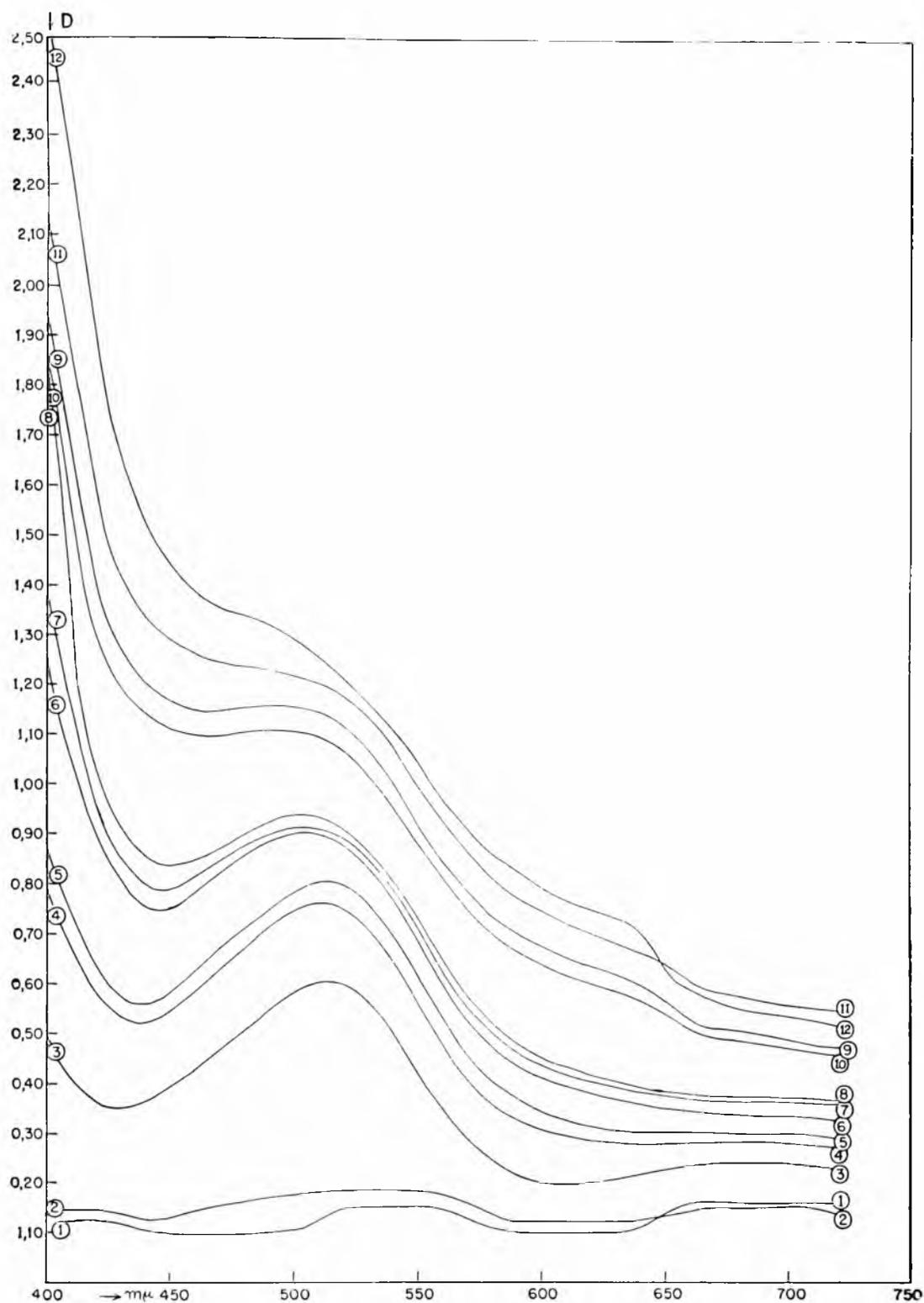


Gráfico 9 — Curvas de absorção de uma lâmina de turmalina rosa (A_2) de Rio Doce-MG. Curva 1: antes de irradiação; Curva 2: após a irradiação com raios gama durante 15 dias; Curva 3: após a irradiação com neutrons durante 2 horas; Curva 4: idem após 4 horas; Curva 5: idem após 6 horas; Curva 6: idem após 8 horas; Curva 7: idem após 10 horas; Curva 8: idem após 12 horas; Curva 9: idem após 14 horas; Curva 10: idem após 16 horas; Curva 11: idem após 18 horas; Curva 12: idem após 20 horas.

cialmente em relação à zona do azul-verde e ligeiramente menor na zona do vermelho, apresentando portanto, nesse ponto, ligeira inversão em relação à curva 1.

A olho desarmado não foi possível verificar qualquer alteração na tonalidade rosa exibida pela lâmina após sua irradiação com raios γ

Submetida posteriormente a bombardeamento durante 2 horas, com neutrons, tornou-se a lâmina vermelha e a curva 3, típica das turmalinas vermelhas já estudadas, apresentou absorvância mais acentuada na região azul-verde.

As curvas 4, 5, 6, 7 e 8 correspondem a tratamentos intermitentes de 2 horas perfazendo, portanto, 4, 6, 8, 10 e 12 horas. A lâmina assim tratada manteve a coloração vermelha que apenas adquiriu tonalidade progressivamente mais intensa, tendendo ligeiramente ao vermelho-acastanhado. Nota-se que as curvas são tôdas do mesmo tipo geral, observando-se entretanto, acentuada absorvância progressiva na zona do violeta.

Com subsequente irradiação de mais duas horas, totalizando portanto 14 horas, a lâmina adquire nítida coloração castanha e registra curva consignada no gráfico sob o número 9 com acentuada e progressiva absorção do verde ao violeta.

Curiosamente, após o bombardeamento com mais duas horas, perfazendo o total de 16 horas, a curva obtida, a 10 no gráfico, apresenta em tôda sua extensão absorção ligeiramente menor do que a registrada pela curva 9.

Com um total de 18 horas de irradiação a turmalina manteve côr castanho mais intenso e a curva correspondente está registrada no gráfico sob número 11

Continuando com mais duas horas de bombardeamento foram atingidas 20 horas de tratamento tendo se verificado que a lâmina ainda de côr castanho apresentava tonalidade ligeiramente amarelada. A curva 12, representativa da absorvância da lâmina assim tratada, é do mesmo tipo geral que as três anteriores (9, 10 e 11) apresentando, no entanto, ligeira inversão na zona do vermelho em relação à curva 11.

Para verificar se o tratamento intermitente de duas horas, até completar 20 horas de bombardeamento, daria resultados equivalentes ao tratamento contínuo durante 20 horas, foi a lâmina submetida a tratamento térmico e novamente bombardeada. Infelizmente, por motivo de ordem técnica, não foi realizável o bombardeamento durante 20 horas consecutivas, de vez que o reator só pode irradiar durante uma operação um máximo de 16 horas. Por êsse motivo foi o tratamento realizado em duas etapas: A primeira de 14 horas e a segunda de 6 horas.

O **gráfico n.º 10** representa as curvas de absorvância da turmalina A_2 , previamente queimada e submetida a êsses dois bombardeamentos consecutivos (14 e 6 horas)

A curva 1 corresponde à de absorvância da turmalina A_2 após o tratamento térmico à temperaturas entre 550° - 600° C durante 20 minutos. Comparando-a com a curva 1 do gráfico n.º 9 observa-se que são do mesmo tipo, apresentando entretanto absorção ligeiramente mais acentuada na zona do verde. Aliás, êsse é o tipo geral de curva de uma turmalina rosa. Observou-se, de fato, que a lâmina castanho amarelada resultante da ação cumulativa em consequência do bombardeamento intermitente de 20 horas com neutrons, tornou-se rosa claro pelo aquecimento em torno de 550° - 600° C, durante 20 minutos.

A curva 2 desse gráfico corresponde à absorvância dada pela lâmina de turmalina A_2 após novo bombardeamento durante 14 horas consecutivas. Confrontando-a com a curva 9 do gráfico anterior (n.º 9) verifica-se que as duas são do mesmo tipo geral embora não mantenham rigorosamente os mesmos níveis de absorvância. A lâmina, nessas condições adquiriu, como era de esperar, coloração castanha.

A curva 3 do gráfico n.º 10 corresponde à absorvância consequente de posterior bombardeamento de mais 6 horas (perfazendo o total de 20 horas) com neutrons, após o que a lâmina assumiu cor castanho amarelada. Nota-se absorvância progressiva e contínua do vermelho ao violeta e que o tipo de

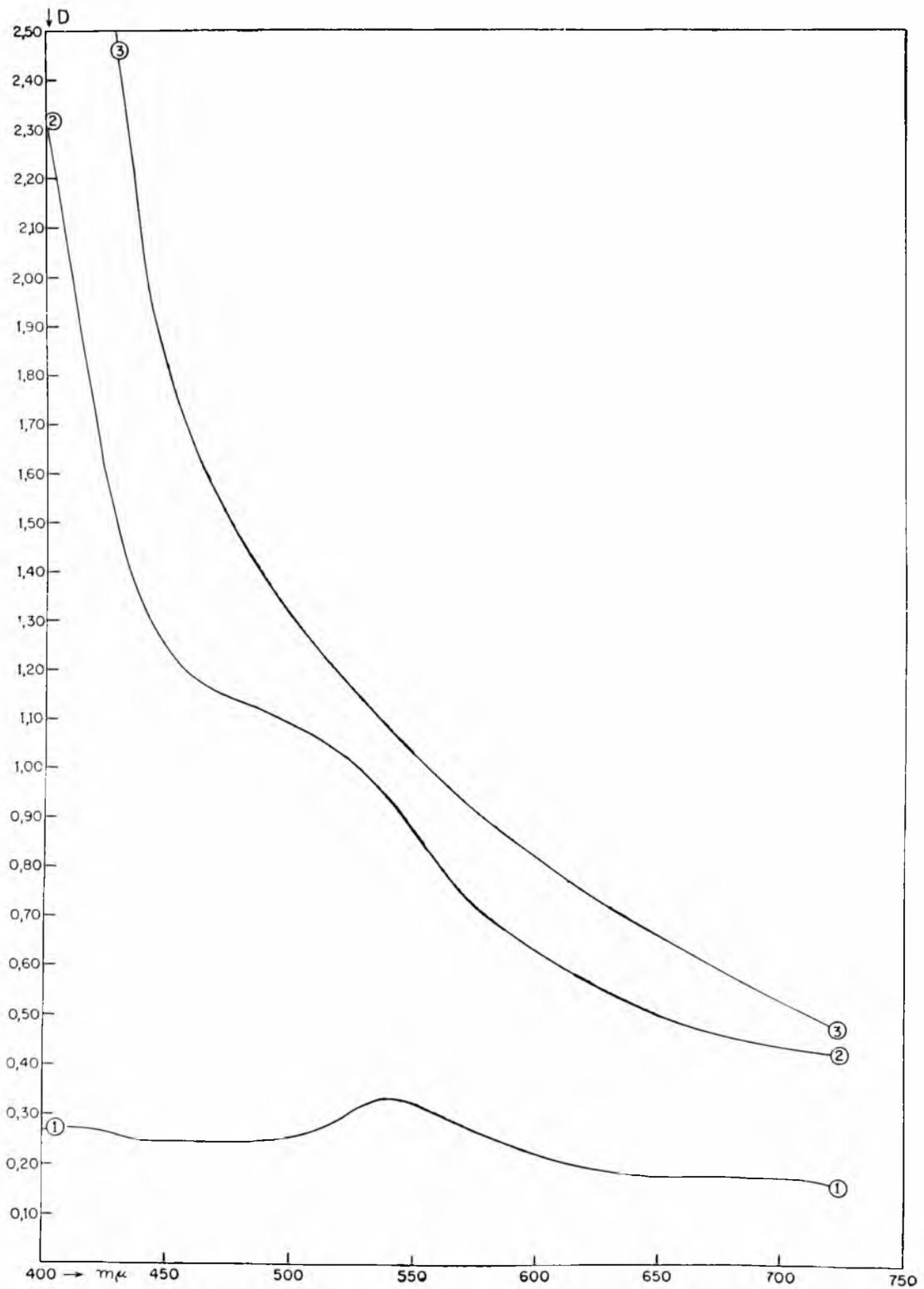


Gráfico 10 — Curvas de absorção da turmalina A₂ (a mesma correspondente ao gráfico anterior) Curva 1: após o tratamento térmico a 550-600° C; Curva 2: após novo bombardeamento com neutrons durante 14 horas consecutivas; Curva 3: após subsequente tratamento com neutrons durante mais 6 horas consecutivas.

curva é sensivelmente diferente do obtido pelo tratamento anterior registrado no gráfico n.º 9, pela curva de número 2.

O **gráfico n.º 11** corresponde às curvas obtidas com a turmalina verde (B_2) em relação também ao tetracloreto de carbono.

A curva 1 corresponde à da turmalina verde (B_2) antes de sofrer qualquer irradiação. É uma curva característica das turmalinas verdes estudadas, com ligeira absorção na zona do violeta e mais acentuada na região do vermelho-alaranjado.

A curva 2, do mesmo tipo geral, exibindo algumas inversões em relação à curva 1, mostra em relação à esta diferenças tão pouco acentuadas que traduzem influência praticamente nula da irradiação com raios γ que se processou durante 15 dias.

Pela irradiação com neutrons durante 2 horas pode ser medida a absorvância correspondente à curva 3. Verificou-se que a lâmina, apesar de adquirir tonalidade pouco mais acentuada, continuava a exibir a cor verde. Submetida a posterior tratamento de mais 2 horas, perfazendo portanto 4 horas de irradiação, a curva obtida foi rigorosamente igual, pelo que a curva 3 corresponde ao tratamento de 2 e ao de 4 horas.

Com tratamento de mais 2 horas, totalizando 6 horas, foi obtida a curva 4, do mesmo tipo geral e que apenas corresponde a uma acentuação na tonalidade da cor verde. Diríamos melhor, verde-sujo, com uma faixa ligeiramente avermelhada no centro da lâmina. Irradiada posteriormente através de tratamentos sucessivos de 2 horas, somando 8, 10 e 12 horas e feitas as medidas. Os valores encontrados foram coincidentes e conseqüentemente em uma só curva, de número 5.

Tratamentos posteriores totalizando 14, 16 e 18 horas deram valores iguais ou tão próximos que a curva representativa é única, a de número 6. A lâmina por êsses tratamentos assume coloração verde-sujo não muito definido, acentuando-se pouco a faixa avermelhada na região central.

