

ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DE MINERAIS DE FERRO (TURMALINA  
E STAUROLITA) IRRADIADOS POR ELÉTRONS

TESE DE MESTRADO

por

ROSA BERNSTEIN SCORZELLI

*Orientador: Jacques A. Danon*

Realizada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Apresentada no Inst. de Química da Universidade Federal Fluminense

Rio de Janeiro

- 1975 -

T 74  
S 423

## Í N D I C E

	<u>Pág.</u>
AGRADECIMENTOS -----	-i-
RESUMO -----	-I-
INTRODUÇÃO -----	1
<u>CAPÍTULO I - ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER</u> -----	5
1 - Captura Ressonante de Fótons e o Efeito Mössbauer-----	5
2 - Parâmetros Mössbauer e Estados de Oxidação do Ferro -----	12
a) O deslocamento isomérico -----	12
b) A interação quadrupolar -----	17
c) Interação magnética -----	21
<u>CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL</u> -----	29
1 - Espectroscopia Mössbauer -----	29
2 - Criostatos - Sistemas de Baixas Temperaturas -----	38
A) Criostato de Nitrogênio Líquido -----	38
B) Criostato para Hélio Líquido -----	41
3 - Sistemas de Irradiações -----	42
A) Sistema de Irradiação no Criostato de Nitrogênio Líquido -----	42
B) Sistema de Irradiação no Dedo-Frio -----	43
4 - Características do Acelerador Linear de Elétrons--	44
5 - Sistemas de Aquecimento -----	45
6 - Hidrogenação -----	46

	<u>Pág.</u>
7 - Processamento dos Dados -----	46
A) Ajuste dos Espectros -----	46
B) Cálculo das Áreas -----	48
8 - Características das Amostras -----	49
<u>CAPÍTULO III - PROPRIEDADES GERAIS DOS MINERAIS INVESTI</u> -	
<u>GADOS</u> -----	51
1 - Considerações sobre a Turmalina -----	51
a) Estrutura -----	51
b) Propriedades Químicas -----	53
c) Propriedades Óticas e Físicas -----	54
d) Cor -----	55
2 - Considerações sobre a Staurolita -----	55
a) Estrutura -----	61
b) Propriedades Químicas -----	65
c) Propriedades Óticas e Físicas -----	66
<u>CAPÍTULO IV - RESULTADOS EXPERIMENTAIS - APRESENTAÇÃO</u> ---	67
- <u>TURMALINA</u>	
1 - Espectros da Turmalina em Temperatura Ambiente -----	67
A) Turmalina de Coloração Preta -----	67
B) Turmalina de Coloração Verde -----	71
2 - Espectros da Turmalina em Função de Temperatura -----	75
A) Efeitos de Baixa Temperatura -----	75
B) Efeitos de Aquecimento -----	83
3 - Espectros em Função da Dose de Irradiação -----	89
A) Efeitos de Irradiação -----	89
B) Efeitos de Temperatura sobre Amostras Irradiadas-	104

	<u>Pág.</u>
a - Baixas Temperaturas -----	104
b - Aquecimento -----	107
c - Hidrogenação -----	111
- <u>STAUROLITA</u>	
1 - Espectros da Staurolita Natural à Temperatura Am - biente -----	117
2 - Espectros da Staurolita em Função de Temperatura--	117
3 - Efeito de Aquecimento -----	127
4 - Efeitos de Irradiação -----	127
<u>CAPÍTULO V - INTERPRETAÇÃO</u> -----	133
<u>REFERÊNCIAS</u> -----	141

### AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Jacques Danon por seu total apoio e estímulo como Orientador e ainda pelos úteis conselhos na ordenação e apresentação desse trabalho.

- À Profa. Elisa Saitovitch pelos primeiros conhecimentos da técnica do Efeito Mössbauer e pela sua orientação constante na realização desse trabalho.

- Ao Prof. Luis Fernando de Carvalho pela colaboração durante o Curso de Pós-Graduação.

- Ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas por ter podido realizar esse trabalho em seu ambiente de pesquisa.

Agradeço ainda a:

- Henrique Duarte pela sua dedicação constante no laboratório, principalmente no sistema de baixas temperaturas.

- Luis Reis pela sua eficiente assistência nos trabalhos com o computador.

- Wanda Regina e Ronaldo pelas inúmeras irradiações no acelerador linear.

- Eduardo Styzei pelos seus trabalhos em vidro.

- Rubens T. Carrilho e Alfredo Ventura pela assistência na parte eletrônica.

- CPRM pelas análises realizadas.

- Radio Cristais do Brasil pelos cortes dos monocristais.

- Helena de Souza Ciccarino pelo eficiente trabalho de datilografia.

Agradeço ainda a todos aqueles com quem pude aprender e que colaboraram de alguma forma na realização desse trabalho.

R E S U M O

Utilizou-se a espectroscopia Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$  para estudar efeitos de temperatura e de irradiação com elétrons de 2 MeV em cristais de Turmalina e Staurolita.

Medidas feitas a temperaturas próximas a Hélio líquido ( $\sim 4.2^\circ\text{K}$ ) mostraram o desaparecimento da absorção correspondente ao dublete de menor interação quadrupolar. Verificamos um acréscimo da área de absorção correspondente a este dublete, com o aumento da temperatura.

Os espectros Mössbauer das amostras irradiadas indicam que o efeito da radiação é também no sentido de aumentar a área do dublete de menor interação quadrupolar. Este efeito apresenta uma saturação para irradiações superiores a 7 horas com  $15\mu\text{A}$ , quando aparentemente começa a haver oxidação com formação de  $\text{Fe}^{3+}$ . O comportamento dos espectros Mössbauer da amostra irradiada em função de temperatura é semelhante aquele obtido para as amostras não irradiadas.

Estes resultados podem ser interpretados como sendo devidos à presença de defeitos na rede cristalina dos minerais estudados.

## INTRODUÇÃO

O efeito Mössbauer descoberto em 1958 pelo físico Rudolph Mössbauer, constitui a base de um método espectroscópico atual, desenvolvido nos últimos dez anos. Esta espectroscopia fundamenta-se no fenômeno de captura ressonante sem recuo de radiação gama de baixa energia.

Com uma precisão até então inigualada permite medir interações entre elétrons e núcleo, chamadas de interações hiperfinas. Neste sentido, a espectroscopia Mössbauer aparenta-se a outras espectroscopias, como a ressonância nuclear magnética, a ressonância paramagnética eletrônica, que também medem interações hiperfinas.

A espectroscopia Mössbauer tem encontrado nos últimos anos grande aplicação no campo da mineralogia e da geoquímica. A grande maioria dos espectros obtidos são de minerais, contendo Ferro, que é um dos mais abundantes elementos da crosta terrestre. Constituinte 5% em peso da crosta continental e aproximadamente 7% da crosta toda. Os materiais inorgânicos naturais sólidos da litosfera tais como rochas, solos, sedimentos, argilas e outros, contêm Ferro em quantidades convenientes para investigação pela espectroscopia Mössbauer. Todos esses, certamente, são agregados heterogêneos de minerais, em proporções variadas, podendo-se através dessa espectroscopia olhar seletivamente a fase mineral que contém Ferro, nesses materiais. É importante notar que por ser uma captura ressonante, obtém-se o espectro Mössbauer de um mineral contendo Ferro, como caracte-

rístico desse mineral e em geral, significativamente diferente do espectro de outros minerais. Assim, até mesmo na prospecção de minerais de Ferro, a espectroscopia Mössbauer encontrou importante aplicação.

Essa técnica apresenta grandes vantagens sobre as outras por ser um método não destrutivo de análise, permitindo uma rápida caracterização do estado de oxidação do Ferro, bem como informações sobre a simetria de coordenação do átomo de Ferro (tetraedral ou octaedral) em minerais.

O estado de oxidação do Ferro numa amostra de rocha ou sedimento pode nos fornecer informações especiais sobre a história geoquímica da amostra.

A sua determinação é de grande importância geológica, pois explica fenômenos tais como: cor, pleocroísmo, oxidação e intemperismo em minerais. As medidas Mössbauer podem ainda ser usadas para detetar ordenação de cátions e estimar a população de sítios em estruturas cristalinas complexas.

Essa técnica de análise permite também estudar efeitos de temperatura e de irradiação em minerais, identificando através dos parâmetros de estrutura hiperfina, mudanças no estado de oxidação e na simetria das vizinhanças do átomo Mössbauer, induzidas pela irradiação.

Neste trabalho usamos a espectroscopia Mössbauer para estudar os efeitos de temperatura e de irradiação com elétrons de 2 MeV, na turmalina do tipo Schorl e na Staurolita.

A escolha desses minerais que contêm ferro na composição,



é devida ao fato de que a turmalina apresenta um conjunto de propriedades interessantes quando submetida a radiações ionizantes. A stauroлита sendo um silicato cuja estrutura assemelha-se à da turmalina permitiu-nos uma comprovação das propriedades observadas em consequência de irradiações e dos tratamentos térmicos.

CAPÍTULO I

ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

1 - Captura Ressonante de Fótons e o Efeito Mössbauer

Em todos os sistemas microscópicos quantizados tais como átomos, moléculas, e núcleos deve ocorrer fenômenos de fluorescência ressonante (emissão e absorção ressonante de fótons).

A fluorescência ressonante em sistemas atômicos foi demonstrada por Wood<sup>(1)</sup> em 1904, usando a luz amarela do Sódio. Foi sugerido por Kuhn<sup>(2)</sup> em 1929, que o fenômeno poderia ser observado em transições nucleares; suas experiências porém não tiveram o êxito desejado, pelo fato de que a substituição de níveis atômicos pelos níveis nucleares e a radiação luminosa pela radiação gama, não ocasionavam a superposição das linhas de emissão e absorção e conseqüentemente a absorção ressonante não era observada. Para compreender a razão deste insucesso é necessário analisar o balanço energético nas transições envolvidas.

