

Caracterização dos Estados de Oxidação do Manganês em Turmalinas da Mina do Cruzeiro, Minas Gerais, Brasil.

Warde Antonieta F. Zang* (PQ), Joachim W. Zang (PQ).

Área de Química do CEFET-GOIÁS, Rua 75, 46, Centro 74055-110, Goiânia-GO.

E-mail*: warde@quimica-industrial.com

Palavras Chave: Espectros Polarizados de UV-vis, Aplicação da Teoria do Campo Cristalino.

Introdução

Turmalina é representada pela fórmula cristaloquímica geral: $[^9]X^{[6]}Y_3[^6]Z_6[^{3}]BO_3)_3[^{4}]Si_6O_{18}(O,OH)_3(OH,F)$,

onde:

$X = Na^+, Ca^{2+}, [], K^+, Bi^+$; $Y = Al^{3+}, Li^+, Mg^{2+}, Fe^{2+3+}, Mn^{2+3+}, Cr^{3+}, V^{3+}, Cu^{2+}$; $Z = Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Ti^{4+}$; $B = B^{3+}$ e $Si = Si^{4+}, Al^{3+}, B^{3+}$.

Tsilaisita é uma espécie de composição teórica: $(Na,Ca) Mn_3 Al_6 (BO_3)_3 [Si_6O_{18}] (OH)_2(OH,O)(OH,F)$, com Mn localizado no sítio octaédrico Y da estrutura¹. Estudos da ocupação máxima do sítio Y por Mn e seu estado de oxidação têm sido feitos.^{1,2} Íons de metais de transição (MT) com bandas de absorção permitidas no UV-Vis (Fe^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} ...) podem interferir na caracterização de Mn^{2+} (d^5). Amostras da Mina Cruzeiro, MG, de teor em massa de $MnO=1,60\%$ e relativa baixa concentração em $FeO=0,08\%$ foram usadas neste trabalho.

Resultados e Discussão

A composição química da amostra (86MG) foi determinada na Microsonda Eletrônica (EMP), CAMECA-CAMEBAX (15 kV, 10 nA). A quantidade de Li na fórmula foi estimada a partir da população de cátions na posição Y. Quantidades de íons OH^- foram calculadas estequiometricamente.

Num polariscópio com conoscópio adaptado, marca SCHNEIDER, Alemanha, os cristais foram orientados para cortes paralelos ao eixo c do cristal. A espessura dos cortes foi de 0,9 mm.

Os espectros foram medidos com um Espectrofotômetro Leitz MPV-5P, composto por um microscópio com ótica restrita a medidas na região de 12,500-27,000 cm^{-1} . Na calibração dos espectros uma amostra de turmalina incolor foi usada.

Resultados EMP da Amostra 86MG, cinza azul (Concentração % em massa): $SiO_2=36,71$, $B_2O_3=10,90$, $Al_2O_3=39,22$, $TiO_2=0,00$, $V_2O_5=0,00$, $Cr_2O_3=0,00$, $MgO=0,00$, $K_2O=0,00$, $FeO=0,08$, $MnO=1,60$, $CaO=2,61$, $Na_2O=1,25$, $Li_2O=2,70$, $F=1,25$, $H_2O=3,10$, $O-F=0,53$ Soma: 98,88.

Espectros de absorção polarizados mostram a presença dos íons Mn^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} na estrutura.

Na Fig. 1, uma banda a 13.600 cm^{-1} é atribuída à transição permitida $^5T_{2g} ? ^5E_g$ do íon Fe^{2+} em um complexo octaédrico (sítioY).³

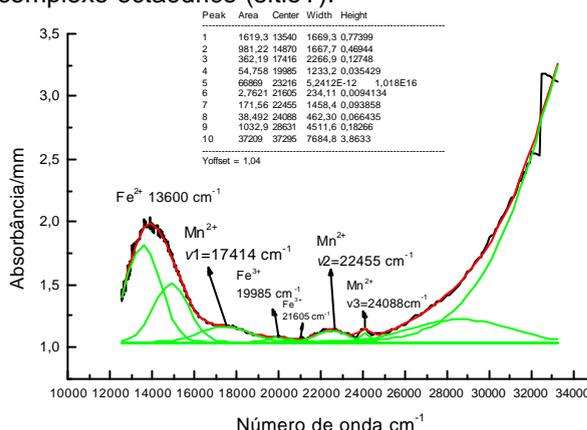


Figura 1. Espectro UV-Vis absorção polarizado E- c (86MG), cor azul-cinza, espessura 0,9mm.

O diagrama de Tanabe-Sugano para d^5 prevê estados excitados quartetos ou dubletos, sendo esperado para Mn^{2+} transições proibidas por spin.³ Transições largas e pouco intensas relacionadas ao Mn^{2+} (Y), uma a $\nu_1=17.414 cm^{-1}$, atribuída a $^6A_{1g} ? ^4T_{1g}$ e outra a $\nu_2=22.455 cm^{-1}$, atribuída à transição $^6A_{1g} ? ^4T_{2g}$. Uma banda muito fina com máximo de absorbância em $\nu_3=24.088 cm^{-1}$ mostra a transição $^6A_{1g} ? ^4A_{1g}$, $^4T_{Eg}$, sendo esta relacionada à terceira banda pouco intensa do Mn^{2+} . O Fe^{3+} é observado a cerca de 20.000 e 21.600 cm^{-1} (bandas muito largas e pouco intensas).³

Conclusões

Amostras da Mina Cruzeiro, MG, com baixo teor em FeO e ausência de outros MT possibilitaram a caracterização por UV-Vis do Mn^{2+} na estrutura. Isso contribui para o estudo de turmalinas, desde que a observação de Mn^{2+} , associada às transições pouco intensas no UV-Vis é normalmente dificultada por transições permitidas de outros íons de MT, inclusive o íon Mn^{3+} . A presença de Mn^{2+} em turmalina tem sido ainda questionada.^{1,2,3}

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq e ao Instituto de Geociências da Universidade de Mainz, Alemanha.

¹ ZANG, J. W., Zur Kristallchemie der Turmaline, Tese de doutorado, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 1994.

² HARALAMPIEV, A. G., The mineralogy and crystal chemistry of mangniferous tormalines, Tese de doutorado, University of Cincinnati, EUA, 1997.

³ BURNS, G. R. Mineralogical applications of crystal field theory. 2.ed. Cambridge: University press, 1993. 5v.