Com mais 2 horas de tratamento, perfazendo o total de 20 horas, a lâmina acaba por adquirir cor acastanhada, mais acentuada na faixa central e a curva obtida sofre modificação

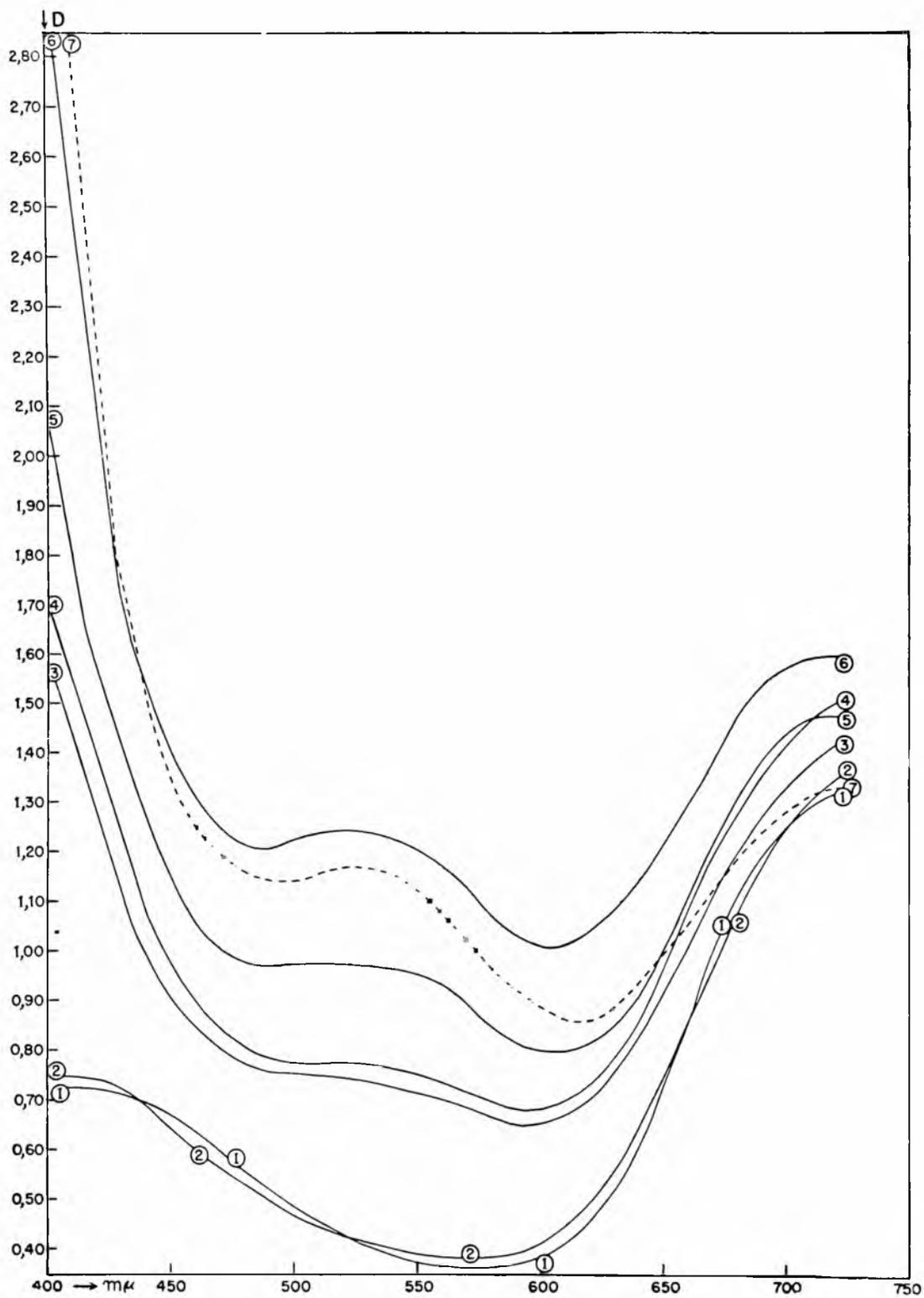


Gráfico 11 — Curvas de absorção de turmalina verde (B_2) de Barra de Salinas-MG. Curva 1: antes de qualquer irradiação; Curva 2: após a irradiação com raios gama durante 15 dias; Curva 3: após a irradiação com nêutrons durante 2 horas e 4 horas e 4 horas (coincidência perfeita dos resultados nos dois casos); Curva 4: após a irradiação com nêutrons durante 6 horas; Curva 5: idem durante 8, 10 e 12 horas; Curva 5: idem durante 8, 10 e 12 horas; Curva 6: idem durante 14, 16 e 18 horas; Curva 7: (pontilhada), idem durante 20 horas.

bem marcada em relação às anteriores como se pode verificar pela de número 7 (pontilhada) e que se aproxima de modo geral do tipo das turmalinas castanhas já assinalado em outros gráficos. Igual procedimento ao levado a efeito com a turmalina rosa (A_2) foi realizado com a verde (B_2), isto é, tratamento térmico a 550° - 600° C durante 20 minutos e posterior bombardeamento com neutrons em duas etapas: uma de 14 horas e outra de 6 horas, num total de 20 horas.

O **gráfico n.º 12** consigna os resultados obtidos através desses tratamentos.

A curva 1 do gráfico n.º 12 representa a de absorvância correspondente à turmalina B_2 submetida, após a irradiação de 20 horas intermitentes com neutrons, ao tratamento térmico de 550° - 600° C durante 20 minutos. Comparando-se essa curva com a de número 1 do gráfico n.º 11, observa-se que são praticamente iguais, de onde se infere que esse tratamento permite voltar às condições existentes antes de qualquer irradiação.

Bombardeada a lâmina durante 14 horas com neutrons, verifica-se que ela assume coloração esverdeada suja, pouco definida e com uma faixa avermelhada no centro.

Se a curva 2 do gráfico for comparada com a de número 6 do gráfico n.º 11 observa-se que embora não rigorosamente igual se apresenta do mesmo tipo geral.

A curva 3 deste último gráfico (n.º 12) corresponde a posterior irradiação com neutrons durante mais 6 horas, perfazendo o total de 20 horas, quando a lâmina assume coloração castanha.

O **gráfico n.º 13** registra os resultados com a turmalina azul, convencionada C_2 . Nêles estão registradas as curvas de absorvância em relação ao tetracloreto de carbono e de acordo com o mesmo critério utilizado para as turmalinas rosa (A_2) e verde (B_2). A curva 1, característica das turmalinas azuis já estudadas, exhibe forte absorvância que se acentua progressivamente na região do vermelho-alaranjado.

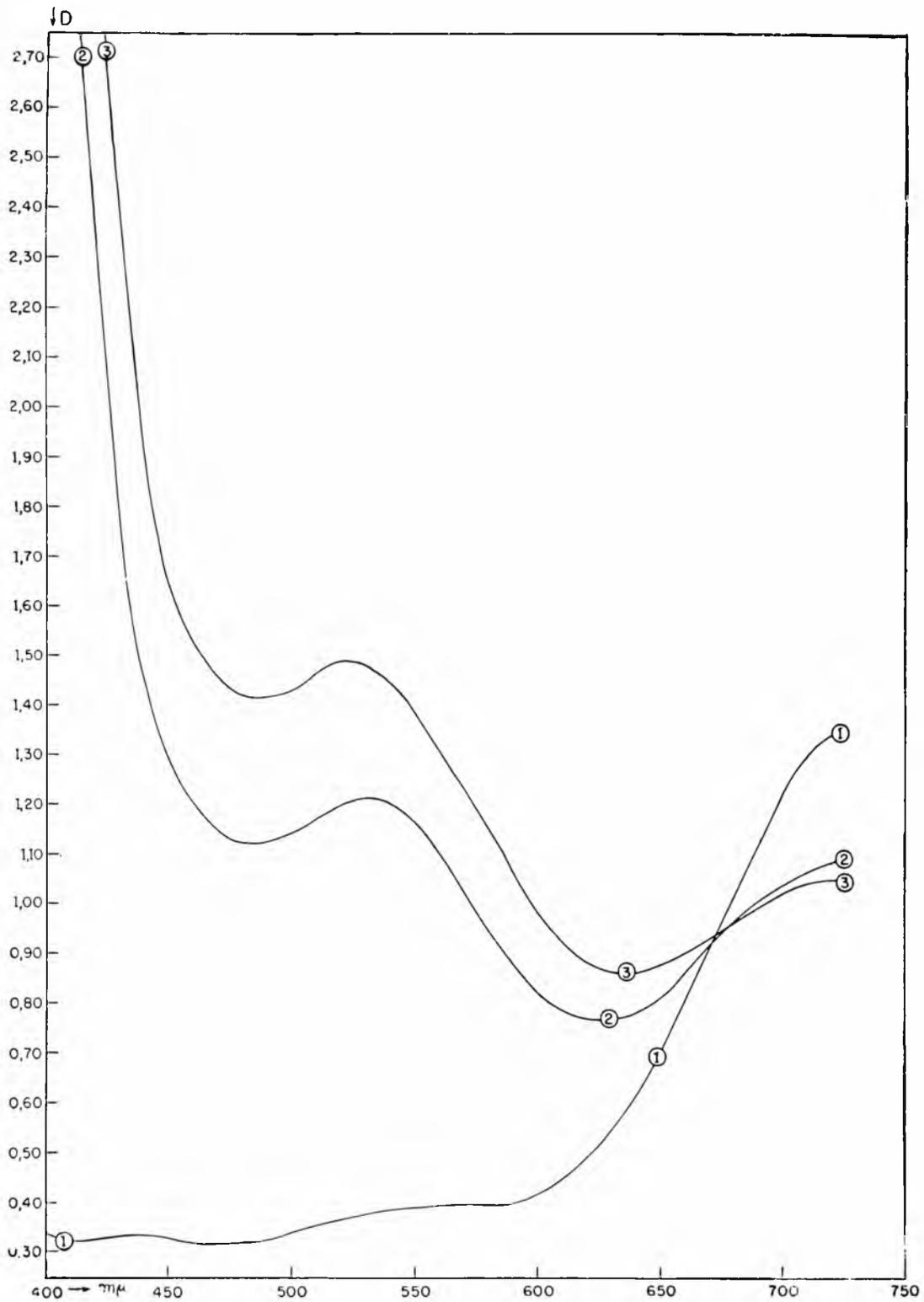


Gráfico 12 — Curvas de absorção de turmalina verde (B₂) de Barra de Salinas-MG (já apresentada no gráfico anterior) Curva 1: após o tratamento térmico a 550-600° C, da lâmina que havia sido bombardeada durante 20 horas; Curva 2: após novo bombardeamento com neutrons durante 14 horas; Curva 3: após subsequente bombardeamento de mais 6 horas (totalizando 20 horas)

A curva 2, do mesmo tipo geral, mas exibindo inversão a $510\text{ m}\mu$ em relação à curva anterior, traduz mínima influência da irradiação com raios γ que se processou durante 15 dias. A curva 3 que exhibe também acentuada absorvância na zona do violeta-índigo é bem modificada, tendendo, como se pode observar em gráficos anteriores, ao tipo característico de turmalinas vermelhas. Acentua-se, como pode ser observado no gráfico em tela, à medida que a lâmina se submete a posteriores irradiações. A cor da lâmina (observada diretamente) irradiada durante 2 horas com neutrons continua azul, de intensidade ligeiramente mais acentuada, embora progressivamente se transforme em vermelho quando submetida a novos bombardeamentos, o que aliás se verifica logo após a irradiação de mais duas horas com neutrons, perfazendo assim 4 horas de tratamento. A curva 4 corresponde à de **absorvância** relativa a esse tratamento e revela-se ainda mais acentuadamente do tipo geral de curva característica de turmalinas vermelhas embora a lâmina observada diretamente não exiba a cor vermelha de forma conclusiva, o que só se verifica mais nitidamente quando o tratamento totaliza 16 horas de irradiação (curva 8)

A curva 5 corresponde ao tratamento com 6 e com 8 horas de neutrons, uma vez que as medidas realizadas após essas duas irradiações consecutivas foram as mesmas. Exibe inversão na zona de alaranjado ($610\text{ m}\mu$) em relação a curva 4 e menor absorvância na região do violeta do que a da própria turmalina não irradiada (curva 1)

A curva 6 corresponde tanto ao tratamento com 10 como o com 12 horas de neutrons pois foram também coincidentes os valores obtidos no espectrofotômetro.

A curva 7 representa os valores medidos relativamente aos subsequentes bombardeamentos de 14 e 16 horas, onde também os dados obtidos foram coincidentes.

As curvas seguintes (8 e 9), observadas no gráfico, correspondem a irradiações que deram margem a nítida transformação da cor da lâmina em castanho avermelhado e apresentam

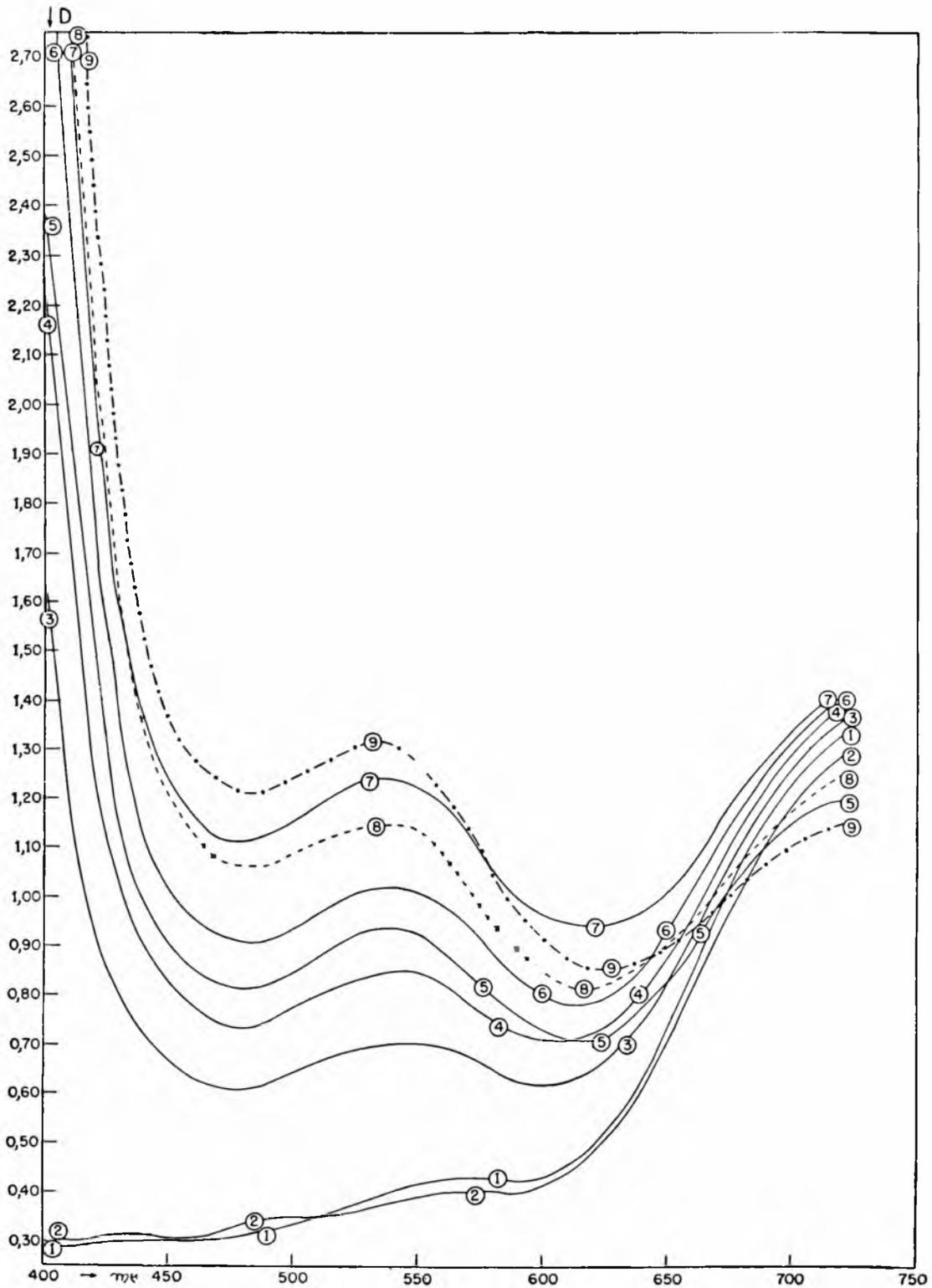


Gráfico 13 — Curvas de absorção de turmalina azul (C_2) de Barra de Salinas-MG. Curva 1: turmalina não irradiada; Curva 2: irradiada durante 15 dias com raios gama; Curva 3: submetida ao tratamento com neutrons durante 2 horas (torna-se de intensidade ligeiramente acentuada); Curva 4: idem com mais 2 horas (totalizando 4 horas); Curva 5: idem com 6 e 8 horas; Curva 6: idem com 10 e 12 horas; Curva 7: idem com 14 e 16 horas; Curva 8: idem com 18 horas; Curva 9: idem com 20 horas.

aspectos tão acentuadamente diferentes das anteriores que foram registradas no gráfico de forma convencionalmente diversa.

Assim, a curva 8 que representa resultados alcançados com a irradiação total de 18 horas, apresenta inversão em relação a de número 7 na zona do índigo ($435 \text{ m}\mu$) e outra em relação a de número 6 na região do alaranjado ($642 \text{ m}\mu$); absorção ainda menor do que a da turmalina não irradiada (curva 1) e ligeiramente mais acentuada que a turmalina irradiada com 6 e 8 horas (curva 5) na zona do vermelho. Finalmente, a curva 9 que corresponde à irradiação com um total de 20 horas de neutrons se apresenta como característica de turmalina castanha, apresentando absorção na zona do azul-violeta; inversão em relação à curva 7 (14 e 16 horas de irradiação) na região do amarelo ($575 \text{ m}\mu$); outra em relação à curva 6 (10 e 12 horas de irradiação) na zona do alaranjado ($642 \text{ m}\mu$); outra em relação à curva 8 (18 horas de irradiação) na mesma zona ($645 \text{ m}\mu$) e assim sucessivamente, com absorvância inferior à apresentada pela curva 5 na região do vermelho. A cor assumida pela lâmina assim tratada é castanho nitidamente avermelhado.

O **gráfico n.º 14** registra os resultados obtidos com a turmalina azul (C_2) através de tratamentos idênticos aos processados em relação às turmalinas rosa (A_2) e verde (B_2), isto é, conseqüentes ao tratamento térmico a 600° C durante 20 minutos e posterior bombardeamento com neutrons em duas etapas, uma durante 14 horas e outra de 6 horas, totalizando 20 horas.

A curva 1 representa os resultados obtidos com a turmalina C_2 submetida ao tratamento térmico a 600° C durante 20 minutos, subsequente ao bombardeamento com neutrons durante 20 horas (de 2 em 2 horas consecutivas)

Comparando-se essa curva com a de número 1 do gráfico anterior (n.º 13) observa-se que são praticamente coincidentes.