Podemos descrever um fenômeno ressonante da seguinte forma:

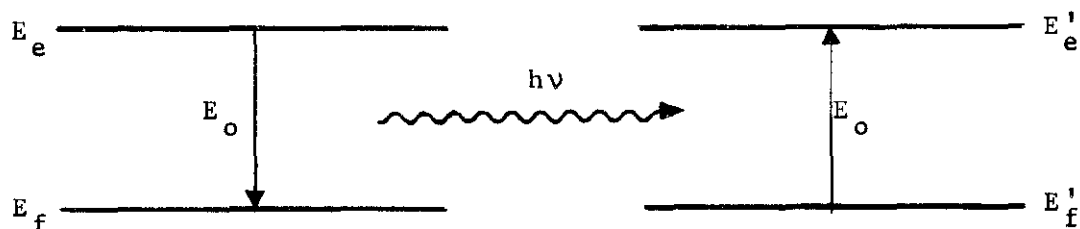


Fig. I.1

a) Emissão da Radiação :  $h\nu = E_e - E_f = E_0$  (1)

b) Absorção da Radiação :  $E' = E'_e - E'_f$  (2)

c) Condição de Ressonância :  $E_e - E_f = E'_e - E'_f$  (3)

d) A probabilidade de emissão (absorção) da radiação é seletiva e tem uma distribuição Lorentziana com largura de linha  $\Gamma$ .

$$W(E) = \frac{(\Gamma/2)^2}{(E-E_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (4)$$

onde:

$\Gamma$  = largura do nível excitado que se relaciona à vida média desse estado;

$W(E)$  = define a forma do espectro emitido (absorvido) por um grande número de sistemas quânticos idênticos, excitados a um nível energético  $E_e$ . Esses sistemas estão supostamente em repouso.

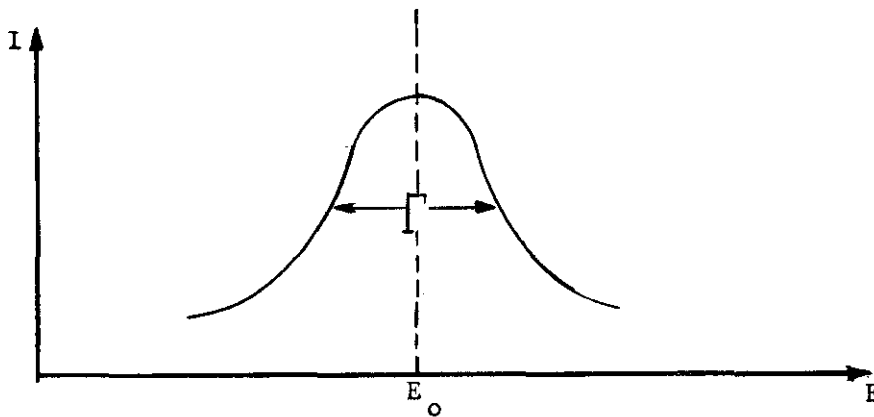


Fig. 1.2

Distribuição da energia do estado excitado  $E_e$

Na prática, a situação se complica em virtude do recuo. Um núcleo livre em repouso, ao emitir um fóton de energia  $E_\gamma$ , deverá recuar para a conservação do momento total do sistema. Sua energia

de recuo será:

$$E_R = \frac{p_Y^2}{2m} = \frac{E_Y^2}{2mc^2} \quad (5)$$

onde  $m$  é a massa do núcleo e  $p_Y$  é o momento do fóton.

A energia do fóton emitido é pois:

$$E = E_0 - E_R \quad (6)$$

Da mesma maneira, para que ocorra absorção ressonante o fóton deve ter a energia:

$$E' = E_0 + E_R \quad (7)$$

O fenômeno de emissão e absorção ressonante só ocorre se houver superposição das curvas  $W(E)$  e  $W(E')$ .

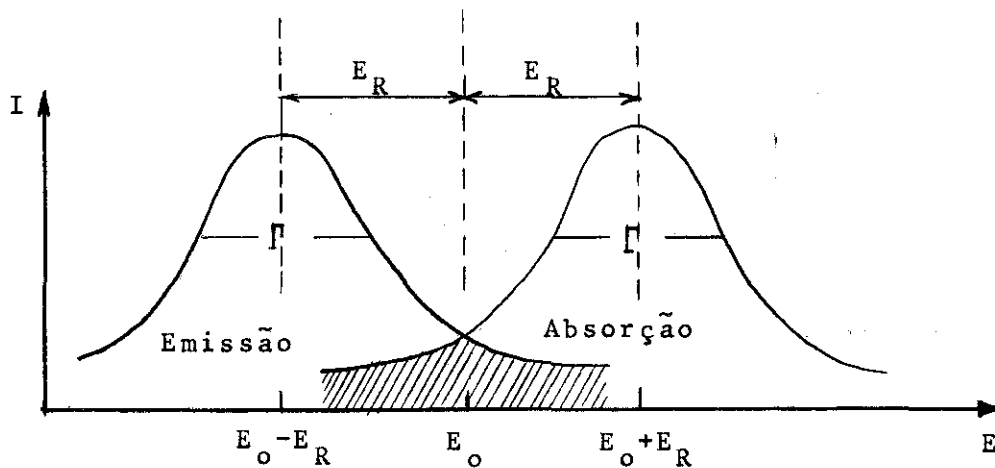


Fig. I.3

Superposição dos espectros de emissão e absorção. A região listrada representa a fluorescência ressonante.

Essa superposição depende de  $\Gamma$  e  $R$ . Sendo as energias envolvidas nas transições óticas muito mais baixas do que as nucle

ares, a absorção ressonante nessas transições é facilmente observável, não acontecendo o mesmo em transições nucleares, onde a perda de energia por recuo é tal que o fóton não tem energia suficiente para ser absorvido ressonantemente.

A fim de compensar a perda de energia devida ao recuo um método utilizado para observar a fluorescência ressonante nuclear, consistia na compensação da energia de recuo por meio de ultra-centrifugadores (Moom)<sup>(3)</sup>. Outro método empregado foi o da excitação térmica (Malfords)<sup>(4)</sup>.

Levando em conta o movimento do núcleo causado por agitação térmica, as linhas de emissão e absorção, embora permaneçam centradas em  $E_0 \pm E_R$ , sofrem um alargamento, tanto maior quanto mais alta seja a temperatura do absorvedor e o da amostra. Esse alargamento é simétrico para as linhas de emissão e absorção cuja largura à meia altura é:  $\Delta = KR$  onde  $K = 1/2 m V^2$  (energia cinética média para um conjunto de núcleos) e  $\Delta$  é a largura Doppler decorrente do movimento térmico dos átomos.

Este alargamento assegura a ressonância fluorescente nos casos atômicos e às vezes para alguns sistemas nucleares. Entretanto com esses métodos não se consegue obter ressonância com a largura natural, o que limita a ressonância nuclear fluorescente a níveis de vida curta proporcionando baixas resoluções.

R.L. Mössbauer, nos anos de 1957-1958, estudando a fluorescência ressonante dos raios gama de 129 KeV do  $^{191}\text{Ir}$ , utilizando o método de excitação térmica, observou um comportamento inesperado na região de baixas temperaturas: a absorção ressonante au

mentava quando a temperatura diminuía, o que era contrário ao esperado. Dando pequenas velocidades à fonte, obteve uma linha de absorção, com  $\Gamma = 2$  mm/seg, exatamente o esperado para emissão e absorção sem recuo. Mössbauer explicou essa anomalia, baseando-se na Teoria de Lamb<sup>(5)</sup> para ressonância de neutrons em cristais, nos quais, estando os núcleos ligados à rede, a energia de recuo do núcleo emissor é transferida ao cristal como um todo, o que torna a energia de recuo desprezível.

Nos cristais, além da perda de energia por recuo, temos que considerar processos energéticos que levem a possíveis alterações do estado vibracional das redes e que também podem reduzir a energia cedida à radiação gama.

Os processos de criação e aniquilação de fótons consequente à emissão da radiação gama, podem também fazer com que esta radiação não possua energia para ser absorvida de modo ressonante. Entretanto, por causa da quantização da energia vibracional, a energia de recuo do núcleo emissor, nem sempre produz mudança no estado vibracional da rede. Quando tal mudança não ocorre, o gama emitido carrega toda a energia da transição, sem ocasionar o deslocamento da linha de emissão, nem de absorção. Consequentemente as Lorentzianas de emissão e absorção ficam centradas em torno da energia  $E_0$  e com a largura natural da linha.

A largura natural é determinada pelo tempo de vida do nível nuclear na transição, através a relação de incerteza de Heisenberg  $\Gamma \times \tau = h/2\pi = \hbar$ , onde  $\Gamma$  é a largura natural de linha  $\tau$  é a vida média do estado nuclear e  $h$  é a constante de Planck. Es

tes tempos são da ordem de  $10^{-6}$  a  $10^{-9}$  segundos.

O efeito Mössbauer baseia-se assim no fenômeno de absorção e emissão ressonante de raios gama sem recuo. Existe uma probabilidade finita  $f$ , para que a emissão (ou absorção) da radiação gama se efetue sem a excitação de fonons. A expressão geral desta fração ressonante sem recuo, é dada por:

$$f = \exp \left[ - \frac{4\pi^2 \langle X^2 \rangle}{\lambda^2} \right] \quad (8)$$

onde  $f$  é o fator de Lamb-Mössbauer,  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio gama e  $\langle X^2 \rangle$  é a componente do deslocamento quadrático médio do núcleo emissor (ou absorvedor) na direção do raio gama.

A quantidade  $\langle X^2 \rangle$  não é um observável, e para cada modelo de rede do sólido,  $f$  assume uma expressão particular. Assim no modelo de Debye, a expressão de  $f$  a uma temperatura  $T$  é:

$$f = \exp \left[ - \frac{3E_R}{2K\theta_D} \left( 1 + 4 \frac{T^2}{\theta_D^2} \int_0^{\theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right) \right] \quad (9)$$

Vê-se assim que o valor de  $f$  diminui rapidamente com a energia da transição. Isto explica porque o efeito Mössbauer é limitado às transições até cerca de 170 keV. A fórmula (9) mostra que o valor de  $f$  aumenta com a temperatura de Debye  $\theta$  do sólido. Isto significa que o fator de emissão (ou absorção) sem recuo é maior quanto mais rígido for o sólido (maior  $\theta$ ). Também vê-se da expressão de  $f$  que a baixa temperatura favorece o fenômeno.

Vejamos como se observa experimentalmente o efeito Möss

bauer. Para o caso da transição de 14.4 keV do  $^{57}\text{Fe}$  cuja vida média  $\tau = 98 \times 10^{-9}\text{s}$ , a largura de linha  $\Gamma = 6.5 \times 10^{-9}\text{ eV}$ .

O espectro de emissão-absorção deve conter linhas superpostas na posição correspondente à energia de ressonância; para observá-las, a energia  $E$  do fóton gama de energia  $E_0$ , é modificada por efeito Döppler, movendo-se a fonte em relação ao absorvedor. A variação de energia que o fóton sofre é dada por:

$$E = E_0 \pm \frac{V}{c} E_0 \quad (10)$$

onde  $V$  é a velocidade com que se move a fonte e  $c$  a velocidade da luz.