A curva 2 corresponde ao espectro de absorção após o bombardeamento com neutrons durante 14 horas consecutivas. Comparada com a curva 7, do gráfico anterior, observa-se que

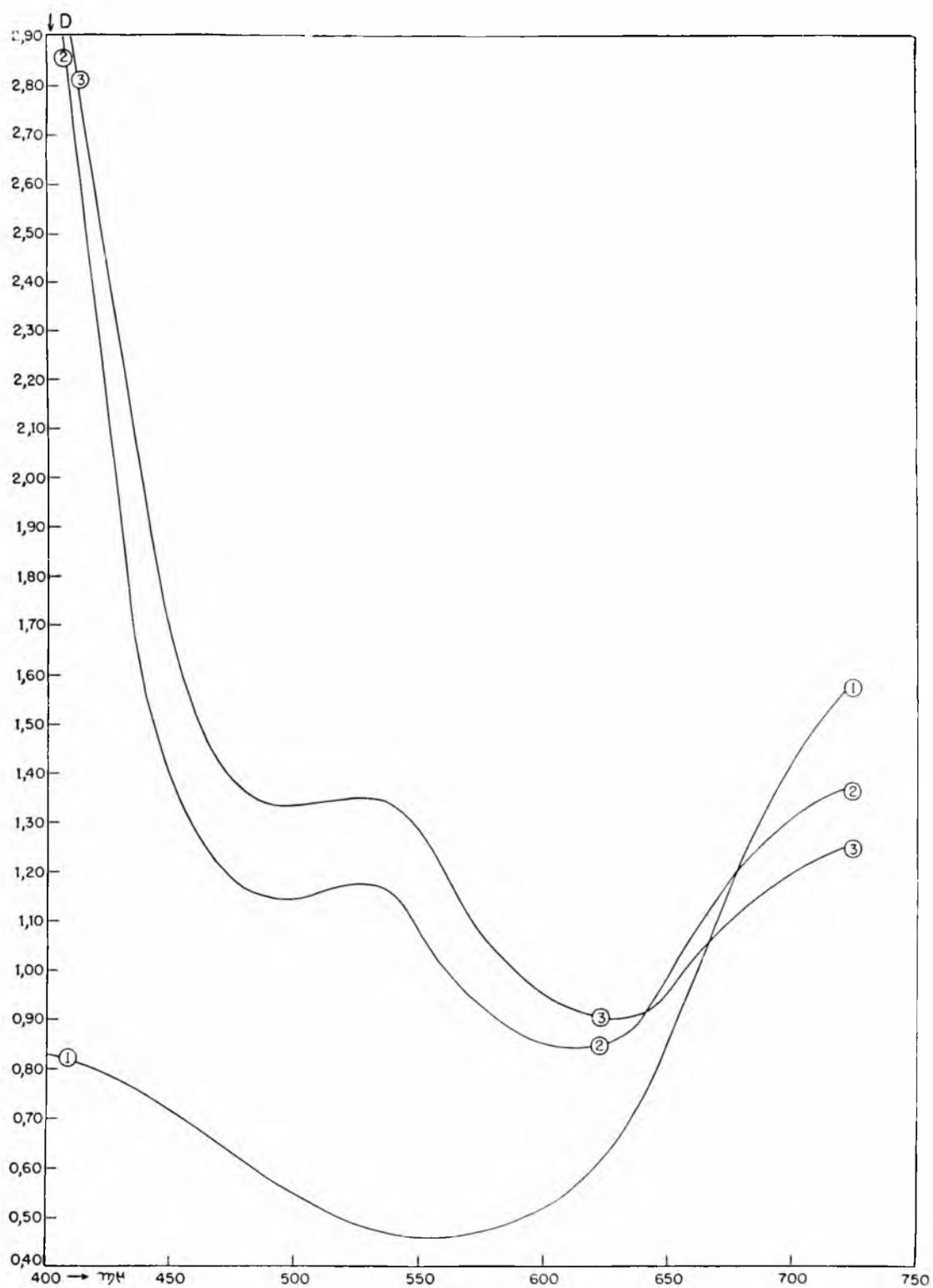


Gráfico 14 — Curvas de absorção da turmalina azul (C_2) de Barra de Salinas-MG (já apresentada no gráfico anterior). Curva 1: após o tratamento térmico a $600^\circ C$; Curva 2: após novo tratamento com neutrons durante 14 horas; Curva 3: após subsequente tratamento com neutrons com mais 6 horas.

ambas são do mesmo tipo geral e bem semelhantes. A côr apresentada pela lâmina é castanha.

A curva 3, do gráfico em tela, corresponde a uma posterior irradiação durante mais 6 horas, totalizando assim as 20 horas do tratamento programado.

As curvas obtidas nesses gráficos, isto é, 9, 10, 11, 12, 13 e 14, mostram que principalmente no que tange aos resultados finais não é indiferente o bombardeamento progressivo ou o consecutivo. As curvas correspondentes a 20 horas de bombardeamento com neutrons em todos os casos, tanto da turmalina rosa, como da verde u da azul, embora do mesmo tipo geral, não apresentam os mesmos níveis de absorção. Verifica-se também que somente a turmalina rosa quando submetida à irradiação de 2 horas intermitentes (até completar 20 horas de bombardeamento) mostra curvas bem distintas em cada uma das etapas do tratamento o que parece demonstrar que ocorre alteração sensível em cada fase do processo. O mesmo não ocorre, como se infere dos gráficos n.ºs 11 e 13, correspondentes aos resultados alcançados com tratamentos idênticos dispensados às turmalinas verde (gráfico n.º 11) e azul (gráfico n.º 13) onde há coincidências de várias curvas em diferentes etapas do tratamento.

Verifica-se dessa forma que a turmalina rosa, das três estudadas, se mostra mais sensível às variações de côr, conseqüentes da irradiação com neutrons.

Valemo-nos dêsse fato para proceder à irradiação de algumas pedras brutas e lapidadas de turmalina rosa a que mais tarde faremos menção. (Vêr fotografia colorida no fim do trabalho)

Para melhor verificar as variações decorrentes do bombardeamento com neutrons e posterior comportamento face ao tratamento térmico da turmalina rosa, foram realizadas as experiências seguintes:

De um mesmo cristal de turmalina rosa de Araçuaí, Minas Gerais, foram cortadas paralelamente ao eixo *c*, 7 lâminas

que após o polimento apresentaram as seguintes medidas: 16,4 mm de comprimento, 6,4 mm de largura, 1,6 mm de espessura.

Dêse lote de 7 lâminas, convencionadas A_{31} , A_{311} , A_{3111} , A_{31v} , A_{3v} , A_{3v1} , A_{3v11} , rigorosamente iguais e igualmente orientadas (cortes paralelos ao eixo *c*), uma, a designada por A_{31} , foi conservada como testemunho, não tendo sofrido qualquer tratamento especial. Uma segunda lâmina, denominada A_{311} , foi submetida a bombardeamento com neutrons durante 4 horas; uma terceira, A_{3111} , a bombardeamento durante 8 horas e as 4 restantes, A_{31v} , A_{3v} , A_{3v1} , A_{3v11} a radiação durante 16 horas. Destas, a lâmina A_{3v1} foi assim conservada e as demais submetidas posteriormente a tratamento térmico de acôrdo com o seguinte critério:

A_{3v}	—	queimada a 550° C durante 30'
A_{3v1}	}	— queimada a 750° C durante 30'
		— queimada a 800° C durante 30'
A_{3v11}	—	queimada a 900° C durante 30'

As lâminas bombardeadas sofreram, como era de esperar, progressivo escurecimento variando do vermelho ao castanho. As que foram queimadas tornaram-se de rosa a rosa claro e quase incolor. Apenas a que se submeteu a temperatura mais elevada (900° C) tornou-se rosa, opaca e louçada.

O gráfico n.º 15 fornece os espectros de absorção correspondentes às 6 primeiras lâminas usadas na experiência. A 7a., última do lote não foi medida porque perdeu a transparência normal apresentada pelas demais, em decorrência do tratamento térmico enérgico.

A curva 1 dêse gráfico refere-se aos dados obtidos com as medidas realizadas no espectrofotômetro (Hilger) e em relação ao tetracloreto de carbono, da lâmina A_{31} , usada como testemunho. Trata-se de curva característica de uma turmalina rosa claro, o que está de acôrdo com o material escolhido para a experiência.

A curva 2 corresponde à de absorvância da lâmina A_{311} , isto é, da lâmina submetida à irradiação com neutrons duran-

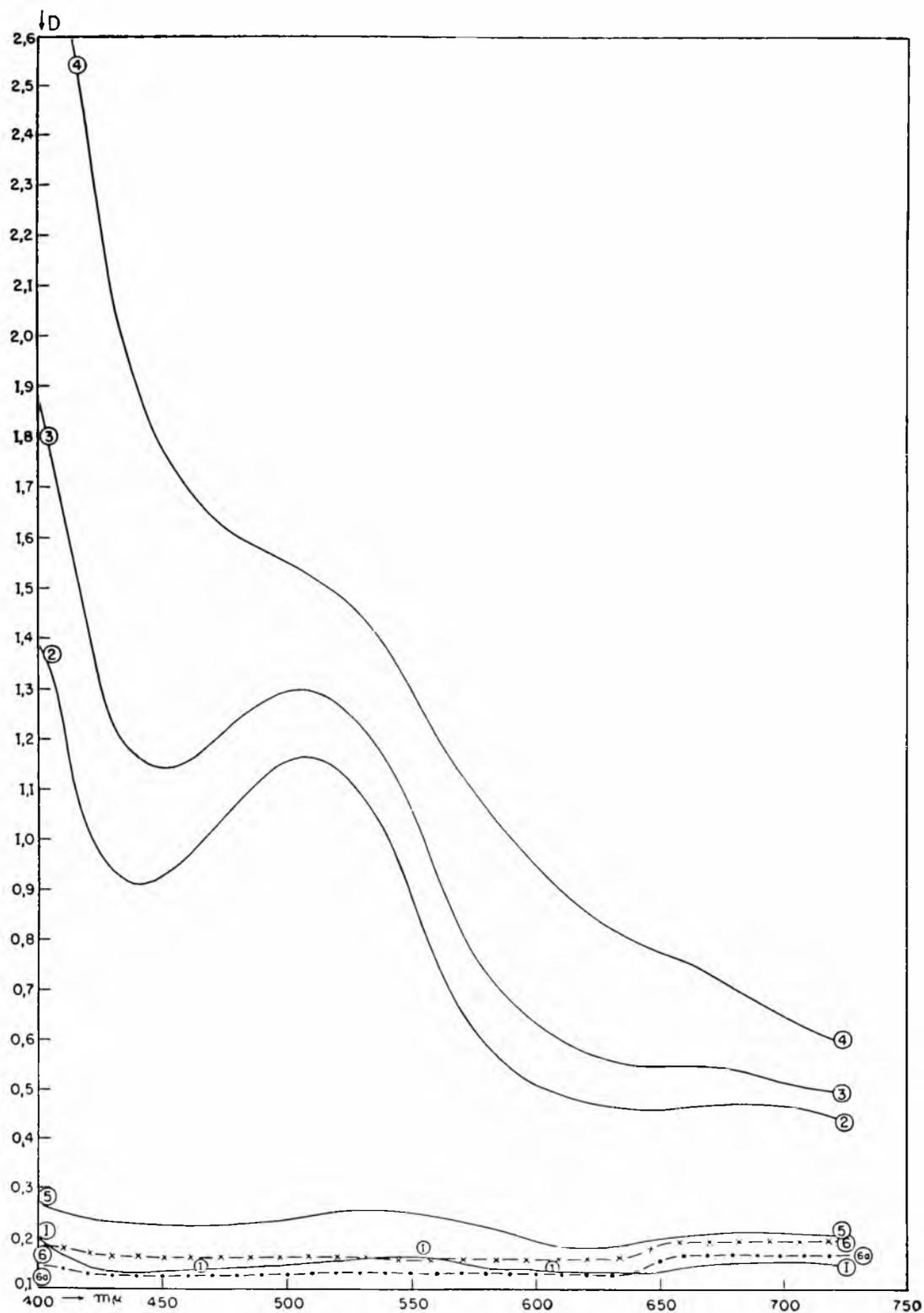


Gráfico 15 — Curvas de absorção de 6 lâminas iguais de turmalina rosa (Araçuaí-MG) cortadas de um mesmo cristal, paralelamente ao eixo C e convencionadas A_{31} , A_{31I} , A_{31II} , A_{31V} , A_{3V} e A_{3VI} . Curva 1: lâmina A_{31} , usada como testemunho (rosa clara); Curva 2: lâmina A_{31I} , irradiada com neutrons durante 4 horas (vermelha); Curva 3: lâmina A_{31II} , irradiada com neutrons durante 8 horas (vermelha escura); Curva 4: lâmina A_{31V} , irradiada com neutrons durante 16 horas (castanha); Curva 5: lâmina A_{3V} , irradiada com neutrons durante 16 horas e posteriormente aquecida a 550°C durante 30 minutos (rosa ligeiramente mais escura que a lâmina usada como testemunho); Curva 6: lâmina A_{3VI} , irradiada com neutrons durante 16 horas, e aquecida a 750°C (rosa semelhante à testemunho); Curva 6a: idem, aquecida até 800°C (rosa pálido, quasi incolor).

observadas nos gráficos n.ºs 4 (curvas 1, 2 e 3); 8 (curvas 1,

A curva 3 corresponde à de absorvância da lâmina A_{3III} que fôra submetida a bombardeamento com neutrons durante 8 horas. Observa-se que a curva é também do mesmo tipo

te 4 horas. Nota-se que essa curva é do mesmo tipo geral das vermelha que de resto é a côr assumida pela lâmina pelo traço 3 e 4) e 9 (curvas 3, 4 e 5) que corresponde à da turmalina geral, embora com níveis de absorção mais acentuados, o que aliás corresponde à tonalidade vermelho mais escuro assumida pela lâmina. A curva 4 que corresponde às medidas obtidas no espectrofotômetro com a lâmina A_{3IV} , uma das que haviam sido bombardeadas com neutrons durante 16 horas é do tipo característico de turmalinas castanha já consignadas em outros gráficos anteriormente estudados, o que está de acôrdo com a coloração que tomou a lâmina referida.

A curva 5 corresponde à de absorvância da lâmina A_{3V} que submetida à irradiação com neutrons durante 16 horas foi posteriormente aquecida a 550° C, durante 30 minutos. Observa-se que essa curva apresenta maior absorção do que a correspondente (curva 1) à lâmina A_{3I} , isto é a usada como testemunho. De fato, pelo tratamento em aprêço, a lâmina A_{3V} que havia assumido a coloração castanha pela irradiação com neutrons (16 horas), torna-se novamente rosa com tonalidade um pouco mais escura do que a da lâmina de turmalina não irradiada.

A curva 6 corresponde ao espectro de absorção da lâmina A_{3VI} que após a irradiação durante 16 horas com neutrons foi aquecida durante 30 minutos à temperatura de 750° C.

Observa-se que a curva em aprêço é quase coincidente com a correspondente à lâmina A_{3I} (curva 1) De fato, a tonalidade rosa assumida pela lâmina A_{3VI} , através do tratamento térmico acima referido é praticamente igual à da lâmina não submetida à irradiação.

A curva 6a. é representativa dos valores obtidos no espectrofotômetro com a lâmina A_{3VI} , após nôvo tratamento tér-

mico a 800° C durante 30 minutos, quando se tornou rosa muito pálido, quase incolor

A lâmina A_{3vii}, como já foi assinalado, foi, após o bombardeamento com neutrons durante 16 horas, submetida a tratamento térmico durante 30' a 900°C, tornando-se rosa clara, louçada, opaca, pelo que não foram realizadas medidas espectrofotométricas. (Vêr fotografias coloridas no findo trabalho)

Foram também realizadas observações com turmalinas bicolores apresentando zonas vermelha (ou rosa) e verde claro.

Dois exemplares procedentes de Governador Valadares e de Capelinha, Minas Gerais, apresentando respectivamente zonas rosa e verde claro, paralelas ao pédio basal e zonas vermelha e verde muito claro, paralelas as faces de prisma, serviram a essas observações.

Do primeiro cristal, com zonas paralelas ao plano basal, foram cortadas duas lâminas com 1,5 mm de espessura e na direção paralela ao eixo *c*. Das duas lâminas, uma foi conservada como testemunho e a outra submetida a bombardeamento com neutrons durante 4 horas. A lâmina radiada, assumiu coloração vermelha clara na região rosa e a côr verde claro tornou-se vermelha de intensidade variando no sentido proximal — distal de tonalidade amarelada a vermelho intenso. como se pode observar na fotografia, no fim do trabalho.

Do cristal com zonas paralelas às faces de prisma, apresentando núcleo vermelho e periferia verde claro, foram cortadas 4 lâminas perpendicularmente ao eixo *c*, tôdas com espessura de 2 mm e perfeitamente polidas nas faces correspondentes ao corte. Uma delas, designada simplesmente I, foi conservada como testemunho; as outras 3, designadas II, III e IV foram irradiadas com neutrons respectivamente durante 4, 8 e 16 horas.