As experiências de espectroscopia Mössbauer necessitam assim de uma fonte, um absorvedor e um detetor. Esquematicamente temos:



Fig. 1.4

A velocidade da fonte é de poucos cm/s, e o absorvedor é o composto em estudo. No caso da transição de 14.4 keV do  $^{57}\text{Fe}$ , a velocidade Döppler necessária para destruir a condição de ressonância é da ordem de 0,10 mm/s.

Os princípios e aplicações do efeito Mössbauer foram am -



plamente estudados e encontram-se em literatura especializada<sup>(6)</sup>.

## 2 - Parâmetros Mössbauer e Estados de Oxidação do Ferro

A espectroscopia Mössbauer permite decidir entre várias estruturas possíveis para um composto, possibilitando a obtenção de informações sobre a natureza química das ligações do átomo Mössbauer.

Os espectros Mössbauer são diferentes para cada tipo de composto. Estas diferenças podem ser atribuídas às chamadas interações hiperfinas, que dão origem ao deslocamento isomérico, a interação quadrupolar e às interações magnéticas. Estas interações tem como origem o acoplamento entre os elétrons e o núcleo atômico e são de energia muito pequena, daí o nome de hiperfinas.

Os parâmetros que dão informações mais diretas sobre o estado de oxidação do ferro e sobre a estrutura eletrônica e de ligação de minerais, são o deslocamento isomérico ( $\delta$ ) e a interação quadrupolar ( $\Delta E_Q$ ).

Outros parâmetros de especial importância para a interpretação detalhada de espectros de minerais são: as intensidades, larguras de linhas e áreas dos picos de absorção.

a) O deslocamento isomérico nos espectros Mössbauer, corresponde ao afastamento do centro de simetria das linhas de absorção da velocidade zero. Essa interação envolve duas contribuições: uma de origem eletrônica e outra de origem térmica.

A contribuição eletrônica tem origem na interação eletros

tática entre a distribuição de cargas elétricas do núcleo com os elétrons que tem uma probabilidade finita de serem encontrados na região do núcleo. Essa interação dá origem a um deslocamento de energia. A contribuição térmica é geralmente pequena e parece razoável admiti-la como uma constante para todos os minerais estudados (7).

O deslocamento isomérico de um absorvedor (A) em relação a uma fonte (F) é dado por:

$$\delta = \frac{2\pi Ze^2}{5} (\langle R^2 \rangle_{ex} - \langle R^2 \rangle_f) (|\psi(0)_s|_A^2 - |\psi(0)_s|_F^2) \quad (11)$$

$\langle R^2 \rangle_{ex}$  e  $\langle R^2 \rangle_f$  são os raios quadráticos médios para a distribuição de cargas nucleares para o estado fundamental e excitado.  $Z$  é número atômico do núcleo, e  $|\psi(0)_s|^2$  é a densidade eletrônica no núcleo. O deslocamento isomérico depende de um fator nuclear  $\delta R$  e um fator extranuclear  $|\psi(0)_s|^2$ , onde  $R$  = raio do núcleo, e  $\psi(0)_s$  = densidade de elétrons no núcleo. Para um dado núcleo,  $\delta R$  é constante, portanto o deslocamento isomérico é diretamente proporcional à densidade de elétrons  $s$  no núcleo.

Para diferentes estados de oxidação de um isótopo Mössbauer teremos diferentes intervalos de deslocamento isomérico, desde que  $\delta R/R$  possua uma ordem de grandeza tal que possamos distinguir variações de densidade de elétrons  $s$  no núcleo.

Como os estados nucleares fundamental e excitado não possuem o mesmo raio, a densidade eletrônica  $|\psi(0)_s|^2$  interage com magnitude diferente com os dois níveis nucleares (Fig. I.5a).

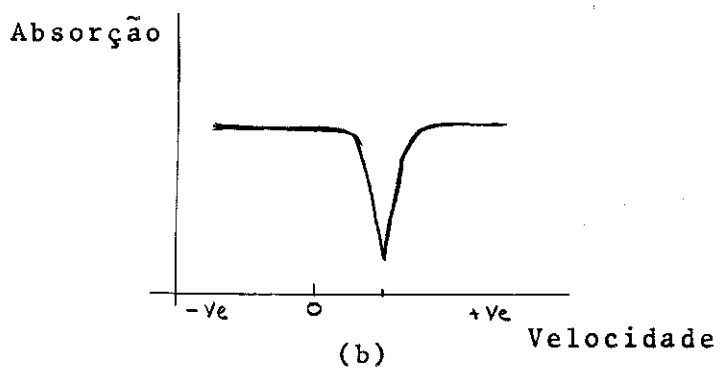
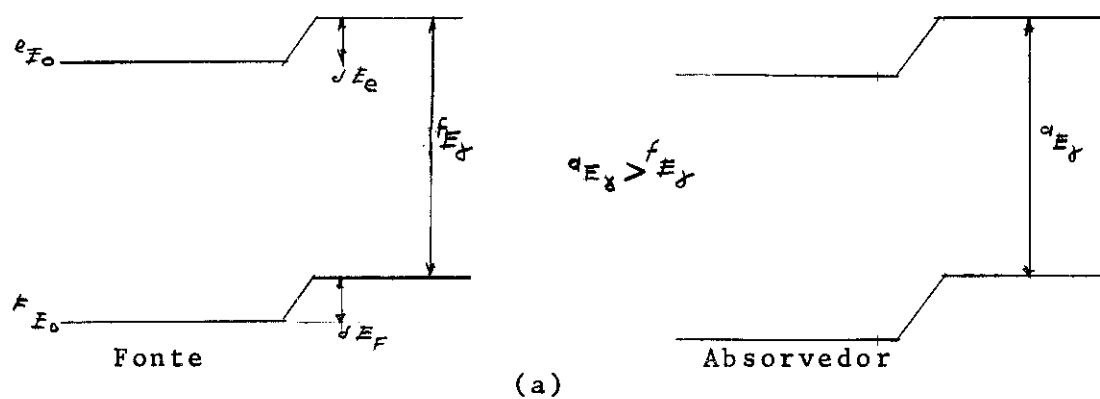


Figura I.5

Deslocamento isomérico nuclear. (a) A interação desloca os níveis nucleares na fonte e no absorvedor. (b) Espectro Mössbauer resultante.

Assim por exemplo, se tivermos  $R_f^2 > R_e^2$  (caso da transição do  $^{57}\text{Fe}$ ) e se  $|\psi(0)_F|^2 > |\psi(0)_A|^2$  o deslocamento isomérico é positivo ( $\delta > 0$ ) resultando experimentalmente num espectro de uma linha (Fig. I.5b).

Podemos assim, adotando uma substância como padrão, medir pequenas diferenças de energia da radiação gama, quando fonte e absorvedor pertencem a substâncias diferentes.

No caso do  $^{57}\text{Fe}$ , a energia de transição é de 14.4 KeV medindo-se porém diferenças de energia da ordem de  $10^{-10}$  eV ( $\approx 10^{-4}$  cm $^{-1}$ ).

A densidade total de elétrons  $s$  no átomo é expresso por :

$$|\psi(0)_s|^2 = \underbrace{|\psi(0)_s|^2}_{\text{camadas internas}} + \underbrace{|\psi(0)_s|^2}_{\text{camadas externas}} \quad (12)$$

A contribuição das camadas internas é a mesma tanto na fonte como no absorvedor e não contribuem para o deslocamento isomérico. As camadas externas  $s$  podem sofrer efeitos de blindagem das camadas  $p$  ou  $d$  que participam da ligação química do átomo. Diferenças nas configurações  $p$  ou  $d$  entre a fonte e o absorvedor dão origem às diferenças de contribuição  $s$  e participam do deslocamento isomérico.

b) A interação quadrupolar ( $\Delta E_Q$ ) do espectro Mössbauer é o resultado da interação do momento quadrupolar nuclear  $Q$  com o gradiente do campo elétrico  $q$ , produzido pelas cargas do cristal, exteriores ao núcleo.  $Q$  expressa o desvio da carga do núcleo da simetria esférica.

Para um núcleo de forma achatada temos um momento quadru-

polar negativo, enquanto que um núcleo de forma alongada tem momento quadrupolar positivo.

Núcleos com  $I=0$  ou  $1/2$  são esfericamente simétricos, portanto  $Q=0$ . Se  $I > 1/2$ , a interação do campo elétrico extranuclear não cúbico com a densidade de carga nuclear, resulta num desdobramento dos níveis nucleares de energia.

No espectro Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$  esta interação se manifesta pela presença de duas linhas de ressonância para as transições entre os níveis  $I = 3/2$  e  $I = 1/2$ . O nível  $I = 3/2$  se desdobra em dois ( $m_I = \pm 3/2, \pm 1/2$ ) enquanto o nível  $I = 1/2$  permanece degenerado (Fig. I.6). A magnitude do desdobramento quadrupolar é proporcional à componente Z do tensor gradiente de campo elétrico (EFG) o qual interage com o momento quadrupolar do núcleo. Para o caso de  $I = 3/2$  ( $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ) o desdobramento quadrupolar pode ser expresso:

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} e^2 q Q (1 + \eta^2/3)^{1/2} \quad (13)$$

onde  $Q$  é o momento quadrupolar do núcleo,

$eq = V_{ZZ} = -Z$  (componente do EFG)

$e =$  carga protônica =  $1.602 \times 10^{-19}$  coulomb

$\eta =$  parâmetro de assimetria =  $(V_{XX} - V_{YY})/V_{ZZ}$

$$|V_{ZZ}| \geq |V_{XX}| \geq |V_{YY}|$$

Propriedades do tensor gradiente de campo elétrico podem ser deduzidas a partir de propriedades de simetria do cristal.

A interação quadrupolar é pois uma medida do desvio da si

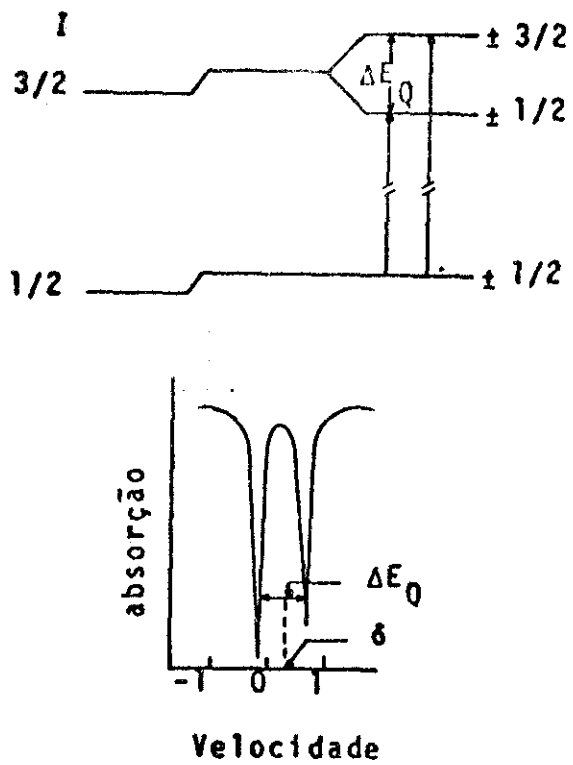


Figura 1.6

- Níveis nucleares de energia e o desdobramento quadrupolar
- a) Níveis de energia do absorvedor: nível excitado ( $I=3/2$ ) desdobra em dois pela interação quadrupolar;
  - b) Espectro Mössbauer resultante.

metria cúbica apresentado pelas cargas externas ao núcleo, que podem ser elétrons de valência ou cargas iônicas na rede cristalina.