Tôdas as lâminas irradiadas adquiriram côr vermelha, mais acentuada na região nuclear (anteriormente colorida de vermelho) do que na periferia (anteriormente colorida de verde muito claro) e, como é óbvio, a coloração tanto mais profunda quanto mais demorada a exposição à irradiação, sendo que a

última (lâmina IV) ficou tão escura que dificilmente podia a côr ser observada por transparência, notadamente na região nuclear

A lâmina II foi conservada com a coloração adquirada pelo bombardeamento e as outras (III e IV) submetidas a tratamento térmico de acôrdo com o seguinte critério: a lâmina III aquecida a 550° C durante 30 minutos e a lâmina IV a 700° C por igual período. Após o tratamento térmico, a lâmina III apresentou-se com a região vermelha de tonalidade muito mais intensa do que antes de ser irradiada e a periferia assumiu côr vermelha-amarelada, exceto em pequena área mais externa onde a coloração se tornou vermelha clara, praticamente da mesma tonalidade que a da zona nuclear da lâmina não irradiada.

A lâmina IV submetida a aquecimento a 700° C tornou-se rosa claro, quase incolor no centro e a zona periférica readquiriu a côr verde claro da mesma tonalidade que a apresentada pela turmalina I que não foi irradiada. Observação mais acurada mostrou que existem na turmalina não irradiada zonas tonalidades um pouco diversas e correspondentes a diferentes estágios de crescimento, mais nítidas na região mais externa da zona vermelha e em tôda a extensão da zona periférica. Nesta o verde varia de tonalidade ligeiramente amarelada, no interior, a quase incolor na periferia. Esta zona, como já foi visto, assume, após a irradiação e se evidencia melhor, após o ulterior tratamento térmico a 500° C, coloração vermelha. Essa zona mais externa de crescimento torna-se praticamente incolor pelo aquecimento. Dêsse fato será possível concluir que turmalinas verdes que normalmente assumem coloração acastanhada após a irradiação com neutrons, devem-na provàvelmente a uma superposição de côres: verde, atribuída provàvelmente à presença de Fe e vermelho causada por imperfeições reticulares como conseqüência de radiações ionizantes.

E' possível também que em virtude:

- a) do comportamento das turmalinas rosa e vermelhas que parecem ser as únicas ligeiramente sensíveis à radiação com raios γ , como se pode depreender dos gráficos n.ºs 1 (discretamente), 4 e 9;
- b) do comportamento geral das turmalinas rosa e vermelhas face ao bombardeamento com neutrons (gráficos n.ºs 8, 9, 10 e 15), isto é, aumento progressivo da tonalidade, ou melhor, dos níveis de absorção — em função de dosagens progressivamente mais elevadas;
- c) do comportamento geral das turmalinas face ao tratamento térmico quando se descoram progressivamente passando por várias tonalidades de coloração até se tornarem praticamente incolores, em temperaturas não muito elevadas, seja admissível que:
 - 1) a cor da turmalina, como de resto de muitos minerais alo-cromáticos, se não de todos, pode não depender de uma só causa isoladamente;
 - 2) as causas da coloração podem ser atribuídas a variações de natureza química decorrentes das proporções de componentes de misturas isomorfas; da presença de impurezas agindo como pigmentos, etc. e de causas físicas ligadas a imperfeições reticulares, agindo de **per si** ou associadas;
 - 3) pelo menos, nas turmalinas aqui estudadas, certas cores que só se alteram por radiação ionizante muito enérgica, voltando ao estado de pré-irradiação após o tratamento térmico, como ocorre nas verdes e azuis, podem depender essencialmente de elementos isomorfogênos tais como: Fe, Mn, Cu, etc.
 - 4) por isso, a coloração vermelho acastanhado ou castanho assumida possa ser atribuída, como já o dissemos, a uma superposição de cores que desaparece através do tratamento térmico;
 - 5) a causa da coloração das turmalinas rosa e vermelha, pelo menos nas amostras brasileiras aqui estudadas, possa ser precipuamente atribuída à ação de agentes ionizantes naturais.

Tivemos ainda a oportunidade de submeter a tratamento térmico e ao bombardeamento com neutrons várias pedras brutas e lapidadas.

Duas turmalinas azuis, procedentes de Barra do Mendes Minas Gerais, foram submetidas ao aquecimento a várias temperaturas (500^o, 600^o e 700^o C) sem sofrer qualquer alteração digna de nota. Um pedaço de turmalina rosa de Barra de Salinas, MG, submetida a tratamento térmico durante 30' a 550^o C ficou completamente incolor. Outro fragmento de turmalina verde, da mesma procedência, submetida a várias temperaturas não sofreu alteração de côr, exibindo, porém, pequena modificação da tonalidade a 500^o C que, entretanto, não se acentuou a temperaturas mais elevadas.

Três turmalinas rosa, lapidadas, procedentes também de Barra do Mendes, foram submetidas a tratamento com neutrons. A primeira, com 6 quilates, lapidada na forma de brilhante, bombardeada durante 2 horas, assumiu côr vermelha intensa. Submetida posteriormente a aquecimento, não muito enérgico (na chama do álcool), tomou coloração rosa escuro, característica da hessonita (granada). A segunda, com 10 quilates e lapidada na clássica forma da "esmeralda", bombardeada durante uma hora assumiu côr vermelho "granada" e não foi submetida a tratamento térmico. A terceira, com 6 quilates, também lapidada na forma de "esmeralda" foi submetida a 45 minutos de bombardeamento e adquiriu côr vermelho "rubi". Relapidada pesou 4 quilates e não perdeu a côr adquirida pelo bombardeamento. Essa turmalina relapidada é exibida em fotografia colorida no fim deste trabalho.

Uma turmalina rosa clara, da mesma procedência com 15 quilates e lapidada em "brilhante" foi bombardeada com neutrons durante 30 minutos, tendo adquirido coloração castanha. E' interessante notar que apesar de ter sofrido um bombardeamento mais curto que a anterior, adquiriu coloração mais intensa em consequência de seu maior volume. Submetida posteriormente a aquecimento em tubo Pyrex, à chama do álcool, assumiu côr vermelho vinho. As fotografias coloridas dessa

turmalina lapidada, antes do bombardeamento, depois de bombardeada e após o tratamento térmico encontram-se também no fim do trabalho.

IV — DISCUSSÃO

A côr da turmalina em relação à composição química

Kraatz-Kochlau e **Wöhler** (28) consideraram a côr dos minerais como sempre ligada à presença de **pigmentos** inorgânicos.

Riggs (48) verificou que turmalinas de Li contém maior ou menor quantidade de Mn, dando assim origem a cristais vermelhos, azuis e incolores. As tonalidades de côr, segundo êle, não seriam atribuídas ao conteúdo absoluto de Mn presente e sim conseqüentes das **relações** existentes **entre Mn e Fe**. Quando estas se aproximassem da relação **1:1** resultariam turmalinas rosa, incolor ou verde muito pálido. **Excesso de Mn** seria responsável pela **côr vermelha** e **predominância de Fe** resultaria em cristais com várias tonalidades de **verde**.

Scharizer (49) procurou estabelecer a relação entre côr e composição química. Com o aumento do conteúdo de Mn passaria a côr sucessivamente de azul a verde e a vermelho. Admitia que a **côr vermelha** resultaria finalmente com o aumento da **relação Mn0:Fe0** e que a **côr verde** seria atribuída ao **maior conteúdo de Fe**. Turmalinas **castanhas** ou **castanho-prêtas** seriam as livres de Mn ou as em que a **relação Mn0:Fe0** superasse a proporção **1:17**. Quando os conteúdos de Fe e Mn fôsem iguais, o grau de profundidade da côr seria tanto maior, quanto mais elevado o conteúdo de Ti. Estabeleceu, também que o **Li** deveria estar **ausente** nas turmalinas **fortemente coloridas**. Assinala, ainda, que em Schüttenhofen as turmalinas negras e verdes estão associadas ao rutilio e à ilmenita e que as azuis freqüentemente contém Sn e estão associadas à cassiterita, embora não tenha chegado a atribuir a coloração destas últimas ao conteúdo de Sn.

Rammelsberg (47) e **Sommerland** (61) chamam atenção para o fato de turmalinas **vermelhas e rosa** de Sheitanks conterem **Mn** e **não Fe**.

Dana (12) apresenta uma série de análises químicas de turmalinas. É interessante notar (análise 38) que um cristal **incolor** apresenta quase **1% de Fe** e **porcentagem quase igual de Mn**. Por essa análise, admitindo que a cor vermelha ou rosa seja função do conteúdo de Mn e a verde função do conteúdo de Fe, verifica-se que o conteúdo de Fe, suficiente para inibir a cor dada pelo Mn, vermelha ou rosa seria insuficiente para atribuir ao cristal coloração verde.

Doelter (16) estabeleceu que as turmalinas que apresentam conteúdo de **Li** são **vermelhas claras**. Considerou ele que a causa da cor das turmalinas é o isomorfismo. Assim turmalinas contendo **Li** seriam **vermelhas** ou **rosa**; as com conteúdo de **Mn** seriam **vermelho-castanhas**; as com conteúdo de **Fe²⁺**, verdes; as ricas em **Ce**, **verde seiva** e as com **Fe³⁺**, **negras**

MacCarthy (31) atribuiu as cores **amarela** e **verde** da turmalina ao **Fe**, em **diferentes estados de oxidação**.

Holden (22) atribuiu a cor da **rubelita** ao conteúdo de **Mn₂O₃**.

Wild (65) afirma que os cromóforos em turmalina são **Fe**, **Mn** e **Co**. O **Mg** não seria responsável pela cor mas teria influência sobre os outros. Agentes secundários da cor seriam **Ga** e **Sn** e cromóforos casuais incluiriam **Ni**, **Pb**, **Bi** e **Sn**. Assinalou ainda que a cor seria resultante **da combinação de vários elementos**.

Kolbe (27) afirma que o **Mn trivalente** é responsável pela cor **vermelha** e o **Fe bivalente** pela cor **verde** das turmalinas.

Warner (63) estabeleceu como fato definitivo que o conteúdo de **Fe varia direta e proporcionalmente com a profundidade da cor nas turmalinas verdes e inversamente nas rosa e vermelhas**, sendo totalmente ausente, ou quando presente, em traços diminutos nas vermelhas.

As turmalinas verdes teriam mais ferro, o conteúdo sendo menor nas de tonalidades mais claras porém nunca tão pouco

quanto o existente nas turmalinas mais claras. Encontra êsse Autor a relação assinalada por **Riggs** (48) em praticamente todos os casos estudados e assinala que ela parece desempenhar importante papel nas alterações de côr. Segundo êle a profundidade do verde é função da intensidade da concentração de Fe, enquanto que a variação das côres **azul** e **verde-azulado** é função do **conteúdo de Cu**, as azuis apresentando-nos em concentração mais baixa do que as verdes amareladas.

Turmalinas **púrpuras** e de côr **lavanda** seriam conseqüentes da **alteração de valência do Fe**.

Quensel e Gabrielson (45) tentaram determinar se o Mn presente na turmalina **rosa** se apresentava em estado de **maior oxidação**, mas não puderam obter resultados que evidenciassem o fato. Sugeriram também que o Fe na turmalina **rosa** fôsse **trivalente**, mas as experiências concernentes a essa assertiva não deram resultados positivos.

Kuntz (29) acredita que as côres **rosa** e **vermelha** dependem de **Mn trivalente** e que **Sc** e **Ce** também contribuem para essa coloração.

Brauns (5) foi o primeiro a utilizar o **espectro de absorção** para a identificação de **chromóforos**. Seguiram-no **Weigel** e **Habich** (64) e especialmente **Kolbe** (27) que comparou a curva de absorção de certo número de compostos químicos, sob a forma de cristais puros e em solução, com as apresentadas por vários minerais alocromáticos. Dessas comparações, no que tange à turmalina, resultou como provável serem o **Fe bivalente** responsável pela côr dos cristais **verdes** e o **Mn trivalente** pela côr dos **rosa**. Segundo Kolbe a curva da turmalina rosa tem certa afinidade com a do permanganato de potássio.

Warner (63) admite que o **Mn** seja **parcialmente** responsável pelas côres **rosa** e **vermelho** da turmalina. Embora reconheça não ter sido ainda estabelecido de forma concludente que o **Mn** deva ser considerado o responsável pela coloração rosa, admite ser uma possibilidade, uma vez que o encontrou em tôdas as amostras analisadas. Warner é de opinião que deve-

ria ser ainda passível de confirmação através de novas investigações no campo da espectrografia de absorção.

Li, Na, Mg, Ca, Al, B e Ga foram encontrados quase constantemente em tôdas as amostras examinadas. Verificou, entretanto, que nos casos correspondentes a variações quantitativas apreciáveis que estas não coincidem com diferenças de coloração, concluindo assim que os elementos em aprêço não poderiam ser considerados como os responsáveis pelas variações de côr. Sn apresentou-se ligeiramente mais pronunciado em turmalinas rosa do que em verdes e o Cu mais comumente nas rosas. Em tôdas as amostras examinadas foram encontrados os seguintes elementos: Li, Na, Mg, Ca, Al, B, Mn e Si. Em algumas, mas não em tôdas, foram identificados: V, K, Cu, Fe, Pb, Sn, Ti e Be. Assinala que a profundidade da côr na **turmalina verde** é proporcional à quantidade de **Fe** presente; que êste é **ausente nos cristais rosa** e que as côres **azul e verde azulado** devem ser atribuídas ao cobre.

Mateos (34) classificou várias análises químicas de turmalinas de acôrdo com a coloração e realizou análises espectrográficas que mostram a presença de 22 elementos: Si, Al, B, Be, Fe, Mn, K, Cu e Pb (êste último elemento sugerido como de origem radioativa) presentes em tôdas as 26 amostras examinadas e provenientes de várias localidades; Cr, Co, Ca e Ti na maioria delas; Sn e Sc associados em 7 dos exemplares; V em um único; Ni, Sb e Ag presentes cada um em uma amostra diferente e o Li sòmente nas turmalinas vermelhas, azuis e verdes. Afirma que com **maior quantidade de Fe e Mg** a turmalina é **prêta** e com **menor** conteúdo é verde. Em outro trabalho **Mateos** (35) acrescenta alguns pormenores adicionais.

Carobi e Pieruccini (7) realizam análises espectrográficas de 20 turmalinas diferentemente coloridas da ilha d'Elba, que revelaram a presença (incluindo os constituintes normais) de B, Si, Ti, Al, Fe, Ni, Mg, Cu, Mn, Ba, K, Na, Li, Cc, Be, V, Ta, Sc, Sn e Ce, vários dêles presentes em tôdas. Os elementos isomorfógenos são considerados em relação a seus raios iônicos e ainda à geoquímica. Ressaltam os Autores que procuraram

com interêsse particular, porém com resultados negativos, os seguintes elementos: Rb, Sr, Cr, Zn, **Co, Ga, In, P, As, La, Nd, Eu, Ge e Zr**

Embora realizassem análise qualitativa fizeram os Autores estimativas sôbre a abundância relativa dos vários constituintes das amostras estudadas, cujos resultados constam de tabela por êles organizada e através da qual tiraram as seguintes conclusões:

Li encontra-se presente em tôdas as amostras estudadas, **mesmo nas variedades de coloração verde intenso e negras**, onde não havia sido identificado pelos métodos químicos usuais. A análise espectrográfica revelou, entretanto, que se encontra em quantidades apreciáveis nos cristais de côres **rosa** e amarelo e nos incolores, sendo em quantidades **mínimas nos ricos de Fe.**

Cu está presente em tôdas as amostras, tendo sido encontrado **em maior quantidade nos cristais azuis.**

Fe está presente em maiores quantidades nas turmalinas **verdes e negras.**

Ni encontra-se em pequenas quantidades nas turmalinas muito ricas de Fe.

Ba está sempre presente, mas em quantidades significativamente maiores, nas turmalinas ricas de Fe.

A quantidade de **Mn** é **mais apreciável** nos cristais **verdes** amarelados; **menor** nos **negros** e **média** nos **rosa** e **vermelhos.**

Ca predomina nos cristais amarelos sendo pouco encontrado nos demais.

Be está presente em tôdas as amostras porque é elemento isomorfógeno do Si.

Sc ocorre em maiores quantidades nas turmalinas verdes e vermelhas e o Sn nas prêtas

Ta só é encontrado nos cristais rosa, amarelos e incolores enquanto que o Ti foi encontrado em maiores quantidades nos cristais ricos de Fe.

Com base no exposto concluem finalmente os Autores:

A **côr verde** é função do **Fe bivalente**; a **côr rosa do Mn associado ao Li e ao Cs**. A **côr azul** é causada pela presença de **cobre** e particularmente reforçada pela ação deformante do Cu^{2+} , da mesma maneira que a **côr azul** do complexo tetraminocobre, de acôrdo com Fajans, é atribuída à ação deformante do Cu^{2+} nas órbitas eletrônicas da molécula de amônio.

Franco (18) em turmalinas com zonas paralelas às faces de prisma e núcleo azul revestido de camadas verdes, amarelas, brancas e vermelhas (mais raras) assinala que a análise química além dos constituintes normais revelou a presença de **Fe, Cu, Mg e Na**.