### c) Interação Magnética

Os núcleos que possuem spin  $I$  superior a zero, tem um momento dipolar magnético  $U_N$  que é dado pela equação:

$$U_N = g_N \beta_N I \quad (14)$$

onde  $g_N$  é um fator nuclear (relação giromagnética),  $\beta_N$  é o magneton de Bohr  $e\hbar/2Mc$ , e  $I$  é o spin nuclear.

Este momento dipolar magnético interage com o campo magnético  $\vec{H}$  criado pelos elétrons do átomo ou exteriores a ele. A interação magnética levanta totalmente a degenerescência dos níveis nucleares.

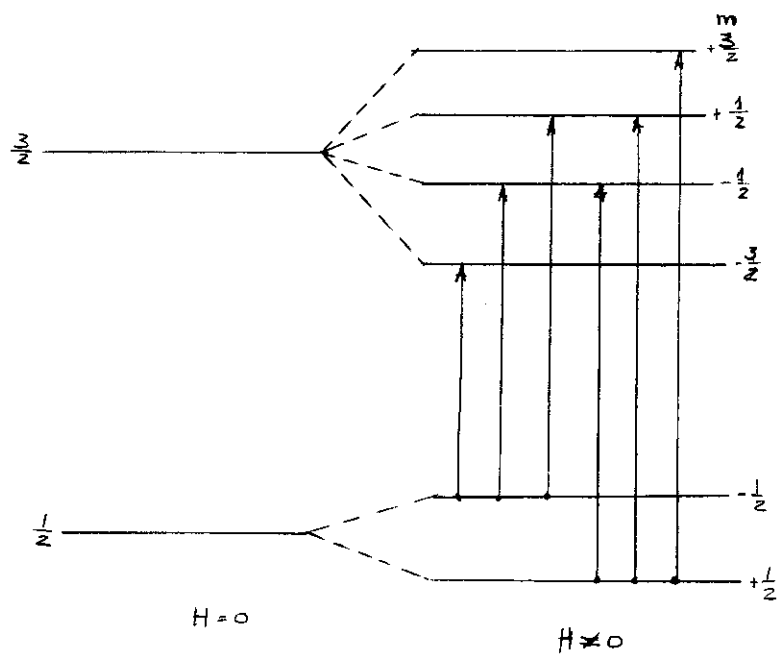
No caso do  $^{57}\text{Fe}$ , os valores de  $g_N$  para o estado fundamental e excitado tem sinais diferentes; das regras de seleção  $\Delta m_I = 0, \pm 1$  origina-se um espectro simétrico de 6 linhas (Fig. I.7a). As larguras dos 6 picos são geralmente iguais e são dadas por:

$$I_1 = I_6 = 3(1 + \cos^2\theta) \quad (15)$$

$$I_2 = I_5 = 4 \sin^2\theta \quad (16)$$

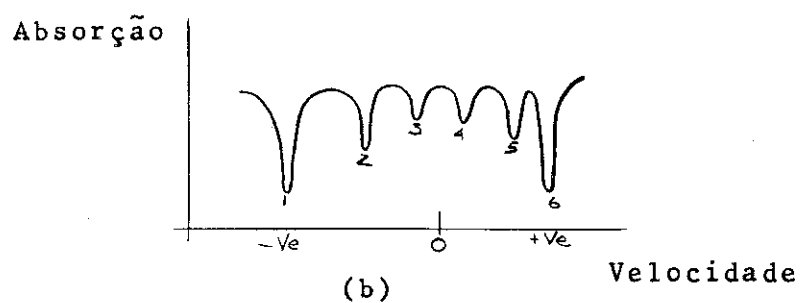
$$I_3 = I_4 = 1 + \cos^2\theta \quad (17)$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre  $H$  e a direção de propagação da radiação. Para uma amostra (Fig. I.7b) na qual o domínio magnético é desordenadamente orientado, a relação das áreas das 6 linhas do espectro é 3:2:1:2:3.



(a)

Efeito de um campo magnético sobre o núcleo de  $^{57}\text{Fe}$



Espectro Mössbauer resultante

Figura I.7



d) As espécies  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  mineralogicamente muito importantes tem valores característicos de deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar. Esses valores variam dependendo do tipo de ligante, do número de coordenação e da simetria do sítio (Fig. 1.8).

A determinação de estados de oxidação e a relação entre eles é fundamental para explicar alterações por intemperismo, processos biogeoquímicos, fenômenos como cor, pleocroísmo, etc.

A determinação de estados de oxidação, não é um problema trivial, pois técnicas padronizadas tais como a cristalografia de raios-X e outras não podem distinguir entre  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ ; análises químicas algumas vezes dão valores que não podem ser avaliados para esses dois ions, especialmente quando o mineral é de difícil dissolução ou quando há outros ions de metais de transição presentes que são facilmente oxidados ou reduzidos.

As relações  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  tem sido empregadas como indicadores da temperatura de formação de minerais, havendo ainda a possibilidade dessas relações serem utilizadas como indicação da pressão de formação.

A utilização dos picos característicos de  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  no estudo de processos de estado sólido está entre as mais importantes aplicações do efeito Mössbauer em geoquímica, sendo o método ideal para explicação desses processos devido à sua natureza não destrutiva.

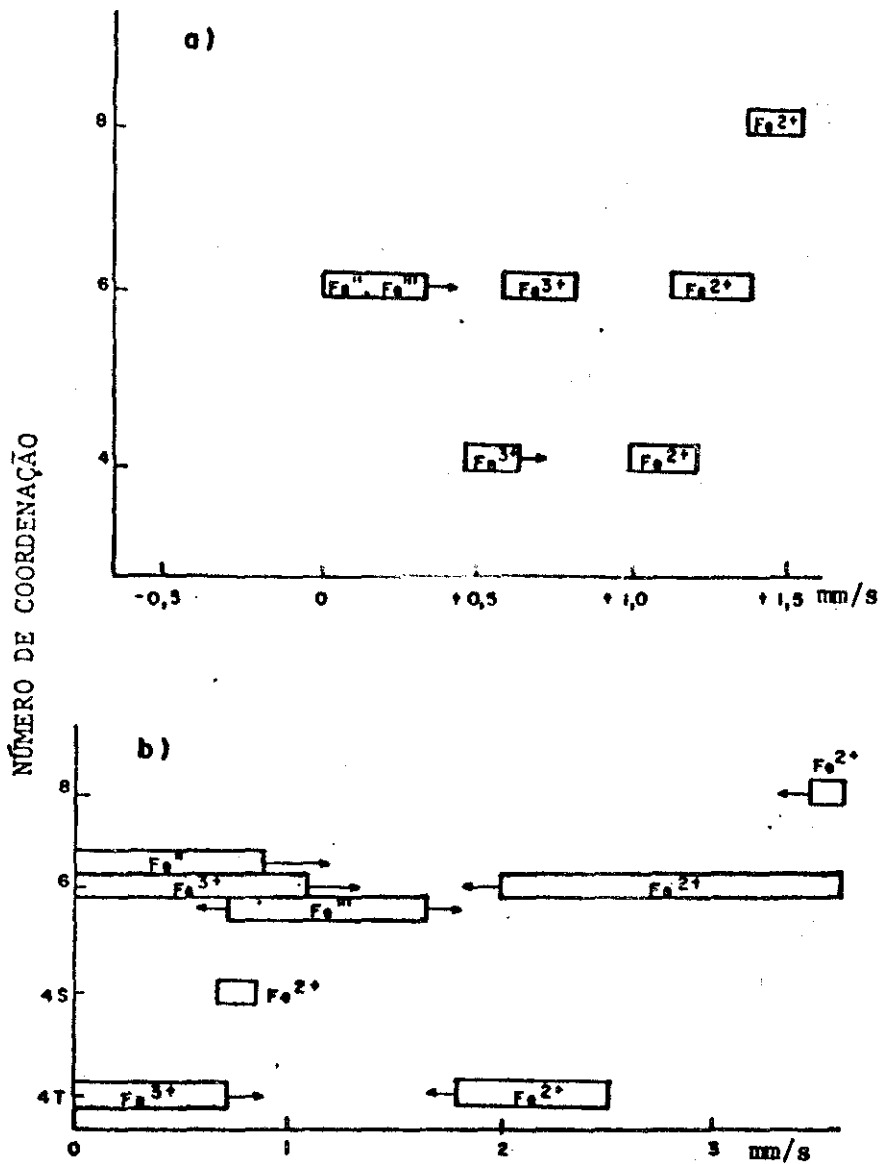


FIG. 1.8

Número de coordenação contra deslocamento isomérico (a) e desdobramento quadrupolar (b), em minerais e compostos de ferro, para configurações de spin alto e spin baixo. A seta indica que apenas alguns valores foram encontrados fora da faixa indicada.

NOTA: os valores de  $\delta$  nesta figura são dados em relação ao ferro em matriz de aço inoxidável.

## CAPÍTULO II

### PARTE EXPERIMENTAL

Nosso trabalho baseia-se na espectroscopia Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$ , que é populado após uma captura eletrônica no  $^{57}\text{Co}$  (Fig.II.1).

O gama Mössbauer é o do nível  $E_0 = 14.4 \text{ KeV}$  da cascata do  $^{57}\text{Fe}$ . O isótopo do  $^{57}\text{Fe}$  apresenta características físicas que favorecem a espectroscopia Mössbauer:<sup>(10)</sup>

- a) O tempo de vida do nível  $14.4 \text{ KeV}$  é de  $9.9 \times 10^{-8} \text{ s}$ ; a largura natural ( $\Gamma$ ) desta linha é de  $0,192 \text{ mm/s}$  ( $4.7 \times 10^{-8} \text{ eV}$ ). A resolução para esta espectroscopia é de  $\Gamma/E_0 = 10^{-13}$ .
- b) A baixa energia de transição do  $^{57}\text{Fe}$  favorece a emissão ou absorção sem recuo, de uma ponderável fração de raios  $\gamma$ . A baixa abundância natural do isótopo (2.19%) é compensada pela grande seção de choque para absorção ressonante do nível de  $14.4 \text{ KeV}$  que é da ordem de  $2.57 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ .

#### 1) Espectrômetro Mössbauer

A geometria usada é a de transmissão e os espectros são obtidos medindo-se a intensidade dos raios-gama Mössbauer através de um absorvedor fino, que contenha o isótopo Mössbauer no estado fundamental.

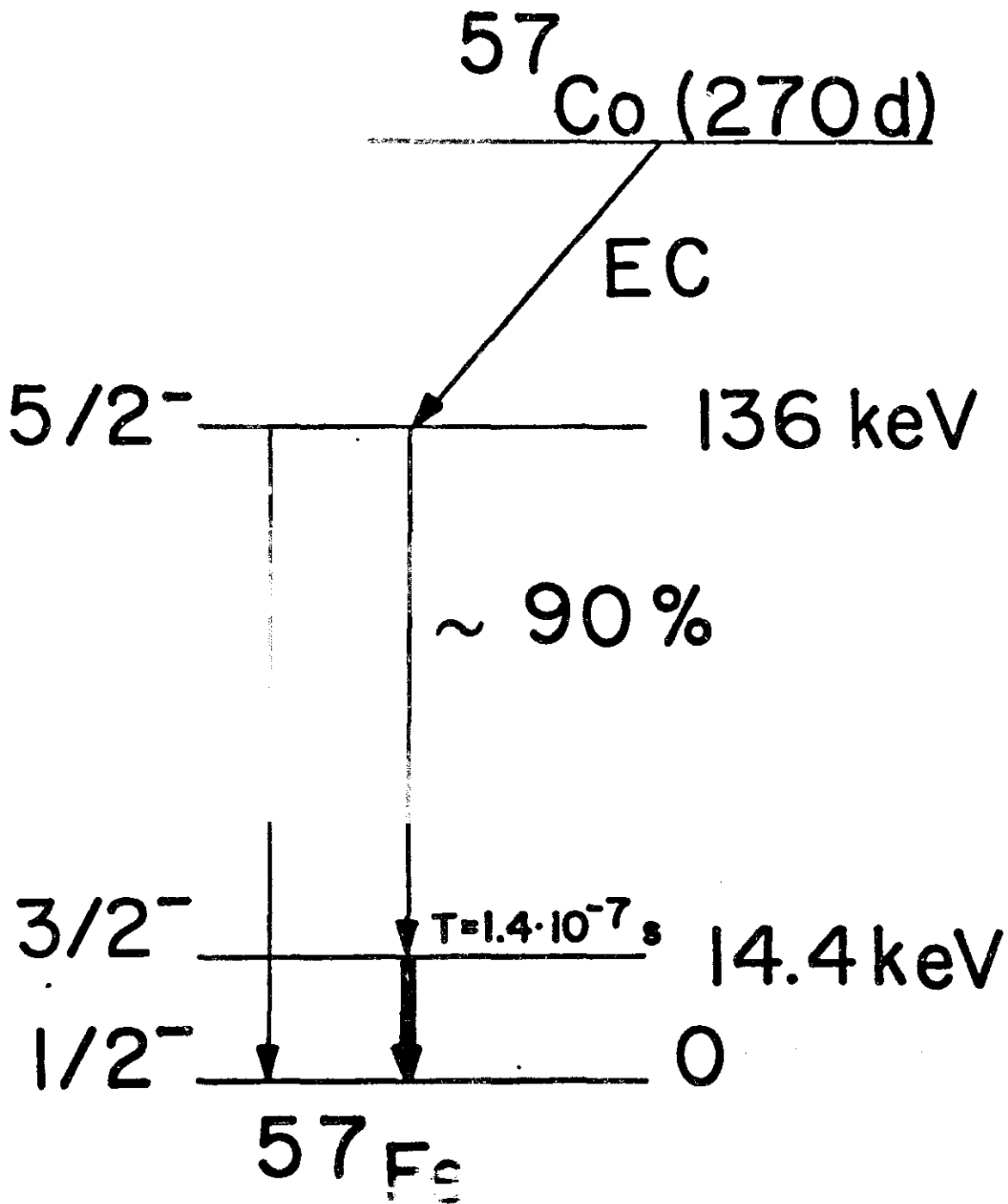
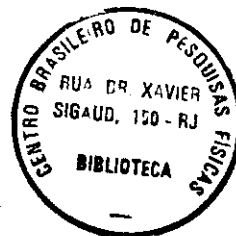


Fig. II.1  
 Esquema de decaimento do  $^{57}\text{Co}$



A velocidade relativa entre o absorvedor e a fonte radioativa permite-nos criar e destruir as condições de ressonância, causadas pela modulação Doppler da energia dos raios-gama emitidos pela fonte, que é dada pela equação:

$$E_v = E_0 (1 - V/c)$$

onde  $E_0$  é a energia de transição, que é a diferença de energia entre os estados nucleares fundamental e excitado;  $c$  é a velocidade da luz;  $V$  é a velocidade relativa entre o absorvedor e a fonte radioativa;  $E_v$  é a energia de emissão, que é a energia modulada da radiação gama.

Dois tipos de espectrômetros foram utilizados na realização desse trabalho

1º) Consta de um transdutor ELSCINT que se move com aceleração constante onde o gerador de função comanda tanto o movimento da fonte como a varredura dos canais.

Os impulsos eletrônicos relativos à radiação de 14.4 KeV são acumulados em um multicanal RIDL Nuclear Chicago de 400 canais operando em regime de multi scaler.

O diagrama de bloco do sistema é dado na Fig.II.2.

O detetor da radiação é um contador proporcional, com uma mistura gasosa de 10% de Kriptônio em  $CO_2$ , sob pressão.

A fonte radioativa usada para obter o isótopo de

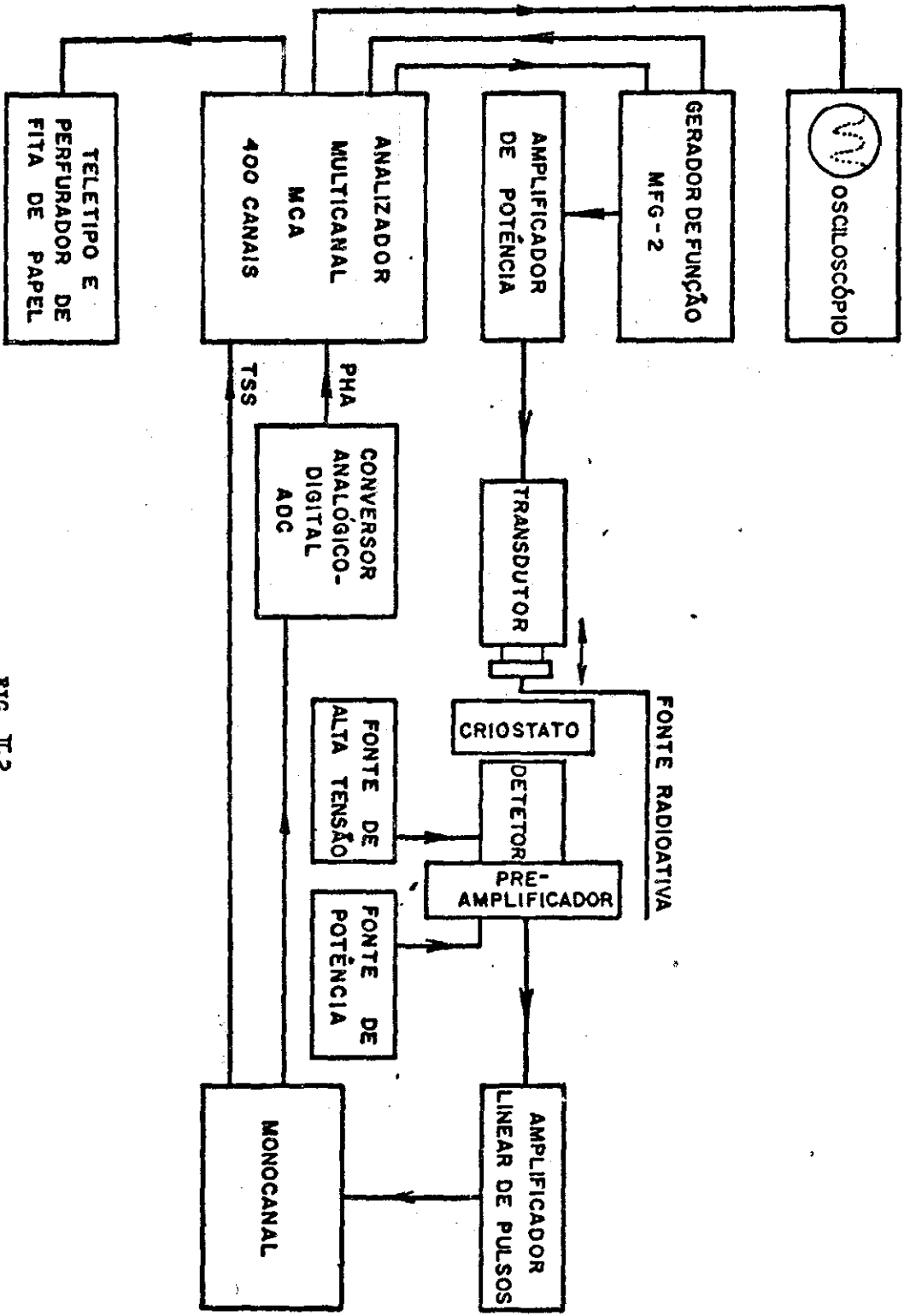


FIG. II 2

$^{57}\text{Fe}$  é  $^{57}\text{Co}$  difundido numa matriz de Pd.

A atividade da fonte é de 13mc. Este aparelho foi usado para as medidas feitas no criostato de irradiação, em temperatura de nitrogênio líquido.

29) Usa-se um transdutor que foi construído nos laboratórios da Universidade Técnica de Munique.

Este transdutor é excitado por uma forma de onda senoidal. Um gerador de pulso de alta frequência comanda independentemente o avanço de canais. Os dados são coletados num multicanal Hewlett Packard de 1024 canais operando em regime de multi scaler. Essa aparelhagem foi usada na maioria das medidas em temperatura ambiente e temperatura de Hélio líquido.