Bradley e Bradley (4) realizaram pesquisas relacionadas com dois aspectos das zonas das turmalinas: a) origem das côres verde e rosa e b) razão da aparente incompatibilidade entre elas.

Segundo os Autores o método espectrográfico fornece informações sôbre os elementos presentes mas **não indica quais** dos 20 ou mais elementos **são responsáveis pela côr**, embora admitam ser possível inferir

Os Autores estudaram turmalinas do Condado de San Diego, Califórnia, e referem-se à estrutura zonada rosa-verde paralela ao pédio basal, mais freqüente; a que ocorre geralmente em cristais maiores e menos freqüentes, paralelamente às faces de prisma e a zonas em mozaico, irregular, ainda mais raras.

Foram estudados espectrográficamente os cristais rosa e verdes. **Os castanhos**, segundo os Autores, **não deram resultados**, parecendo a êles que a côr resultaria de **inclusões de material finamente dividido**. Utilizando o mesmo método mediram os Autores curvas de absorção de certo número de soluções coloidais por ions metálicos e concluíram que a **côr rosa** pode ser atribuída principalmente ao **Mn divalente** e a **verde** ao **Fe divalente**.

Verificaram ainda que **Fe e Mn** estão **sempre presentes** nos cristais **rosa, verdes e negros**. As turmalinas rosa apresentam de 0.2 a 1,5% de Mn e até 1% de Fe bivalente. De mo-

do geral o conteúdo de Fe trivalente é baixo mas acham os Autores que esse fato não é significativo, pois é difícil distinguir com acuidade entre as duas valências do Fe quando presente em pequena quantidade. Assinalam ainda que o menor conteúdo de Mn apresentado equivale a um átomo de Mn para cada 20 celas unitárias. Os cristais pretos contém cerca de 1% de Mn e os verdes são os que apresentam maior conteúdo podendo atingir até 5%.

O conteúdo total de Fe (ions bi e trivalentes) está sempre em excesso nos cristais verdes quando comparados com os de coloração rosa. Mg e Li estão sempre presentes em pequenas quantidades e porcentagens variáveis. Dizem os Autores que qualquer teoria satisfatória sobre a cor deveria explicar a **mútua exclusividade** das formas **rosa** e **verde** que se manifestam em cristais **bicolores** e sugerem, como tentativa de solução, que os átomos de Mn satisfaçam as condições eletrônicas relacionadas com a estrutura. Dizem os Autores que a cor rosa é exibida por cristais com conteúdo até 0,2% de Mn e que a **cor verde só se manifesta quando o conteúdo total de Fe atinge um mínimo de 1%**. Segundo eles esse conteúdo de Fe parece suficiente para inibir a cor produzida pelo Mn, possivelmente em virtude de ligeira distorção do retículo cristalino.

Assinalam os Autores que freqüentemente **acredita-se que o Li desempenha certo papel** na produção da cor, mas que em face dos resultados por eles obtidos é impossível confirmar ou deduzir esse fato. Li está sempre presente em todos os cristais rosa, mas os verdes e pretos também o contém embora, às vezes, em quantidade menor. Ressaltam que o conteúdo mínimo de Li das turmalinas rosa — 0,06 a 0,07% proveria um átomo de Li para cada 10 celas unitárias.

Ao contrário do que se observa em relação às formas rosa e verde parece haver completa **gradação química entre turmalinas verdes e negras**. Estas últimas se caracterizam por **alto conteúdo de Fe e baixo teor em Mn e Li**.

Em vista dos dados encontrados na literatura, baseados em análises químicas e espectrográficas, verificamos que os Autores são unânimes ou quase, no que tange à causa da cor das turmalinas **verdes**, em geral atribuída ao conteúdo de **Fe** e das turmalinas azuis **quase sempre** atribuída à presença do cobre. Verifica-se, entretanto, que o problema da cor das turmalinas rosa e vermelha não encontra a mesma uniformidade de pontos de vista. Por vezes, é atribuída simplesmente ao **Mn**; outras vezes à proporção entre **Fe** e **Mn**; outras ao conteúdo de **Li**; outras ao conteúdo de **Mn** associado ao **Cs** e ao **Ce** e assim por diante.

No presente trabalho só procuramos estudar o comportamento de turmalinas verdes, azuis e rosa e, em face das observações que pudemos realizar e dos dados fornecidos pela literatura, somos de opinião que o problema da cor das duas primeiras-verdes e azuis — pode ser, pelo menos por enquanto, considerado como relacionado à simples presença de cromóforos. O problema das turmalinas rosa e vermelhas, entretanto, mesmo com base nos fatos até agora conhecidos, parece não depender exclusivamente da presença, em sua estrutura, de determinados íons que lhes emprestariam a cor

Tratamento térmico de turmalinas

As primeiras observações de alteração de cor parecem estar ligadas a **Rammelsberg** (47) que assinalou que tôdas as turmalinas se tornariam **castanhas** pelo aquecimento. **Scharizer** (49) confirmou os resultados de **Rammelsberg** em relação às turmalinas **azul-prêto** e **verde** de **Schüttenhofen**.

Simon (58) realizou observações sobre o comportamento de turmalinas **verdes** e **vermelhas** à chama redutora. As primeiras, segundo êle, **perderam a coloração a 670° C**, não havendo recuperação à temperatura ambiente (fato que lembraria o que ocorre com minerais com conteúdo de **Cr**) Um cristal **vermelho** escuro, a 550° C, assumiu cor **verde** leitoso, tornando-se esverdeado suave, a frio. Uma turmalina de cor violeta, a

500° C, assumiu coloração acastanhada tornando-se quase incolor a frio. Outro cristal vermelho, à mesma temperatura, tornou-se quase incolor, ficando esverdeado claro a frio.

Os dados obtidos por Simon (58) e relacionados com a descoloração por aquecimento e que se encontram também em **Doelter** (16) são contraditórios e não coincidem com os que nos foram dado observar e nem com outros registrados na literatura. Hipótese, pouco provável, seria a do Autor ter trabalhado com outro mineral ou que o comportamento das amostras por êles ensaiadas apresentassem outras características no que tangê à causa da coloração o que nos parece mais plausível. Outra hipótese seria de que os minerais por êles examinados terem sua côr relacionada a cromóforos e também a causas estruturais ligadas à radiação natural. Assim, quando o Autor afirma que cristais vermelhos assumem (a frio) coloração verde claro por aquecimento a 500° e 510° C, poderíamos relacionar êsse fato com a experiência que levamos a efeito em turmalinas bicolores onde a zona verde claro assumiu coloração vermelha quando submetida a bombardeamento e que desapareceu após tratamento térmico. Essa hipótese nos parece mais razoável. De outro lado **Simon** (58) admite que turmalinas verdes, a 670° C, tornam-se incolores, levantando a hipótese de se tratar de causa de coloração ligada à presença de Cr, o que aliás já havia sido assinalado por **Doelter** (16). Não verificamos tal comportamento e não temos elementos para ratificar ou negar a existência de turmalinas cromíferas. Nossas experiências entretanto, não apresentaram tal comportamento em relação a turmalinas verdes cuja côr não desaparece por tratamento térmico. Nesse caso poder-se-ia supor que as turmalinas por nós estudadas não estão relacionadas à presença de Cr.

Doelter (15) após introdução sôbre as côres dos minerais que se comportam de maneira diferente face ao aumento de temperatura, à ação de gases; do Ra; de radiações radioativas, catódicas e ultra-violeta, considera **estáveis** as côres nos minerais idiocromáticos e nos que resultam de misturas isomorfas e instáveis nos alocromáticos. Baseado em suas observações e

nas de V Herman e K. Simon, Doelter verifica que alguns minerais, entre êles a turmalina vermelha, se comportam de maneira diferente de acôrdo com os gases a que são submetidos, ao passo que a turmalina verde não sofre influência alguma.

Warner (63) observa que cristais rosa e vermelhos submetidos a aquecimento tornam-se incolores, o que está de acôrdo com o que nos foi dado verificar. Êsse Autor ressalta que a turmalina rosa aquecida em cadinho à temperatura de 550° C torna-se incolor, verificando ainda que a alteração de côr é bem rápida e os cristais apresentam-se uniformes, sem qualquer estrutura zonada aparente.

Carobi e Pieruccini (7) admitem que mudanças de côr por aquecimento de minerais podem ser, em parte, atribuídas a reações químicas e especificamente à alteração resultante da oxidação dos cromóforos. Para êle as alterações de côr nas turmalinas verdes e nos berilos, quando submetidos a tratamento térmico, seriam decorrentes da oxidação do Fe. Reconheceram, entretanto, que em muitos casos não ocorrem fenômenos químicos e sim físicos. Seriam êstes provocados por influência deformadora de ions na órbita de outros facilmente deformáveis. Citam, como exemplo, o PbI_2 que seria amarelo por conta da influência deformadora do Pb^{+2} enquanto que o NaI só é ligeiramente deformado. O autor do presente trabalho, em observações relacionadas com o tratamento térmico, não pôde verificar alteração de côr das turmalinas verdes, a não ser insignificante variação de tonalidade.

Franco (18) assinala que as turmalinas policrômicas de Sorocaba, por êle estudadas, **aquecidas a várias temperaturas, não sofreram alterações de côr, nem de intensidade.**

Bradley e Bradley (4) assinalam que quando a côr de um cristal é causada por um defeito estrutural ou por estruturas do tipo **centro-de-coloração**, tende a ser destruída por **aquecimento moderado** (300° C, ou valor aproximado). Segundo êles os cristais de turmalina não são quase afetados pelo aquecimento a **temperaturas inferiores a 800° C.** Entre 800° e 1.000° C os cris-

tais rosa são descorados com alguma perda de pêsos e com destruição da estrutura como propôs **Machatscki** (32) Acham **Bradley e Bradley** que o **material corante** constitui **parte essencial e integral da estrutura**. Realizaram os Autores experiências destinadas a verificar-se turmalinas verdes e rosa reagiriam diferentemente ao tratamento térmico. Para tanto foram os cristais aquecidos entre 900° e 1.000° C, até pêsos constantes e durante 1, 2 e 3 horas, sendo os resultados consignados em tabela. Após o aquecimento verificaram que os cristais **rosa** tornaram-se **brancos e opacos**; os **verdes, opacos e acastanhados**, a intensidade da cor dependendo da intensidade da cor da amostra original. Quando o cristal não era uniformemente colorido as zonas mantinham-se preservadas na amostra submetida ao aquecimento. Na maioria das experiências os cristais verdes perderam mais pêsos do que os rosa. Em experiências onde os cristais foram pesados após 1, 2 e 3 horas de aquecimento, o verde perdeu pêsos mais rapidamente do que o correspondente rosa. Os Autores referem-se a uma turmalina que denominaram T 110 e que, segundo eles, **divergiria** do normal; a cor rosa mais acentuada do que nas **outras** amostras e apresentando diferente comportamento face ao tratamento térmico, admitindo pertencer ela à outra localidade (as turmalinas em estudo eram de San Diego, Califórnia), possivelmente ao Brasil. Essa turmalina, segundo os Autores, apresentou comportamento **divergente** das demais pois a zona rosa perdeu em pêsos o dobro do da zona verde. Admitem os Autores que, sem dúvida, a estrutura é, em parte, destruída pelo aquecimento a temperaturas bem elevadas. Um dos grupos de hidroxila do cristal apresentaria ligação mais frouxa do que as outras e a perda de pêsos poderia ser atribuída, pelo menos em parte, à eliminação desse grupo. Sugeriram eles que a magnitude da perda — 3 a 4% — é compatível com a hipótese aventada.

Os fatos assinalados por **Bradley e Bradley** (4) foram, em parte, por nós verificados, mas as nossas observações não coincidem em muitos aspectos. E' por essa razão que deixamos de concordar inteiramente com a assertiva segundo a qual o me-

terial corante constitui parte essencial e integral da estrutura, pelo menos no que concerne às turmalinas rosa e vermelhas e quiça até às de côres castanho e prêto (que não foram objeto do presente trabalho) Assim é que as turmalinas rosa e vermelhas que submetemos ao tratamento térmico sofreram descoloração, o que não foi verificado pelos referidos Autores. Aliás, referem-se êles a uma turmalina rosa que designaram T 110 que teria características divergentes das outras estudadas e de procedência diversa que atribuem possivelmente ao Brasil, mas parece também que não sofreu influência alguma, face ao tratamento térmico.

Quanto às conseqüências do tratamento térmico a temperaturas superiores a 900° C não só de turmalinas rosa, como verdes e azuis, concordamos com o que foi dito a respeito da alteração sofrida pelas amostras que se tornaram opacas, muito provavelmente em razão de destruição parcial da estrutura, cuja explicação baseada na perda de um grupo de hidroxilas parece perfeitamente aceitável. O que não verificamos, entretanto, foram as colorações conseqüentes a êsse tratamento uma vez que a turmalina rosa — e o mesmo vale para a vermelha que entre 550° e 600° C fica rosa — depois de se tornar praticamente incolor a 800° C, readquire a coloração rosa a temperaturas superiores a essa para finalmente se tornar rosa e opaca à temperatura superior a 900° C. Turmalinas verdes e azuis que praticamente não se alteraram pelo aquecimento (a não ser ligeiramente quanto à tonalidade) ao atingir temperaturas superiores a 900° C também tornaram-se opacas, conservando entretanto suas côres originais.

Pode-se verificar que os resultados por nós obtidos não coincidem com muitos dos dados constantes da literatura, talvez em virtude das condições diferentes das experiências, ou ainda — o que parece mais provável — porque a causa da cor poderá ser diferente em turmalinas de procedências diversas. Insistimos a respeito nas considerações de **Bradley e Bradley** (4) que em relação ao exemplar de turmalina rosa (T 110) por êles estudado, pela **divergência de comportamento** em relação

a outras amostras da mesma natureza, admitiram possível origem brasileira.

Parece claro que se Bradley e Bradley (4), face ao comportamento diverso da turmalina rosa (T 110), em relação a outras amostras da mesma natureza, admitindo por isso outra origem, possivelmente brasileira, aceitam que turmalinas de procedências diferentes não são iguais quanto às suas propriedades.

Przibram (44) estabelece os critérios dentro dos quais as côres de minerais podem ser atribuídas a radiações naturais, o que pressupõe que os vestígios radioativos durante sua gênese sejam suficientemente grandes para permiti-lo em tempo geológico admissível como suficiente:

- 1) a côr natural é destruída através de aquecimento (**em geral** a temperaturas relativamente baixas: entre 200° a 300° C) ou, às vêzes, também, através de exposição à luz;
- 2) durante a descoloração freqüentemente manifesta-se termoluminescência e por vêzes também fotoluminescência;
- 3) o mineral descorado pode se tornar novamente colorido através de radiações enérgicas raios X ou irradiação do Ra — apresentando geralmente o mesmo máximo de absorção que ocorre na natureza, porém, freqüentemente em intensidades relativas bem diversas.

Relativamente aos critérios acima citados e propostos por **Przibram** (44) podemos afirmar, com segurança, que a terceira condição, isto é, a capacidade que possuem as turmalinas rosa e vermelhas, prèviamente descoradas pelo aquecimento de readquirirem a coloração através de radiação enérgica com os mesmos níveis de absorção máxima e com intensidades relativas, por vêzes diferentes, foi por nós várias vêzes verificada através dos gráficos n.ºs 1, 4, 8, 9, 10 e 15. O segundo critério estabelecido por Przibram não pudemos verificar nas experiências de aquecimento levadas a efeito em forno fechado, onde eventual manifestação de luminescência òbviamente escapou à nossa observação. Entretanto, aquecimentos diretos

na chama, em tubos de ensaio, revelaram luminescência bem marcada, após a qual os fragmentos de cristal rosa experimentados ficaram incolores.

Em relação ao primeiro item também verificamos que a temperatura em que ocorre a descoloração na turmalina rosa é de 550°C e na turmalina vermelha em torno de 750°C , embora esta última adquira a coloração rosa, também em temperatura ao redor de 550°C . Verificamos entretanto que um fragmento de exemplar de turmalina rosa, aquecido a 300°C tornou-se de tonalidade mais pálida do que outro da mesma amostra, conservado como testemunho.

Devemos ainda, pôr em relêvo o que ocorre no diamante irradiado artificialmente e posteriormente submetido a tratamento térmico.

Cork (11) em diamante de côr âmbar natural obteve por radiação coloração verde que só desapareceu a 900°C .

Metcalfé (36) assinala que em diamantes verdes, obtidos por radiação artificial, resultaram, por aquecimento, côres amarelo, âmbar ou amarelo-cravo, dependendo da intensidade da côr verde induzida pelo bombardeamento.

Gübelin (20) diz que a côr **diamantes azuis** obtidos **artificialmente** parece menos estável do que a das **pedras naturais**. Os **primeiros** tornam-se verdes a 550°C e as **pedras naturais** podem ser aquecidas a 1.250°C **sem perder a côr**. Diz ainda que a côr natural do diamante que foi submetido à radiação não mais se manifesta após o aquecimento. De fato, diamantes azuis obtidos por bombardeamento com neutrons e submetidos a tratamento térmico tornam-se verde pálido ou amarelo castanho, dependendo da intensidade da radiação. Diz, ainda, que o fato conduz à suposição de que os **centros-de-coloração** dos diamantes azuis naturais tenham sido **formados concomitantemente com o cristal**, milhões de anos passados.