O detetor é uma foto multiplicadora dotada de um cristal cintilador de NaI (Te) de 0,4mm de espessura. A fonte é de  $^{57}\text{Co}$  difundido em uma matriz de Cu, com atividade de 23mC. A calibração é feita a partir de espectros de ressonância Mössbauer de amostras padronizadas, cujas interações hiperfinas são bem conhecidas.

Utiliza-se normalmente: aço inox, nitroprussiato de sódio, Fe metálico e outros.

Nossas calibrações foram feitas usando um absorvedor de Fe natural. A largura de linha à meia altura com este absorvedor é de 0,28 mm/s.

## 2) Criostatos - Sistemas de Baixas Temperaturas

Dois tipos de criostatos foram usados: um para medidas à temperatura de nitrogênio líquido e outra para medidas à temperatura de Hélio líquido.

### A) Criostato de Nitrogênio Líquido

Permite realizar medidas e irradiações à temperatura de Nitrogênio líquido ( $77^{\circ}\text{K}$ ). É um criostato especial (Fig. II.3) construído pela Sulfrin e projetado pela Dr. R.P.A. Muniz. Esse criostato tem como características principais:

- a - carvão ativado na câmara de vácuo, o que dispensa bombeamento durante as medidas e irradiações;
- b - dois pares de janelas que podem ser alinhadas alternadamente com a amostra sem prejudicar o vácuo; um par com janelas de "mylar" para obtenção dos espectros Mössbauer e o outro com janelas de alumínio, usada para irradiação com feixe de elétrons de 2 MeV;
- c - existência de um segundo reservatório (R2) de Nitrogênio líquido, próximo ao suporte da amostra. Pode-se controlar a entrada de Nitrogênio líquido limitando-se o fluxo de Nitrogênio gasoso que deixa este segundo reservatório;
- d - uma resistência para aquecimento, próxima ao suporte da amostra;
- e - sendo pequena a capacidade para Nitrogênio líquido (2 litros), para medidas noturnas foi necessário a elaboração de um siste-



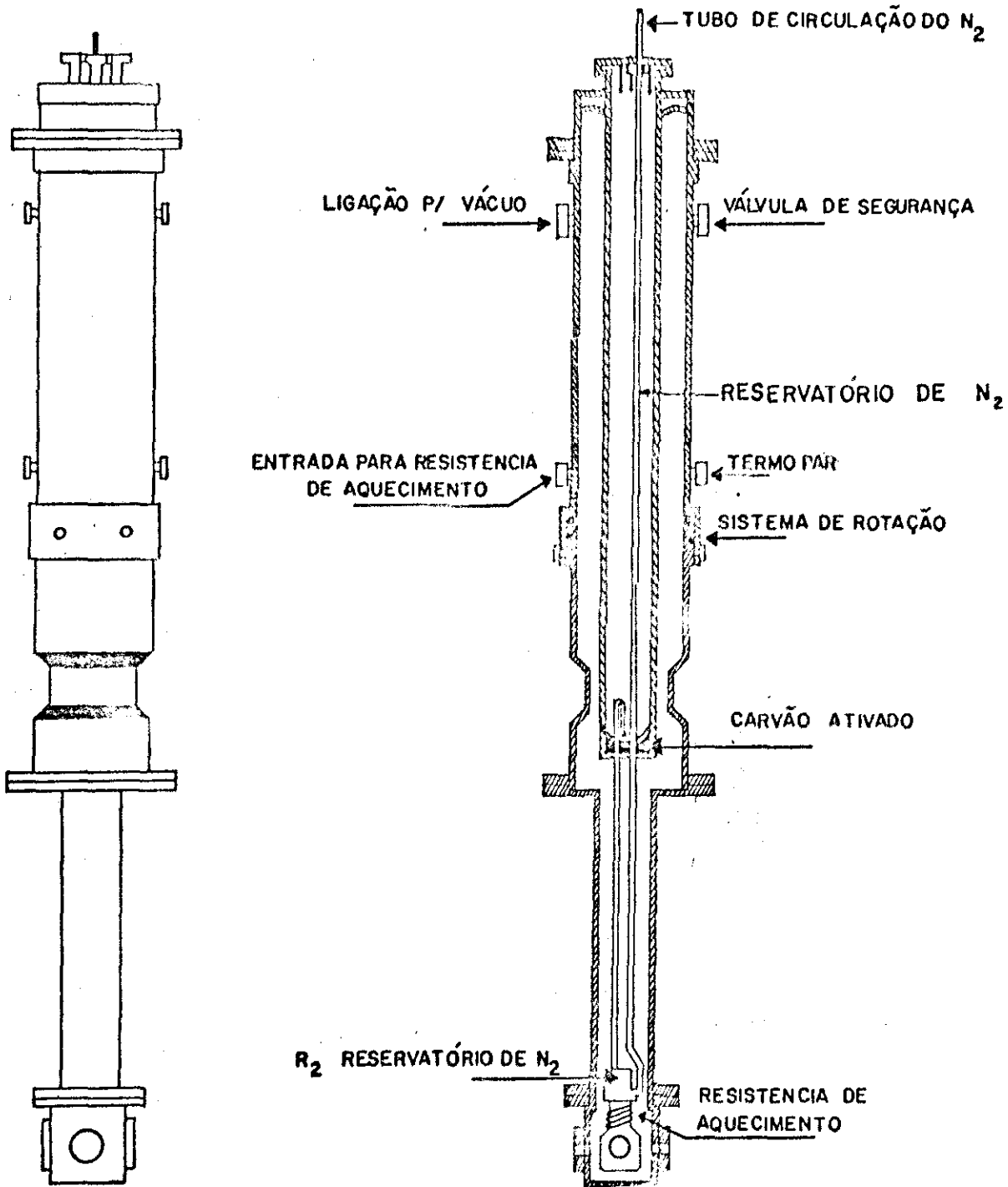


Figura II.3

Criostato de Nitrogênio líquido.

tema automático de transferência que permitisse medidas longas. Este sistema foi realizado pelo laboratório de baixas temperaturas.

f - um termo-par (cobre-constantan) para controle de temperatura da amostra.

Em condições normais de vácuo ( $10^{-6}$  mm-Hg) e circulação de Nitrogênio, a temperatura da amostra é de aproximadamente  $80^{\circ}\text{K}$ . As amostras são colocadas dentro do criostato em cápsulas de cobre com vedação de fio de Índio metálico e com janelas de alumínio de 0,01mm de espessura.

O alumínio utilizado é espectroscopicamente puro, aumentando a condutividade térmica da amostra.

Estas janelas suportam o bombardeamento de elétrons e não absorvem muito a radiação de 14.4 KeV.

#### B) Criostato para Hélio Líquido

Este criostato permite efetuar medidas a temperatura de Hélio líquido. Neste caso, fonte e absorvedor ficam à temperatura de  $4.2^{\circ}\text{K}$ . Pode-se também conseguir medidas à temperatura de  $105^{\circ}$ - $110^{\circ}\text{K}$ . Utilizando este criostato apenas com Nitrogênio na câmara externa, sem Hélio na interna. O criostato utilizado foi construído pela Sulfian Cryogenics. Para realizar as medidas, adaptou-se ao transdutor senoidal um longo tubo metálico que contém no seu interior uma haste fina que propaga o movimento oscilatório.

A fonte e o absorvedor estão colocados na extremidade do

tubo metálico, que por sua vez é mergulhado diretamente no reservatório de Hélio. O tubo deve ser previamente resfriado a fim de reduzir a evaporação de Hélio.

A câmara externa deve ser alimentada constantemente com nitrogênio líquido. O tanque de Hélio tem uma capacidade de 4 litros e em condições normais de vácuo ( $10^{-8}$  mm-Hg) e alimentação de Nitrogênio líquido, pode-se manter Hélio líquido por 40 horas.

Através de um fluxímetro para gás e pela perda de vácuo do sistema, pode-se perceber a evaporação total de Hélio, que é recolhido num sistema fechado de circulação, permitindo o seu reaproveitamento para novas liquefações.

### 3) Sistemas de Irradiações

Dois tipos de sistema foram empregados:

A) Sistema de irradiação no criostato de nitrogênio líquido, já descrito anteriormente, que permite irradiar e medir sem manipular a amostra. Giradas as janelas, alinhando a amostra com a janela de alumínio, o criostato é colocado na saída do acelerador linear e um suporte colocado atrás para medir o fluxo de elétrons que atravessam o conjunto.

O controle de temperatura da amostra durante a irradiação é feito através de um cabo coaxial, instalado permitindo a conexão do termo-par (cobre-constantan) a um milivoltímetro de saída luminosa colocado no painel do acelerador.

Isto permitiu um controle da variação de temperatura durante a irradiação possibilitando também conhecer as condições de

vácuo do criostato e da circulação de nitrogênio pelo segundo reservatório (R2). Em geral, com 5 minutos de irradiação estabelecia-se um equilíbrio de troca de calor.

A variação de temperatura vai depender da dose de irradiação. Em condições normais de vácuo ( $10^{-6}$  mm-Hg) e circulação do refrigerante ( $N_2$  líquido), encontramos durante a irradiação um valor máximo de temperatura de aproximadamente  $130^{\circ}K$  para uma dose de  $15\mu A$  e aproximadamente  $150^{\circ}K$  para  $30\mu A$ .

Torna-se necessário após cada irradiação, a recuperação do vácuo no criostato, pois o bombardeamento de elétrons, aquece as paredes do criostato aumentando a taxa de desgasamento e a saturação do carvão ativo. Este sistema nos permitiu irradiar e medir em temperatura de nitrogênio líquido.

A sistemática seguida para este criostato foi:

- medida a temperatura de nitrogênio líquido (TNL);
  - irradiação;
  - recuperação do vácuo;
  - medida a TNL;
  - nova irradiação,
- e assim sucessivamente.

#### B) Sistema de Irradiação no Dedo-Frio

O dedo-frio consiste de uma barra de cobre espessa, mergulhada em um recipiente contendo nitrogênio líquido. A parte superior da barra tem uma rosca onde a cápsula contendo a amostra

é atarrachada. Esta deve ser envolvida em folha de papel de alumínio para evitar a interferência da água que se deposita por condensação na superfície da cápsula.

Ao lado da amostra, adapta-se um termo-par (cobre-constantan) para controle de temperatura. A temperatura da amostra no dedo-frio, antes da irradiação é de aproximadamente  $120^{\circ}\text{K}$ . Durante a irradiação a temperatura varia dependendo da dose de irradiação. Para  $15\mu\text{A}$  a temperatura atinge um valor máximo de  $220^{\circ}\text{K}$ , para uma dose de  $30\mu\text{A}$ , a temperatura máxima obtida é em torno de  $320^{\circ}\text{K}$ . Sendo muito pequena a capacidade do recipiente de nitrogênio, torna-se necessário o reabastecimento a cada meia hora, para irradiações longas.