Wurmbach (66) assinala que os diamantes irradiados por electrons assumem coloração azul que se torna mais pálida a 300°C e a 550°C ficam **verdes** passando a **amarelo**.

Assim o primeiro critério estabelecido por **Przibram** (44) e também assinalado por **Bradley e Bradley** (4) segundo o qual temperatura (ao redor de 300° C) dentro da qual deve ocorrer a destruição (total?) da côr de mineral que a tenha adquirido, graças à radioatividade natural, segundo acreditamos, parece ser relativa e, talvez, ligada à maior ou menor complexidade de estrutura do cristal em apreço.

Assim vimos que em relação ao diamante, onde se acredita — e assim o parece fazer **Gübelin** (20), por exemplo — não ocorre a descoloração nem à temperatura de 1.250° C. E mesmo onde a coloração é atribuída à irradiação provocada, a temperatura de alteração de côr por tratamento térmico é bem elevada (850° a 900° C), quando, aliás, como observado por diversos Autores, a côr não corresponde à manifestada antes da irradiação.

Verifica-se também que a temperatura de descoloração do diamante irradiado com neutrons (em tórno de 900° C) é bem maior do que nos que foram bombardeados com electrons (300° e 500° C)

Em relação a turmalina pode-se afirmar:

- a) a turmalina rosa, admitida a côr provocada por irradiação natural, descora-se totalmente, ou quase, a 500° C, torna-se de tonalidade sensivelmente mais clara pelo aquecimento a 300° C e em temperaturas mais elevadas progressivamente mais claras até atingir 500-550° C quando se torna praticamente incolor;
- b) a turmalina vermelha que a 550° C torna-se rosa, apresenta-se em tonalidades progressivamente mais claras até atingir 750° C, quando se torna incolor;
- c) a turmalina rosa clara, submetida a irradiações artificiais sucessivas, torna-se progressivamente mais escura passando pelo vermelho e finalmente ao castanho-avermelhado, como se conclui dos espectros de absorção já relatados;
- d) a turmalina rosa irradiada e posteriormente tratada tèrmicamente sofre descoloração progressiva, em função do aumento de temperatura.

Vimos também que os dados por nós obtidos coincidem com os de **Warner** (63) mas contrastam os de **Bradley e Bradley** (4) onde afirmam, de forma categórica, que cristais de turmalina — e trabalharam êles também com turmalinas rosa — não são quase afetados pelo aquecimento a temperaturas inferiores a 800° C. Mais uma vez, por isso, acreditamos que o comportamento térmico diferente poderá significar causa diversa determinante da côr, em turmalinas de procedências várias.

Cabe aqui, pôr em evidência o trabalho de **Machawsky** (33) que estudando a variação de côr em diversos minerais afirma que a ametista torna-se incolor em temperatura entre 300° e 400° C e depois opalescente e amarela entre 575° e 750° C, ao passo que alguns ametistas do Paraguai, tornam-se amarelas entre 390° e 450° C, readquirindo a côr original pela exposição ao Ra.

E' também interessante ressaltar o que ocorre com ametistas queimadas do Brasil. **Pough** (42) relata o fato, bem conhecido, concernente ao comportamento de ametistas de côr escura carregada do Rio Grande do Sul que pela queima dão os impròpriamente chamados “topázios — Rio Grande” assim como as ametistas da Bahia que pelo mesmo processo fornecem os também denominados “topázios-Palmyra” de tonalidade pouco mais clara. O que entretanto pareceu surpreendente foi o fato de ametistas de Montezuma, proximidades de Rio Pardo, Minas Gerais, tornarem-se verdes após ação do calor.

Cohen (10), através de exames microscópico, óptico e eletrônico da ametista verde queimada de Montezuma, Minas Gerais, assinala a existência de delgada geminação lamelar, segundo a lei do Brasil e acha que a coloração é causada por inclusões, possivelmente clorita, orientadas entre as camadas lamelares microscópicas de geminação.

Sinkankas (60) menciona que ametistas de Four Peaks comportaram-se da mesma maneira que as de Montezuma. Minas Gerais, após, também a aquecimento accidental.

Sugere **Sinkankas** que se a ametista descorada pelo aquecimento pode ser novamente colorida por irradiação, a coloração

lilás pode ser atribuída à radiação natural. Com isso não está de acôrdo **Berry** (3) que realizando experiências em quartzo, no reator, não obteve produção de côr ametista, após a irradiação.

Holden (23) em base de suas pesquisas e de Autores que o precederam, diz que a côr pálida da ametista pode se tornar mais profunda pela radiação com Ra e que espécimes descoloridos tornam-se novamente violeta por radiação. Entretanto o quartzo incolor raramente se torna violeta quando irradiado e sim freqüentemente castanho-enfumaçado. A côr ametista é, para êle, a consequência de um composto férrico, estável até a temperatura de 260^o C, temperatura na qual ocorreria a descoloração.

Chudoba (8), baseado em dados da literatura resume a opinião geral que considera a côr violeta ligada precipuamente ao Fe, mas **também à radiação**. Verificou que a ametista perde sua côr entre 475^o e 525^o C e a **readquire** após exposição aos raios X, ao passo que o quartzo incolor não altera sua côr por êsse tipo de radiação. Fêz ver que Fe⁺² e Fe⁺³ causam côres **verde** a quase prêto, ou **amarelo** a castanho, isto é, que o Fe não pode por si só causar a côr ametista e nesse caso o cristal só assume a coloração violeta por irradiação com raios X. Assim a côr ametista causada por radiação depende da presença de Fe na estrutura.

Poderíamos assim supor que as ametistas do Rio Grande do Sul e de Minas Gerais (Montezuma) — para apenas a essas nos referimos — e que apresentam diferente comportamento térmico, devem suas côres a causas diferentes. Poderiam ser atribuídas, como propõem os pesquisadores que estudaram o problema, à presença de cromóforos associados à ação radioativa natural. Admitindo que o cromóforo seja o Fe, em ambos os casos poder-se-ia supor que as côres resultantes do tratamento térmico seriam causadas por diferentes estágios de oxidação do íon em questão, ou ainda que a côr verde assumida pela ametista fôsse consequência de inclusões de clorita (como foi assinalado por **Cohen**) cuja presença poderá mascarar a côr

amarela produzida pelo Fe. Há, entretanto, que pensar no amarelo-caramelo opalescente característico das ametistas do Rio Grande do Sul. Mas, qualquer que seja a causa determinante da variação do comportamento térmico, o fato principal é que essa variação existe. Tivemos também a oportunidade (6) de nos referir ao diferente comportamento térmico em safiras. Algumas se tornam incolores quando queimadas e outras que conservam a côr, mesmo quando submetidas a temperaturas elevadas. Naquela oportunidade sugerimos que as primeiras teriam sua côr baseada em causas físicas e que as outras deveriam-na à presença de pigmentos em dispersão coloidal. De qualquer forma vale assinalar que as safiras do Rio Coxim, Mato Grosso, mantêm sua coloração azul em temperatura superior a 1100° C.

Verificamos, também, que a turmalina rosa quando exposta durante muitos dias aos raios solares sofre diminuição de tonalidade, embora quase insensível. Tal fato foi observado cortando-se uma lâmina de turmalina em dois pedaços iguais, um dos quais foi conservado como testemunho e o outro submetido à radiação solar durante 30 dias, após o que, exibiu ligeira diminuição na tonalidade.

Acreditamos que a côr das turmalinas estudadas pode não depender de uma só causa isolada e que estas podem estar ligadas a fenômenos químicos ou físicos ou à sua associação; que as côres verdes e azuis parecem depender essencialmente de isomorfismo e que as côres rosa e vermelha parecem depender principalmente de radioatividade natural. E' provável que a côr de turmalinas, como a de outros minerais alochromáticos, de procedências diversas, dependam de fator ou fatores diversos.

Efeito de radiações ionizantes

Trolle (62) examinou diferentes substâncias entre as quais turmalinas irradiadas com Ra e verificou que grande número de gemas tratadas por períodos mais ou menos longos, através de processo radioativo, mudam de côr, a **alteração sendo**

mais acentuada para as côres pálidas e pequena ou mesmo nula em relação ao le coloração profunda. Trolle exprime a esperança que, através de pesquisas, seja possível esclarecer as **côres claras** responsáveis pelas quais os químicos não haviam conseguido identificar a presença de pigmento algum

Miethe (38) fêz observações sôbre a natureza radioativa da côr da turmalina. Dois cristais com uma das extremidades incolores, dos quais um com a outra extremidade rosa e o outro com a outra extremidade verde claro foram submetidos à radiação com Ra: a extremidade incolor do primeiro tornou-se **rosa** e a do segundo, **verde escuro**.

Simon (58) irradiou com Ra um cristal vermelho acastanhado de turmalina e que na chama oxidante havia assumido a côr verde claro. Pela irradiação **tornou-se vermelho claro**.

Döelter (16) irradiando uma turmalina rosa verificou o aparecimento de côr **rosa claro**. Outra turmalina, assim tratada, não exibiu alteração alguma. O material irradiado reagiu fracamente aos raios ultra violeta. Raios catódicos alteraram muito pouco a turmalina incolor. Ao contrário, a turmalina que apresenta várias zonas coloridas exibiu alterações que se manifestaram especialmente nas zonas incolores ou claras que freqüentemente assumiram **côr rosa ou esverdeada**. As zonas mais escuras não sofreram alteração alguma, achando Döelter ser possível concluir tratar-se de fenômeno de **difusão de côres**. De acôrdo com os conhecimentos daquela época a causa determinante da côr na turmalina estaria ligada, na maioria, ao isoformismo. Assim, as côres prêto, castanho, azul e verde dependeriam respectivamente da predominância de óidos férrico, ferroso, manganoso ou crômico. Sòmente nas turmalinas rosa, **que pelo aquecimento se tornam verdes** e em outras onde ocorre também transformações menos significativas, seria possível admitir outra causa independente do isomorfismo, talvez ligada à presença de outro pigmento coloidal responsável. Chama atenção para o fato de a turmalina **vermelha tornar-se verde** em presença da chama oxidante e conclui que a causa da côr não deve ser o óxido de crômio

Döelter (16) afirma que a turmalina é considerada entre os minerais fracamente radioativos e **Piutti** (40) determinou a fraca radioatividade apresentada por turmalinas de várias procedências, entre outros minerais, também analisados.

Newbery e Lupton (39) relatam os resultados concernentes a alteração de côr de vários minerais, entre êles a turmalina, pelo aquecimento e posterior exposição ao Ra e aos raios catódicos mostrando diferentes efeitos produzidos pelos raios α , β e γ daquêle elemento. Sugerem os Autores que certas **impurezas**, presentes em traços são **dissociados** por ação dos raios, a côr resultante dependendo do tamanho e da densidade das partículas dissociados; que estas, pelo aquecimento dos cristais, podem se aproximar e, por recombinação, dar origem a efeitos de luminiscência e perda de calor

Lind e Bardwell (30) após fazerem menção aos Autores que até sua época trabalharam no assunto, relatam suas experiências levadas a efeito por irradiação com Ra em: diamante, salgema, fluorita, kunzita, calcita, safira, rubi, esmeralda, topázio, granada, quartzzo, crisoprásio, opala, água-marinha, zircão e **turmalina**.

Quanto à turmalina dizem que dois exemplares, um rosa e outro verde, não exibiram alteração quando submetidos à radiação penetrante e que a turmalina verde não fluoresceu e nem alterou sua côr após 10 dias de exposição a uma quantidade inicial de emanação corespondente a 150 milicuries. Posteriormente, quando aquecida a 300° C, não exibiu termofosforecência.

Os Autores não encontram nos resultados muito apoio à rais, como água-marinha e peridoto, apresentarem comportamento negativo em relação às radiações e de outros como kunzita e fluorita que reagem de forma bem marcada ao tratamento com Ra. Registram ainda que em espécimes diferentes do mesmo mineral ocorrem **extremos de comportamento** que vão desde completa regularidade a quase completa variabilidade. Êste comportamento variável seria provocado pela **presença de impurezas**, ao passo que nos minerais onde não ocor-

rem variabilidade são os Autores forçados a concluir que os fenômenos exibidos são causados por propriedades inerentes aos próprios minerais. Os Autores referem-se a uma teoria geral baseada na mudança da forma de “ligação” eletrônica (“Bindungsweise”) mencionada por **Meyer e Przibram** (37) e admitem que grupos de electrons são deslocados de suas posições normais, tomando novas posições metastáveis, entre os átomos, sem que ocorra qualquer deslocamento destes, nem secundariamente. Após a irradiação êsses electrons poderiam permanecer indefinidamente na posição metaestável ou voltar gradualmente para suas posições normais, o que poderia ocorrer, mais rapidamente, pelo estímulo do calor ou por alguma forma de radiação **suficiente** para deslocar os electrons para suas posições primitivas, sem determinar o deslocamento de outros de suas posições normais. Um grupo de electrons pode reverter lentamente a sua posição normal enquanto que outro grupo permaneceria deslocado indefinidamente.

Segundo os Autores de acôrdo com essa teoria a influência de impurezas pode ser atribuída a uma ou a ambas das seguintes razões:

- 1) a electrons frouxos que são mais facilmente deslocados;
- 2) à influência das impurezas capturando os electrons mais firmemente nas posições anômalas. A presença de impurezas pode, entretanto, não ser essencial em tôdas as substâncias, para assegurar os deslocamentos eletrônicos em tela.

Os Autores não encontram resultados muito apoio à teoria segundo a qual os minerais coloridos na natureza, resultem de radioatividade natural e acham que se fôsse o caso deveriam existir muito mais diamantes verdes naturais do que realmente existem e que as côres obtidas artificialmente parecem muito menos permanentes em relação ao aquecimento e, freqüentemente, em relação à luz.

Andreev e Andreev (1) relatam alterações de côr em topázio na presença de Ra e de Raios X tratando também do comportamento do quartzo incolor (que adquire coloração cin-

za escura) e de turmalinas **verdes** que pelo mesmo processo adquirem, em parte, **coloração rosa**.

Cork (11) foi o primeiro a relatar alterações de côr induzidas em cristais através de bombardeamento com partículas de cargas positivas e aceleradas artificialmente. Irradiou halogênios alcalinos, fluorita, quartzo e berilo com déuterons de 10 MeV. produzidos no cíclotron da Universidade de Michigan, Mi., U.S.A.

Observou Cork que a côr obtida por irradiação era destruída por tratamento térmico a 220° C. Em diamantes de coloração âmbar obteve por irradiação côr verde que só desapareceu por **aquecimento a 900° C**. Presume Cork que a coloração verde obtida por irradiação é permanente na temperatura ambiente.

Hamilton, Putman e Ehrman (21) observaram as alterações de côr no diamante submetidos a partículas de alta energia nuclear: neutrons, déuterons e partículas alfa, estudando a permanência da côr em várias condições e a profundidade das alterações. Verificaram êles que pela irradiação com neutrons a penetração se dá através da perda inteira de forma que a **relapidação não afeta a côr, de maneira significativa**. Êsse fato foi por nós verificado em turmalinas, conforme já foi dito.

Pough (41) relaizou experiências de bombardeamento de minerais, usando a maioria dos métodos físicos capazes de alterar a côr das pedras, a saber: as partículas alfa, beta e raios gama do brometo de Ra; neutrons e raios gama de um reator; raios gama do Co⁶⁰ protons e deuterons do cíclotron, raios X duros e moles e electrons (com raios X secundários) do gerador Van der Graaff. Trabalhando com electrons fêz as seguintes considerações relativas à turmalina:

Turmalinas **incolors**, brancas e rosa pálido tornam-se vermelhas por irradiação, **nada ocorrendo com a verde**. Cristais verdes em uma extremidade e brancos na outra só assumem coloração na parte branca. Acha Pough que a obtenção de

turmalinas vermelhas por êsse processo **talvez possa conduzir à elucidação de sua côr.**

E' interessante assinalar, neste momento, que embora não nos tenha sido possível realizar bombardeamento com electrons, os resultados de tratamento com raios gama coincidem, de certa forma, com os de Pough.

Metcalfe (36) irradiou diamantes com neutrons durante 1, 2, 5 e 50 horas. As experiências correspondentes às irradiações mais curtas resultaram na côr verde, a profundidade de coloração variando com o tempo de exposição. A exposição mais longa (de 50 horas) redundou em côr negra.

Verificou que uma determinada intensidade de côr correspondente a um dado fluxo de neutrons era **inversamente proporcional a raiz cúbica do pêso da pedra.** Segundo êle a côr produzida é aditiva e de forma alguma poderia voltar à coloração original. Tratamento térmico das pedras verdes irradiadas mostraram que estas podiam tomar as côres amarela, âmbar ou amarelo-cravo dependendo da profundidade da côr verde induzida pela irradiação.

Cabe aqui assinalar a verificação por nós feita de que a profundidade de côr na turmalina irradiada é tanto maior quanto maior o volume da pedra. (Ver fotografia no fim do trabalho)

Gübelin (20) relata que diamantes coloridos pelo bombardeamento com neutrons e submetidos posteriormente ao tratamento térmico assumem côr verde pálido ou amarelo-castanho, **dependendo da intensidade** da irradiação, ao passo que diamantes naturais verdes e negros **não perdem a côr** pelo tratamento térmico. A côr original do diamante não se reconstitui pelo tratamento térmico. Assim diamantes brancos irradiados e depois submetidos ao aquecimento, mesmo a temperaturas elevadas, ficam com tonalidade ligeiramente amarelada. Também **Wurmbach** (66) afirma que diamantes bombardeados por neutrons no reator assumem côr verde e que por tratamento térmico (**250° a 900° C**) tornam-se de amarelo a castanho.

Raal (46) assinala que dependendo do fluxo de neutrons e do tempo de exposição, os diamantes podem adquirir várias côres desde o verde claro até o prêto.

Neutrons sendo partículas desprovidas de carga, muitas vêzes colidem com átomos de C em sua passagem. Quando ocorre colisão, entretanto, os efeitos são extensos e violentos. O átomo de C, recebendo grande quantidade de energia, abandona electrons e se desloca, através do retículo, deixando uma série de defeitos denominados pontos termiais. Os centros de coloração são associados a essa imperfeição (deslocamento) e, em função de seu número, a côr varia de verde a prêto. Pelo aquecimento os electrons deslocam os átomos para outras posições, criando **vasios** (vacâncias) na estrutura cuja absorção redundna na manifestação de coloração âmbar ou castanha.

Bombardeamento provocado por radiação nuclear

Schulke (51) diz que nos últimos 12 anos milhares de quilates de diamantes têm sido coloridos artificialmente por radiação nuclear. Embora êste fenômeno conhecido há mais de 50 anos quando o tratamento era realizado com Ra ou com minerais radioativos, em nossos dias são empregados aparelhos nucleares com a mesma finalidade.

Classifica Schulke as radiações em 3 grupos, a saber:

- a) as que permitem a penetração na pedra de partículas carregadas, positiva ou negativamente e aí permanecem: **protons**, deutérons, **partículas α** (positivas) e **eletrons** (negativas);
- b) as que permitem a penetração na pedra de partículas não carregadas e que aí podem ou não permanecer (neutrons);
- c) as correspondentes a energia pura (**raios X** e gama)

Embora existam vários aparelhos capazes de produzir essas radiações, são principais os seguintes:

Cíclotron para produção de protons, deutérons, partículas alfa e neutrons; **Reator Nuclear** para produção de neutrons e raios gama e o **Gerador Van der Graaff** para produção de electrons e, secundariamente, raios X.

Diz Schulke que quando neutrons penetram o diamante deslocam electrons indiretamente, em virtude do prévio deslocamento de átomos de carbono, cedendo parte de sua energia a êsses átomos, por colisão elástica. Os átomos atingidos, por sua vez, são desalojados de sua posição na estrutura perdendo, no processo, parte de seus electrons. Êsses átomos deslocados se transformam dentro do diamante em partículas móveis, carregadas, podendo interagir com electrons de outros átomos de carbono. Como partículas ionizantes são geradas no interior da própria pedra, esta adquire a côr **totalmente**, o que não ocorre em outros bombardeamentos, quando a variação da côr é apenas superficial.

Seitz (55) diz que as alterações mais interessantes, induzidas por bombardeamento com partículas neutras, são as produzidas por **neutrons**. O neutron pode induzir transmutação nuclear ou pode colidir com os núcleos e produzir movimento de ions pesados. O primeiro processo conduz à introdução de átomos estranhos. Uma partícula carregada pode também colidir com os núcleos dos átomos de um sólido e deslocar irreversivelmente os átomos de suas posições normais (deslocamento) Se um íon pesado permanece em repouso, no interior do cristal constitui também um átomo estranho. O mesmo Autor descreve e discute os principais tipos de imperfeições no cristal e sua interação.

Isetti (25) faz apreciação sôbre as principais imperfeições do retículo cristalino e delas empresta mais ênfase às que têm influência direta sôbre a coloração dos minerais.

A mais estudada dessas imperfeições é o centro F de coloração [**De Boer** (13)] constituído de um electron capturado por uma vacância de íon negativo que pode resultar de bombardeamento com radiação ionizante. Estas podem produzir nos cristais iônicos electrons livres e cavidades (ânions desprovidos de seus electrons exteriores) Como estas imperfeições podem se mover livremente no retículo e até se combinar para reconstituir no cristal o estado de pré irradiação, são passíveis de serem capturadas por outras imperfeições, p. ex., **vacâncias**.

Se o electron livre se aproximar de uma vacância de íon negativo êles podem se combinar porque o electron tem carga negativa e a vacância de íon negativo possui carga positiva. Nesse caso formar-se-ia diretamente um centro-de-coloração.

Os centros F assim como outros centros-de-coloração obtidos mediante radiação ionizante são bem estáveis à temperaturas não muito elevadas e na ausência de luz, mas podem ser facilmente destruídos ou transformados em outros centros por ação da luz e do calor. Os electrons liberados térmica ou fotoelètricamente podem se combinar com as cavidades e, nesse caso, o cristal readquire seu estado de pré-irradiação.

Uma propriedade dos centros F é a de dar origem a partículas coloidais que segundo **Seitz** (56) ocorreria através de processo de agregação (ou de “coagulação”) dos centros F. Agregados menores seriam formados pelos centros M, R₁ e R₂, pelos quais se passaria, também a partículas coloidais.

Outros centros-de-coloração podem ser formados durante o bombardeamento com radiações ionizantes, dos quais os mais interessantes são:

- 1) Centro \dot{M} [**Seitz** (53)] que seria resultante da combinação direta de um par de vacâncias com um centro F ou da captura de um electron por um quarteto de vacâncias e conseqüente “afastamento” de um íon positivo ou ainda pela captura de uma vacância de íon positivo por um centro do tipo F⁺², etc.
- 2) Centros tipo F₂ e F⁺². Os centros do tipo F₂ chamados centros R₂ [**Seitz** (53)] podem se formar pela associação de dois centros F ou pela captura de dois electrons por um quarteto de vacâncias e conseqüente afastamento de duas vacâncias de íons positivos e deveriam apresentar maior estabilidade decorrente de sua semelhança com o íon H + ² drogênio. Os centros do tipo F⁺², também denominados R₁ **Scott e Bupp** (52) equivale a um centro do tipo F₂ que perdeu um electron e deveria também apresentar certa estabilidade decorrente de sua semelhança com o íon H⁺².

- 3) Centros provocados por cavidades capturadas por vacâncias foram chamados por **Seitz** (57) V_1 que descreve ainda os seguintes centros: V_2 , formado por duas vacâncias de íons positivos e de duas cavidades ou seja um par de centros V_1 adjacentes; V_3 , constituídos de duas vacâncias de íons positivos e de uma cavidade; centro V_4 , constituído de um centro V_1 e um par de vacâncias.
- 4) Centros F' correspondem a um centro F que capturou um segundo electron.

Os centros-de-coloração descritos podem estar presentes quando o cristal submetido ao bombardeamento com radiações ionizantes é quimicamente puro. Quando contém impurezas é possível ainda a ocorrência de outros centros. Assim, uma impureza bivalente que possui carga positiva poderá exercer força atrativa sobre um electron.

Seitz (54) denominou centro Z_1 a unidade resultante da captura de um electron por um íon bivalente; de Z_2 a um centro Z_1 associado a um par de vacâncias e de Z_3 a um Centro Z_1 que haja capturado um segundo electron.

Assim as imperfeições dos retículos podem desempenhar papel de importância primordial ao influenciar ou mesmo causar a cor de um mineral. A presença de material radioativo na vizinhança de um mineral poderia ser responsável pela introdução de electrons e cavidades que capturadas pelas imperfeições reticulares do cristal originaria centros-de-coloração que podem conferir determinada cor

E', portanto, possível associar a coloração de muitos minerais à presença de centros-de-coloração, sobretudo nos quais a instabilidade da cor em relação ao calor e à luz indica como pouco provável que esta cor possa ser atribuída simplesmente a cromóforos.

Assim, se passa no quartzo róseo, na fluorita, no salgema, e em muitos outros minerais, e, entre eles, acreditamos, estão a turmalina rosa e a turmalina vermelha. Aliás, **Przibram** (43) descreve os minerais cuja cor depende ou pode depender de centros-de-coloração citando entre eles a turmalina.

Coloração e radioatividade natural

Przibram (43) tratando das possibilidades de coloração dos minerais na natureza, considera em primeiro lugar os agentes não radioativos e os discute. Seriam êles: a) presença, na proximidade do magma, de vapores metálicos; b) electrolise do fluxo terrestre; c) descargas elétricas; d) raios ultra violeta; e) radiação cósmica; f) reações químicas. Após a análise desses fatores chega à conclusão de que a causa provável da coloração de minerais na natureza é quase que exclusivamente a ação de substâncias radioativas

Já nos referimos ao fato de **Lind e Bardwell** (30) — e como êles, outros **Autôres** o fizeram — não encontrarem apoio na teoria segundo a qual a coloração dos minerais seria resultante de radioatividade natural. Discute **Przibram** (43) a distribuição de substâncias radioativas na natureza e refere-se a pesquisas que forneceram os valores médios em grama para cada grama de rocha: $U = 4.10^{-6}$ $Ra = 1,3.10^{-12}$ e $Th = 1,6.10^{-50}$, o conteúdo variando com a natureza da rocha, sendo maior nas magmáticas ácidas. Através de experiências realizadas, faz o cálculo da energia necessária e suficiente para provocar coloração de minerais, concluindo que do ponto de vista energético o conteúdo de Ra da crosta da terra é suficiente para provocar a cor em minerais. Diz, entretanto, que sua estimativa é superficial e muitas vêzes parece inviável pois o campo de irradiação terrestre não é homogêneo e que, em consequência da absorção da maior parte das radiações, sua intensidade é, também, heterogênea. Esclarece, ainda que é mais importante para a coloração do mineral a presença de substâncias radioativas em seu interior do que em suas proximidades e que cada caso deve ser estudado especificamente. Lembra, entretanto, que em eras geológicas passadas existia maior radiação hoje diminuída pela pequena meia-vida de certos elementos radioativos, de forma que, parte dos pigmentos hoje observados, podem ter tido sua origem ligada a essa radioatividade mais intensa.

Refere-se, finalmente, ao “princípio de **seleção natural do mais estável**” dizendo que como a intensidade das radiações na natureza é muito pequena não é possível a formação de centros-de-coloração lábeis em condições naturais e, antes que ocorresse a formação de outros centros já teria ocorrido a descoloração dos anteriormente formados. Portanto, na natureza, quando provocada uma coloração, deve ter sido através de centros e êstes devem ser muito estáveis para que possam resistir à “reação escura” isto é, à movimentação térmica. Assim, por exemplo, a fluorita assume belíssima coloração azul quando sujeita a radiações artificiais, o que ocorre, raríssimas vezes na natureza (ocorrência de fluoritas azuis no Brasil é a de Urussanga, Santa Catarina) A razão proposta por **Przibram** é que a citada côm é muito mais lábil e basta a conservação do mineral em lugar escuro para que êste adquira coloração violeta, muito mais estável e por isso mais freqüente na natureza.

Como já foi observado por **Schilling** (50) zonas incolores em cristais naturalmente coloridos, quando sujeitos a radiações artificiais, coram-se rápida e intensamente, mais intensamente do que o resto do cristal, o que vem demonstrar que se trata de zonas onde predominam centros de grande labilidade. Observações análogas foram feitas por **Fron del** (19) e por **Miethe** (38) em quartzo enfumaçado. Acreditamos também que a presença de centros lábeis de coloração possa explicar a razão do aparecimento da coloração vermelha na periferia de uma turmalina bicolor de zonas paralelas às faces de prisma, quando a submetemos à irradiação com neutrons, o que já tivemos oportunidade de referir (ver cristal III na fotografia colorida no fim do trabalho)

Przibram (44) após referir aos critérios que se deve levar em conta para identificar a coloração produzida por irradiação natural, a que já nos referimos, diz que a côm produzida artificialmente não deve ser **necessariamente** a mesma que ocorre na natureza. Em primeiro lugar em virtude da intensa radiação a que são submetidos, d-se a formação (verificar) de

centros lábeis que não seriam formados nas condições de fraca irradiação natural e que assim tendem a desaparecer na mesma velocidade em que foram formados. E' assim, possível falar no **princípio da seleção natural do mais estável**. Como exemplos cita a ausência, na natureza, da silvita de côr púrpura que é muito instável; o predomínio do salgema azul, estável, sôbre o amarelo, instável, provocado por radiação; a freqüente ocorrência de fluorita violeta, estável, em relação à de côr azul puro, instável. Também a kunzita, segundo **Claffy** (9), que apresenta côr rosa, estável e natural, pode o ser em consequência de radioatividade e concorda com as observações de **Sinkankas** (59) segundo as quais cristais de kunzita podem se descorar em presença da luz.

Em segundo lugar pode se dar a formação de centros-de-coloração que não ocorrem na natureza, quando do rápido aquecimento e posterior resfriamento o que pode alterar o estado de perturbação do cristal em laboratório.

Um segundo princípio, estabelecido por **Przibram** (44) é **do grau ótimo de perturbação** pelo qual não se deve esperar sempre que a tonalidade de um mineral se torne mais profunda, aumentando a dose de radiação. Em geral, a côr atinge um grau de saturação e são também conhecidos casos em que a tonalidade de côr pode diminuir quando superada certa dose de irradiação.

Assim, **Dunham** (17), relata que a fluorita violeta escura de certa mina em Derbyshire, onde foi guardado o rádio de um hospital durante a última guerra, tornou-se descorada principalmente nas imediações do rádio. Trata-se, no caso, de perturbações provocadas, mas também pode ocorrer o mesmo com radiações naturais onde, por vêzes, a perturbação pode inicialmente provocar aumento da tonalidade da côr até que, superado o máximo, esta pode diminuir

Como a coloração por radiação depende de perturbação no retículo, pode ser causada por deformação plástica a qual, entretanto, pode não determinar necessariamente variações de côr

Berman (2) comparando o comportamento de cinco exemplares de fluorita encontrados em associação com minerais radioativos e um exemplar sintético incolor, conclui que a fluorita, exposta à radioatividade, sofre certo número de alterações em suas propriedades físicas. Torna-se púrpura, aumentando o índice de refração, diminuindo o peso específico, etc. Todas essas variações, exceto o peso específico, reverterem ao estado primitivo pelo aquecimento a 175° C.

Acha esse Autor que a intensidade da perturbação estrutural não pode ser usada como método de determinação de idade como o fizeram em relação ao zircão **Harley e Fairbanks** (24) Acha Berman que mesmo quando possível fazer **estimativa da quantidade de radioatividade externa**, o método serviria para mostrar o tempo decorrido desde o resfriamento a 175° C. A temperaturas superiores a 175° C a perturbação seria destruída logo que ocorresse. Nem a coloração violeta poderia ser usada como termômetro geológico, indicando apenas que a fluorita teria sido exposta a radiações ionizantes por algum tempo, à temperaturas inferiores a 175° C.

Thorold Jones (26) observou que gemas irradiadas alguns anos atrás podem apresentar radioatividade passível de ser medida com um contador beta-gama sensível. Apresenta numa tabela I os resultados de análises radiométricas de gemas irradiadas, entre as quais a turmalina verde que não apresenta radioatividade alguma e que após a irradiação pode, decorrido longo prazo, através do contador beta-gama, registrar 136 contagens por minuto. Em tabela II que trata de análise radiométrica de gemas não irradiadas, registra 12 contagens por minuto para a turmalina amarela e 9 para uma bicolor.

Alcídio Abrão, do Instituto de Energia Atômica (comunicação verbal) teve a oportunidade de submeter algumas amostras de turmalina rosa e vermelhas não irradiadas a um exame radiométrico que, entretanto, só revelou discreta radioatividade natural em relação a um exemplar de cristal rosa de Perus, onde se encontra associado a minerais radioativos como a autunita, meta-torbenita etc.