A sistemática seguida nesse caso é:

- medida a temperatura ambiente (TA);
  - irradiação;
  - medida a TA;
  - nova irradiação,
- e assim sucessivamente.

As medidas das amostras irradiadas no dedo-frio, feitas a TNL foram feitas no criostato de Hélio trocando este por nitrogênio na câmara interna.

#### 4) Características de Acelerador Linear de Elétrons

- Energia máxima para corrente do pico de  $20\mu\text{A}$  2 MeV
- Duração do pulso da corrente -  $2,5\mu\text{seg}$

- Taxa de repetição - 180pps
- Corrente máxima acelerada (valor médio) -  $25\mu\text{A}$
- Diâmetro do feixe acelerado - 10mm

A medida da corrente é feita através de um anteparo de alumínio espesso, colocado atrás do criostato. O sistema de refrigeração do acelerador limita o tempo de duração de cada irradiação, a no máximo uma hora.

#### 5) Sistemas de Aquecimento

As amostras foram aquecidas a várias temperaturas, visando comparar efeitos de irradiação com efeitos de temperatura.

A) O aquecimento no intervalo de  $298^{\circ}\text{K}$  a  $573^{\circ}\text{K}$  foi feito num criostato RICOR MF-2A, que opera na faixa de temperatura de  $80^{\circ}\text{K}$  -  $500^{\circ}\text{K}$ , ligado com uma bomba de vácuo primária.

O interior do criostato é constituído por um cilindro de cerâmica, percorrido longitudinalmente pelo aquecedor (resistência de  $5.5\Omega$  e corrente máxima 2A). O cilindro de cerâmica é coberto por vários cilindros de latão, fechados por anéis, cobertos com folhas de alumínio espectroscopicamente puros. O aquecimento é feito a vácuo. Espera-se a amostra atingir a temperatura desejada, e esta uma vez estabilizada inicia-se a medida.

B) Para as amostras aquecidas a temperaturas mais elevadas foi utilizado um forno Lindberg Hevy Duty que trabalha numa faixa de temperatura de  $0^{\circ}\text{C}$  -  $1200^{\circ}\text{C}$ .

As amostras foram aquecidas a  $800^{\circ}\text{C}$  e vácuo de aproximadamente  $10^{-5}$  torr. Após o aquecimento foram medidas em temperatura ambiente.

## 6) Hidrogenação

A hidrogenação foi feita num forno circular aberto, dotado de um tubo de quartzo, onde é colocada a amostra e por onde flui constantemente argônio purificado. Esta purificação é feita através de uma coluna purificadora de gases que retira as impurezas de  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , e  $\text{CO}_2$ .

O sistema é lavado com argônio durante 40 minutos, antes de se iniciar o aquecimento e a passagem de hidrogênio purificado.

A hidrogenação de nossas amostras teve a duração de  $\pm$  20 horas a uma temperatura de  $400^{\circ}\text{C}$ .

## 7) Processamento dos Dados

### A - Ajuste dos Espectros

Para o ajuste dos espectros Mössbauer foi usado um computador IBM 370/145 do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas. Em pregou-se um programa de ajuste feito por G.K. Shenoy. Este programa consiste em:

- a) Processar os dados experimentais: linearizando a velocidade senoidal e a superposição ("folding") das duas imagens do espectro.

- b) Simular o espectro por composição de Lorentzianas, a partir dos parâmetros de entrada, tais como largura de linhas, intensidades e posições.
- c) Ajustar por mínimos quadrados, buscando uma interação entre o espectro simulado e o experimental, até conseguir uma otimização.
- d) Imprimir os valores dos parâmetros ajustados e seus erros. Imprimir os gráficos dos espectros experimentais e ajustados.

A função  $\chi^2$  é usada com critério de ajuste, para espectros de alta estatística, quando  $\chi^2 \approx 1$  temos um bom ajuste. Para espectros de baixa estatística, este critério não pode ser aplicado<sup>(8)</sup>. Define-se:

$$\chi^2 = 1/N-n \sum_{\ell=1}^N \left( Y_c(\ell) - Y_d(\ell) / \sqrt{Y_d(\ell)} \right)^2$$

onde: N é o número de pontos (canais), n é o número de parâmetros a serem ajustados,  $Y_d(\ell)$  e  $Y_c(\ell)$  são os pontos de espectros experimental e ajustado, em cada canal.

O ajuste dos espectros se faz impondo inicialmente vínculos nos parâmetros de entrada e em seguida o espectro é ajustado variando independentemente todos os parâmetros.

Nos espectros onde temos somente os dois dubletes de  $Fe^{2+}$  consegue-se um bom ajuste sem impôr vínculos. O ajuste dos espectros com  $Fe^{3+}$  presente não foi possível com os parâmetros variando independentemente, mesmo considerando-se três dubletes. O ajuste desses espectros torna-se difícil devido às grandes larguras de linhas, característico de todos os tipos de minerais. A largu-



ra de linha  $\bar{\epsilon}$  geralmente superior a 0,30 mm/s, podendo esse alargamento ser causado pela superposição de uma ou mais Lorentzianas não coincidentes. No caso das amostras não irradiadas foi possível ajustar os espectros sem impor vínculos, o mesmo não acontecendo com os espectros das amostras irradiadas, onde o alargamento das linhas, devido a efeitos de irradiação  $\bar{\epsilon}$  muito grande.

### B - Cálculo das Áreas

A razão das áreas que correspondem às linhas de absorção das espécies de ferro presentes no espectro  $\bar{\epsilon}$ :

$$\frac{A_2(T)}{A_3(T)} = \frac{N_2 f_2(T)}{N_3 f_3(T)} \quad (18)$$

onde:

$A_2(A_3)$   $\bar{\epsilon}$  a área correspondente às linhas de absorção atribuída à espécie de  $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})$ .

$N_2(N_3)$  e  $f_2(f_3)$  são respectivamente, o número e a fração de átomos Mössbauer da espécie  $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})$ .

A fórmula (18) rigorosamente  $\bar{\epsilon}$  é válida para absorventes com espessura tendendo a zero e para espectros com linhas não superpostas. Nos espectros dos silicatos essa condição  $\bar{\epsilon}$  violada, tendo-se no entanto evidências<sup>(9)</sup> de que os erros assim introduzidos são pequenos.

A fração  $f_2/f_3$   $\bar{\epsilon}$  uma constante, podendo-se por uma aproximação considerá-la igual à unidade. Portanto, a fração da espécie ( $X_{L_i}$ ) será dada por:

$$X_{L_i} = \frac{A_{L_i}}{A_T} \quad (19)$$

onde  $A_T$  é a área total de absorção, e  $A_{L_i}$  é a área correspondente à linha de absorção  $L_i$ , obtida pelo processo de ajuste das curvas experimentais.

#### 8) Características das Amostras

As amostras utilizadas foram retiradas de um bloco de turmalina e pulverizadas com o auxílio de um gral de ágata.

A maioria das medidas foram feitas com o material sob forma policristalina. Em geral usou-se 100 a 200 mg de material em cada amostra. Com o auxílio da Radiocristais do Brasil foi-nos possível cortar algumas lâminas do cristal em várias direções possibilitando medidas e irradiações no monocrystal.

Uma vez verificado que os efeitos de temperatura e irradiação eram os mesmos em ambas as formas (policristalina e monocristalina) optamos pela utilização do pó onde eliminamos o problema da correlação angular. Na amostra policristalina a correlação entre a radiação gama e os eixos do gradiente de campo perde importância pois todas as orientações são igualmente prováveis. As amostras de staurolita foram obtidas de um monocrystal que foi pulverizado e utilizado sob essa forma.

### CAPÍTULO III

#### PROPRIEDADES GERAIS DOS MINERAIS INVESTIGADOS

##### 1 - Considerações sobre a Turmalina

A Turmalina é caracteristicamente um mineral de granitos, granitos pegmatitos e veios pneumatolíticos<sup>(11)</sup>; ocorrendo também em algumas rochas metamórficas e em sedimentos de detritos minerais. É um silicato de Boro e Alumínio que forma uma série de composição complexa, cuja fórmula geral  $Na R_3 Al_6 B_3 Si_6 O_{27}(OH, F)_4$ , obtida através de determinações estruturais, pode ser considerada razoavelmente correta<sup>(12)</sup>.

As principais variedades desse mineral são: as turmalinas magnesianas ou Dravitas, as turmalinas de Ferro conhecidas como Schorl e as turmalinas alcalinas ou elbaitas, que são usualmente ricas em Lítio. Há uma série contínua entre Dravita e Schorl e entre Schorl e Elbaita, mas parece haver uma descontinuidade entre Elbaita e Dravita.

##### a) Estrutura

As dimensões da cela unitária da turmalina foram determinadas por Kulaszewski (1921) e Machatschki e, posteriormente, confirmada por Buerger e Parrish (1937) que também estabeleceram o gru

po espacial como sendo romboédrico  $R3m$  mais do que hexagonal. Suas dimensões de cela variam de:  $a \longrightarrow 15.84 \text{ \AA} - 16.03 \text{ \AA}$  e  $c \longrightarrow 7.10 \text{ \AA} \text{ a } 7.25 \text{ \AA}$ .

Sua estrutura é complexa, mas podemos admitir primariamente apenas dois sítios octaédricos, isto é, um sítio "b" que contém Mg, Fe e Mn e um sítio "c" que contém Al.

Como mostra a Figura III.1, os ions de Mg, Fe, Mn se encontram em planos trigonais perpendiculares ao eixo "c" e cada um desses ions está rodeado de perto por octaedros regulares de 4 ions de oxigênio e dois grupos de hidroxila<sup>(13)</sup>.

Na estrutura típica da turmalina, a posição ocupada pelo cation variável, cuja natureza química é usada para designar a variedade mineral, ocupa a posição de Wyckoff 9(b) de simetria pontual  $\bar{m}$  e grupo espacial  $R3m$ , onde a cela unitária se refere a uma rede R-centrada hexagonal<sup>(14)</sup>.

Três estruturas mais ou menos relacionadas foram propostas para a turmalina por Hamburger e Buerger (1948), Belov e Belova (1949-1950) e Ito e Sadanaga (1951). A verdadeira estrutura da turmalina é pois duvidosa, havendo mesmo quem sugira, que a turmalina é polimórfica (Donnay, Wyart e Sabatier, 1959), algumas tendo a estrutura da escola de Buerger, outras a estrutura da escola de Ito<sup>(15)</sup>.