V — CONCLUSÕES

Das observações feitas e baseados também em dados da literatura, acreditamos poder chegar às seguintes conclusões:

- 1) A coloração pode estar ligada a variações de natureza química, decorrente das proporções de componentes de misturas isomorfas; da presença de cromóforos etc. ou a causas físicas dependentes de imperfeições reticulares;
- 2) essas causas — de natureza química, de um lado, e física, de outro, podem agir isoladamente ou associadas;
- 3) a cor da turmalina, como de resto, a de muitos minerais alochromáticos — se não da maioria — pode não depender de uma causa agindo isoladamente;
- 4) certas cores que só se alteram mediante radiação ionizante muito enérgica, voltando ao estado de pré-irradiação após tratamento térmico, como ocorre nas amostras verdes e azuis, podem depender essencialmente de elementos isomorfogênos;
- 5) a coloração vermelho-castanho ou castanho assumida por turmalinas verdes e azuis pode, por êsse motivo, ser atribuída à superposição de cores: verde (causada essencialmente pela presença de ions Fe^{+2}) e azul (atribuída, provavelmente à presença do Cu) de um lado e vermelho (causada essencialmente por imperfeições reticulares) de outro;

Esta hipótese encontra certo apoio no fato de turmalinas verdes **muito claras**, assumirem coloração que varia do vermelho ao castanho em função da intensidade de bombardeamento com neutrons e da tonalidade da cor original, como tivemos oportunidade de verificar com turmalinas bicolores (vêr fotografia colorida no fim do trabalho)

- 6) a coloração de turmalinas rosa e vermelha, pelo menos no que tange às amostras brasileiras por nós estudadas, talvez possa ser precipuamente atribuída a agentes ionizantes naturais, embora não apresentem elas, em geral,

vestígios de radioatividade natural, exceto as que — como as de Perus, Estado de São Paulo — estão associadas a minerais radioativos. E' possível, entretanto, que como propõe Przibram (44), formadas em épocas geológicas passadas, tenha desaparecido a radioatividade por estar ligada a elementos de curta meia-vida.

Essa hipótese parece plausível pois que verificamos em nossas experiências com neutrons a rápida perda de radioatividade das pedras irradiadas;

- 7) é lícito pensar, com base em resultados apresentados por diferentes Autores e de nossas observações que as causas das côres não sejam necessariamente as mesmas em turmalinas de procedências diversas. O comportamento face ao tratamento térmico de turmalinas de outras procedências, assim como a diferença observada através de aquecimento de outros minerais, como por exemplo, as ametistas do Rio Grande do Sul e da Bahia e as de Montezuma, Minas Gerais, de safiras etc. parece apoiar êsse ponto de vista;
- 8) entre os critérios estabelecidos por Przibram (44) dentro dos quais as côres dos minerais podem ser atribuídas a irradiações naturais, inclui-se o da destruição da côr em temperaturas relativamente baixas (em tôrno de 300° C). Segundo acredita o Autor parece ser relativa a temperatura de descoloração, talvez ligada à maior ou menor complexidade de estrutura do cristal. Assim foi visto, no que concerne ao diamante, onde muitos Autores acreditam que certas côres (azul, verde) podem ter origem radioativa, que as temperaturas relativas à descoloração são muito elevadas, o mesmo ocorrendo com as côres obtidas por bombardeamento provocado. Assim, a temperatura de descoloração de diamantes irradiados com neutrons é em tôrno de 900° C e nos que o foram por electrons oscila entre 300° e 500° C.
No que diz respeito à turmalina poder-se-ia dizer com base em nossas observações:

- a) a turmalina rosa, admitida a côr causada por irradiação natural, se descora totalmente (ou quase) a cêrca de 500^o C. Torna-se, entretanto, de tonalidade sensivelmente mais clara a 300^o C e assim sucessivamente até atingir 500^o-550^o C, quando fica praticamente incolor;
 - b) a turmalina vermelha que a 550^o C torna-se rosa, apresenta-se em tonalidades progressivamente mais claras até atingir 750^o C, quando fica, também, praticamente incolor;
 - c) a turmalina rosa clara submetida a irradiações artificiais (neutrons) sucessivas, torna-se progressivamente mais escura passando ao vermelho e finalmente ao castanho, como pode ser verificado em gráficos dêste trabalho;
 - d) a mesma turmalina rosa referida, irradiada e posteriormente tratada tèrmicamente sofre descolorações progressivas em função do aumento da temperatura;
 - e) também a turmalina vermelha irradiada torna-se cada vez mais escura até o castanho, mas pode, pelo tratamento tèrmico, passar por tôdas as tonalidades de vermelho até a rosa e o incolor;
- 9) a tonalidade de côr da turmalina vermelha ou rosa diminui lentamente quando esta é exposta prolongadamente aos raios solares;
 - 10) as turmalinas vermelha e rosa submetidas ao aquecimento manifestam termoluminescência;
 - 11) a côr da turmalina, fornecida por radioatividade natural, varia do rosa ao vermelho em função da intensidade da radiação;
 - 12) as outras côres de turmalinas parecem depender de associação com outras causas que não a radioatividade natural ou da associação dos dois tipos de causas;
 - 13) a côr das turmalinas rosa e vermelha parece depender dos chamados centros-de-coloração. Embora não contássemos no presente trabalho com elementos para identificar o

tipo de impureza em jôgo, parece lícito pensar no Li, uma vez que sua presença se verifica em outras minerais como a lepidolita que se encontra em pegmatitos, onde ocorrem turmalinas rosa e vermelhas;

- 14) parece razoável pensar, admitida a origem radioativa da côr na turmalina, que talvez sua intensidade medida possa resultar em estimativa da quantidade de radioatividade externa;
- 15) não parece fora de propósito imaginar, considerando a causa da coloração das turmalinas rosa e vermelha como de origem radioativa, que a intensidade da coloração possa fornecer elementos para que seja possível estimar o tempo de ação de substâncias radioativas responsáveis pela côr por elas exibida.

VI — BIBLIOGRAFIA

- 1 — Andreev, V N e Andreev, W — **Quelques expériences sur la colorisation artificielle des topazes de Volhnye**. Trav. Lomonostoff. Acad. Sci., n.º 6 (serv. cryst.) pp. 45-60, 1935, [Min. Abst. 6, 6, 1936]
- 2 — Berman, R. — **Some physical properties of naturally irradiated fluorite**. Am. Min. 42, n.ºs 3 e 4, pp. 191-203, 1957.
- 3 — Berry, R. B. — **Changing the colours of quartz**. Gemmologist 26, n.º 310, pp. 90-91, 1959.
- 4 — Bradley, J E. S. e Bradley, O. — **Observations on the colouring of pink and green zoned tourmaline**. Min. Mag. 30, n.º 220, pp. 26-28, 1955.
- 5 — Brauns, R. — **Die Ursachen der Färbung dilut gefärbter Mineralien und der Einfluss von Radiumstrahlen auf die Färbung**. Fortschr. d. Min. I, 29, 2, 1911.
- 6 — Campos, J E.S. — **Safira^s do Rio Coxim, Mato Grosso**. Gemologia, n.º 21, ano VI, 1-8, 1960.
- 7 — Carobi, G. e Pieruccini, R. — **Analisi spettografica delle tourmaline elbane. Relazione fra colore e composizione**. Ricerca Scient. e Reconstr., Roma, vol. 16, pp. 1466-1467, 1946. [Am. Min., 32, pp. 121-130, 1947].
- 8 — Chudoba, K. F — **Zur Deutung der Amethystfarbe**. Der Aufschluss, n.º 9, pp. 233-248, 1961.
- 9 — Claffy, E. — **Composition, tenebrescence and luminescence of Spodumene Minerals**. Am. Min., 38, 919, 1953.

- 10 — Cohen, A. J. — **Color centers in the Alpha-Quartz called Amethyst.** Am. Min. **41**, n.ºs 11 e 12, p. 886, 1956.
- 11 — Cork, J — **Induced color in crystals by Deuteron Bombardment.** Phys. Rev **62**, 80, 1942.
- 12 — Dana, E. S. — System of Mineralogy, 6th. ed. p. 555, 1892.
- 13 — De Boer, J — Rec. Trav Chim. de Pays Bas **53**, 501, 1937.
- 14 — Doelter, C. — [Sitzber Wiener Akad, 117, 1282, 1908]
- 15 — Doelter, C. — **Über den Einfluss der Radiumstrahlen auf die Mineralfarben.** Tschemm. Min. Pet. Mitt. **28**, 171-178, 1909.
- 16 — Doelter, C. e Leitmeier, H. **Hanbuch der Mineralchemie II**, 2, p. 779, 1917
- 17 — Dunham, K. C. — **Fluospar.** Mem. Geol. Survey Special Report on the Mineral Resources of Britain, n.º 4, 1952.
- 18 — Franco, R. R. — **Turmalina policrômica em Sorocaba, SP** Mineração e Metalurgia **13**, n.º 74, 1948.
- 19 — Frondel — **Elastic deficiency and color of natural smoky quartz.** Phys. Rev. **69**, 543, 1946.
- 20 — Gübelin, E. — **Farbe und Kunstliche Farbänderung von Diamant.** Deuts. Goldsch. Zeit. 59, n.ºs 2 e 4, 1961.
- 21 — Hamilton, J. G., Putman, I. M. e Ehrman, M. L. — **Effect of heavy charged particle and fast neutron irradiation on diamonds.** Am. Min. **37**, n.ºs 11 e 12, pp. 941-949, 1952.
- 22 — Holden, E. F — **The cause of colour in rose quartz.** Am. Min. **9**, 75. 1924.
- 23 — Holden, E. F — **The cause of color in smoky quartz and amethyst.** Am. Min. **10**, n.º 9, pp. 203-232, 1925.
- 24 — Hurley, P M. e Fairbanks, H. M. — **Radiation damage in zircão. A possible age method.** Soc. Am. Bull. **64**, 659-673, 1953.
- 25 — Isetti, G. — **Le imperfezioni dei reticoli e la colorazione dei minerali.** Per. Min. **26**, n.ºs 2-3, 1957.
- 26 — Jones, T. — **The irradiation of Gemstones.** Journ. Gemol. **9**, n.º 1, pp. 21-31, 1963.
- 27 — Kolbe, E. — **Über die Färbung von Mineralien durch Mangan, Chrom und Eisen.** N. Jahrb. f. Min. Beil. Bd. **69**, 183, 1935.
- 28 — Kraatz-Kochlau e Wöhler, L. — **Die natürlichen Färbungen der Mineralien.** Tschemm. Min. Petr. Mitt. **18**, 304, 1889.
- 29 -- Kuntz — **Chemie der Erde** **4**, 226, 1948.
- 30 -- Lind, S. C. e Bardwell, D. C. — **The coloring and thermophosphorescence produced in transparent Minerals and Gems by Radium radiation.** Am. Min. **8**, n.º 10, 1913.
- 31 — MacCarthy, G. R. — **The green color of certain ferrous minerals.** Am. Min. **11**, 321, 1926.

- 32 — Machatski, F. — **Notiz über die Entwässerung des Turmalins.** Zentralbl. Min. Abt. A., pp. 135-137, 1941. [Min. Abst. 8, 382, 1943]
- 33 — Machawsky — (Godschmiede Zeitung n.º 43, 1939).
- 34 — Mateos, J. — **El color en la turmalina.** Notas y Com. Inst. Geol. y Minero de Espana n.º 13, pp. 217-289, 1944 [Min. Abst. 9, 1945]
- 35 — Mateos, J. — **Investigation del color en la turmalina.** Trab. Inst. Cient. vol. 1, n.º 3, 1944 [Min. Abst. 10, 316, 1948]
- 36 — Metcalfe, G. — **Experiments on colouring diamonds by nuclear radiations.** Gemmologist n.º 28, 338, pp. 161-164, 1959.
- 37 — Meyer e Przibram — [Sitz. Akad. Wiss. 121. IIa, 1416 (1912)].
- 38 — Miethe, A. — **Über die Färbung von Edelsteinen durch Radium.** Ann Phys. 19, 633, 225-226, 1906. [Zeit. f. Kryst. 45, 523, 1908]
- 39 — Newbery, E. e Lupton, H. — **Radioactivity and the coloration of minerals.** Manchester Lit. Phil. Soc. 62, n.º 10, 16, 1918. [Min. Abst. 8, 229, 1921]
- 40 — Piutti, R. — **Untersuch über das Helium.** Zeit. f. Kryst. 52, 411, 1913.
- 41 — Pough, F. — **The coloration of Gemstones by Electron Bombardment.** Sonderheft zur Zeits. d. Deuts. Gesell. f. Edelsteinkunde. Idar-Oberstein, 2, pp. 71-78, 1957
- 42 — Pough, F. — **Ametista esverdeada.** (Gemol. n.º 12, ano III, 1958).
- 43 — Przibram, K. — **Verfärbung und Lumineszenz.** Springer-Verlag, Viena, pp. 116-226, 1953.
- 44 — Przibram, K. — **Einige mineralogische Verfärbung und Lumineszenz betreffende Gesichtspunkte.** Tscherm. M n. Petr. Mitt. 3, 7, 331-336. 1961.
- 45 — Quensel, P. e Gabrielsen, O. **Minerals of the Varuträsk pegmatite XIV — The tourmaline group.** Geol. För. Förh. Stockholm, vol. 61, pp. 63-90, 1939. [Min. Abst. 7, 335, 1939]
- 46 — Raal, F. A. — **Artificial coloration of Diamond.** Gemmologist, 30, 357, pp. 63-66, 1961.
- 47 — Rammelsberg — **Handbuch der Mineralchemie, 2, 540, 1872.**
- 48 — Riggs, D. — **The Analysis and Composition of Tourmaline.** Am. Jour. Sci (3) 35, 31, 1888.
- 49 — Scharizer, R. — **Über die Chemische Constitution und über die Farbe des Turmalins von Schüttenhofen.** Zeits. f. Kryst. 15, 335, 1889.
- 50 — Schilling — **Die radioaktiven Höfe im fluorit von Wölsendorf.** N Jahrb. f. Min. B. B. 53, 241, 1926.

- 51 — Schulke, A. A. — **Artificial Colorations of Diamonds.** *Gems and Gemology* **10**, n.º 8, pp. 227-241, 1961-1962.
- 52 — Scott e Brupp — *Phys. Rev.* **79**, 341, 1951.
- 53 — Seitz, F — *Rev. Mod. Phys.* **18**, 384, 1946.
- 54 — Seitz, F — *Phys. Rev.* **83**, 134, 1951.
- 55 — Seitz, F (Schokley, W. Holloman, J. H., Maurer, R. e Seitz, F — **Imperfections in nearly perfect Crystals.** J. Wiley & Sons Inc., p. 60, 1952)
- 56 — Seitz, F — *Rev. Mod. Phys.* **26**, 36, 1954.
- 57 — Seitz, F — *Rev. Mod. Phys.* **26**, 57, 1954.
- 58 — Simon, K. — **Beiträge zur Kenntnis der Mineralfarben.** *Neues Jahrb. Min. B. B.* **26**, 288, 1908.
- 59 — Sinkankas, J. — *Gems and Gemology* **9**, 80, 1957
- 60 — Sinkankas, J. — **“Green” amethyst from Four Peaks, Arizona.** *Gems and Gemology* **9**, n.º 3, pp. 89-95, 1957.
- 61 — Sommerland — *Zeits. f. Kryst* **11**, 440, 1886.
- 62 — Trolle, B. — **Berechnung der Farben die eine senkrecht zur Axe geschnittene Platte eines Apophyllitkristalles in weissen convergentem, polarisiertem Lichte zeigt, vermittelts der König’schen Farbentabellen.** *Physik Zeit.*, **7**, 700-710, 1906. (*Zeit. f. Kryst* **45**, 524, 1908)
- 63 — Warner, I. W. Jr. — **Spectrographic analysis of Tourmaline with correlation to color and composition.** *Am. Min.* **20**, pp. 531-536, 1935.
- 64 — Weigel, O. e Habich — **Über Mineralfärbungen I. Die Absorption rot gefärbter Mineralien, etc.** *Neues Jahrb. Min. B. B.*, **57**, 1, 1928.
- 65 — Wild, G. O. — *Zentralbl. f. Min. Abt. A*, pp. 327, 333, 1931.
- 66 — Wurmbach, I. — **Farbveränderung von Diamant durch Bestrahlung.** *Zeits. d. Deuts. Gesell. f. Edelsteinkunde*, **38**, pp. 3-12, 1961-1962.

ÍNDICE

RESUMO	5
SUMMARY	7
INTRODUÇÃO	9
EXPERIÊNCIAS PRELIMINARES	10
EXPERIÊNCIAS COM RADIAÇÕES IONIZANTES E TRATAMENTOS TÉRMICOS	13
DISCUSSÃO	47
A côr da turmalina em relação à composição química	47
Tratamento térmico de turmalinas	54
Efeito de radiações ionizantes	64
Bombardeamento provocado por radiação nuclear	70
Coloração e radioatividade natural	74
CONCLUSÕES	78
BIBLIOGRAFIA	81



Impresso na Secção Gráfica da Faculdade de Filosofia, Ciências e
Letras da Universidade de São Paulo em 1967

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Reitor: — Prof. Dr. Luis Antônio da Gama e Silva

Vice-Reitor: — Prof. Dr. Mário Guimarães Ferri

FACULDADE DE FILOSOFIA, CIÊNCIAS E LETRAS

Diretor: — Prof. Dr. Mário Guimarães Ferri

Vice-Diretor: — Prof. Dr. Erwin Theodor Rosenthal

Secretário-Substituto: — Lic. Eduardo Marques da Silva Ayrosa