A principal diferença entre a estrutura proposta por Donnay e Buerger e a de Ito e Sadanaga (1951) está na configuração do grupo  $Si_6O_{18}$ .

A estrutura descrita por Belov e Belova (1950) é seme -

lhante em linhas gerais a de Donnay e Buerger, com algumas diferen<sub>ç</sub>as nas posições exatas dos átomos.

Epprecht (1953) também discutiu a estrutura da turmalina e concluiu que a Elbaita pode ter a estrutura proposta por Ito enquanto a Dravita possui a estrutura proposta por Donnay e Buerger, podendo o tipo Schorl ter uma estrutura intermediária.

Um trabalho realizado por M.J. Buerger, Charles Brunham e Donald R. Peacor<sup>(16)</sup>, procura esclarecer dúvidas sobre as várias estruturas propostas; com este propósito, novos dados de intensidade foram obtidos de um cristal (De Kalb, NY) que foi crescido cuidadosamente, permitindo uma simples e acurada correção para a absorção. Com base nos dados obtidos é proposta a estrutura mostrada na Fig. III.3.

#### b) Propriedades Químicas

A química da turmalina é complexa e sua fórmula básica é muito incerta. Várias fórmulas gerais foram propostas, e determinações estruturais, entretanto, tornam razoavelmente certo que a fórmula geral pode ser  $\text{Na R}_9 \text{B}_3 \text{Si}_6 (\text{O}, \text{OH})_{30}$  (Belov e Belova - 1950) ou mais provavelmente  $\text{Na R}_3 \text{Al}_6 \text{B}_3 \text{Si}_6 \text{O}_{27} (\text{OH})_4$  (Donnay e Buerger - 1950) (Ito e Sadanaga - 1951).

Nessa última fórmula, Na pode ser parcialmente substituído por K ou Ca se condições de valência forem satisfeitas. Não há substituição de Al por Si em turmalinas. Na posição da hidroxila parte de (OH) é frequentemente substituído por F, particularmente na série Elbaita.

A turmalina perde água a temperaturas que variam de 145° a 770°C, dependendo da composição particular do mineral. Perde Boro a temperaturas em torno de 1000° a 1100°C. Funde em torno de 1100°C.

### c) Propriedades Óticas e Físicas

Foi demonstrado por Kunitz (1929) que existe uma relação direta entre a composição química e as propriedades físicas e óticas de turmalinas. Há um aumento regular na gravidade específica e no índice de refração com o aumento de Ferro. A birefringência também cresce com o aumento no conteúdo de Ferro.

Para os membros do grupo da turmalina pobres em Ferro, essas propriedades entretanto não nos permitem distinguir as turmalinas de Litio das de Magnésio, ainda que a primeira tenda a ter uma birefringência menor que a última.

A entrada de cálcio em quantidades apreciáveis, tem o efeito de aumentar o índice de refração e a gravidade específica, diminuindo ligeiramente a birefringência. O efeito do Cromo, parece ser na mesma direção do Fe e Mn.

A turmalina tem dureza 7 na escala de Mohs e apresenta um marcado pleocroísmo, devido a uma forte banda pleocrônica (Fig. III.2) a  $\sim 14.000 \text{ cm}^{-1}$ , atribuída a um salto eletrônico entre os íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . Esta banda de absorção como em outros silicatos é devida primariamente a um processo fotoquímico oxidação-redução no qual a transferência de elétrons é induzida de íons  $\text{Fe}^{2+}$  em sítios (Fe, Mg) a íons  $\text{Fe}^{3+}$  localizados em sítios adjacentes de Al e/ou

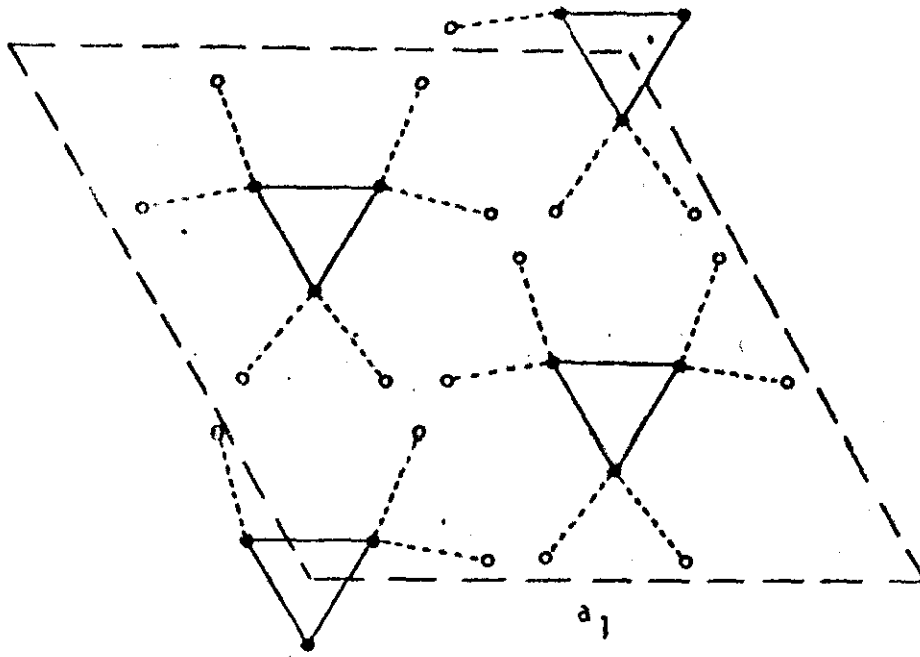


Fig. III.1 - Projeção (001) de ions (Mg, Fe, Mn) em sítios b (círculos pretos) e ions Al (círculos brancos) em sítios c na Turmalina.

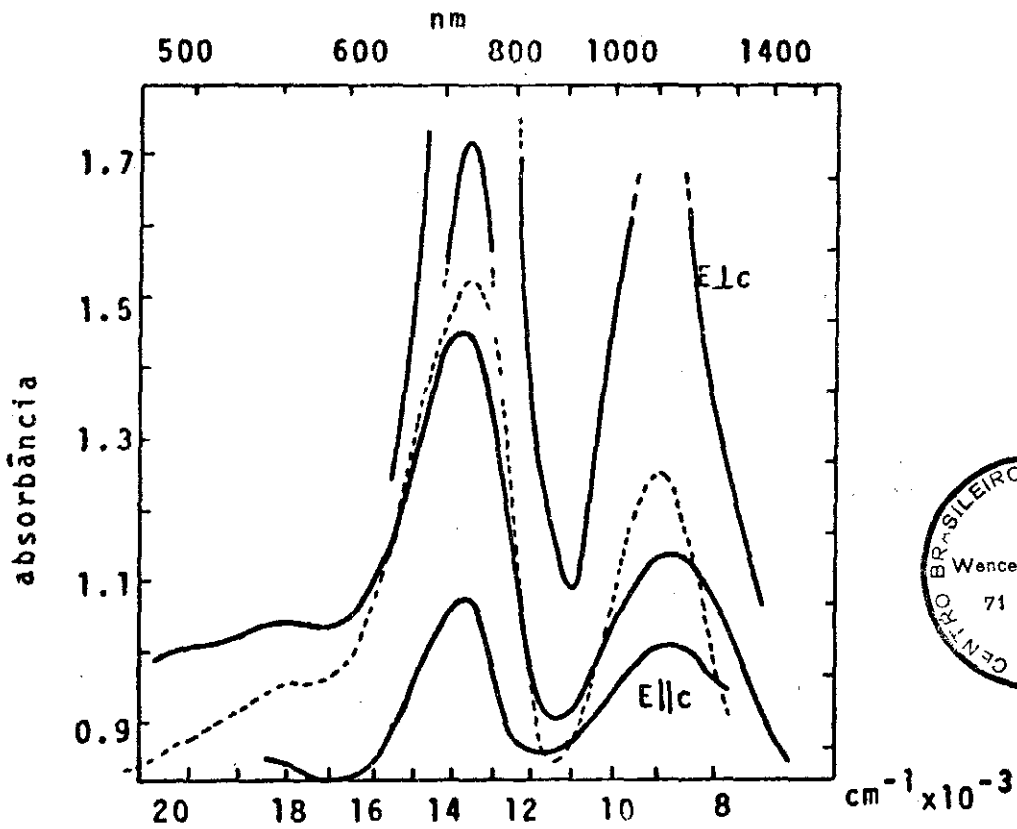
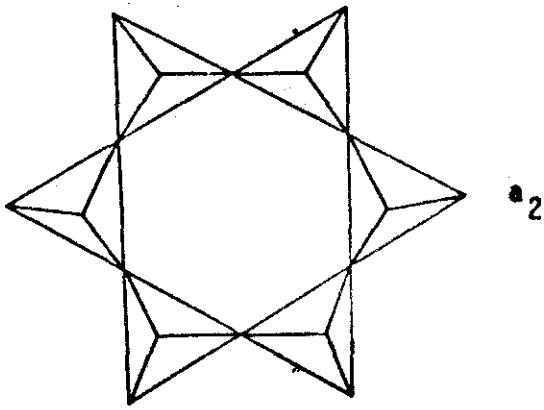
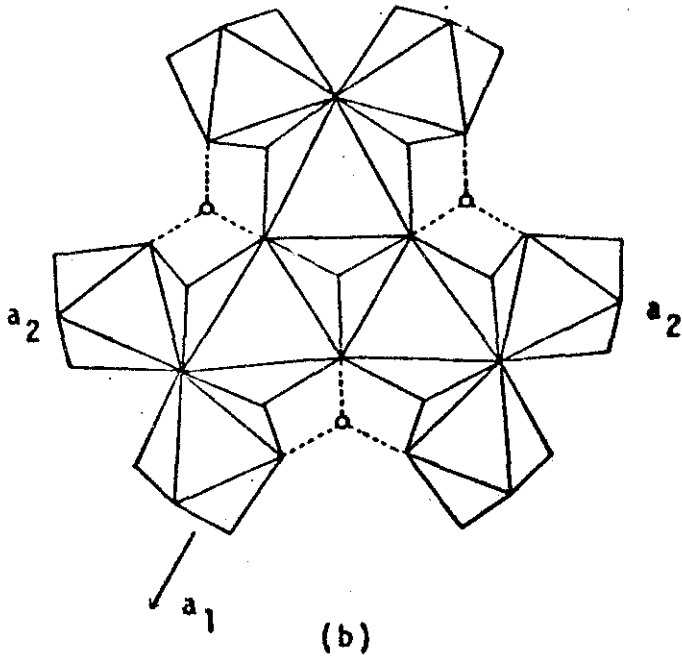


Fig. III.2 - Espectro de absorção de Turmalina

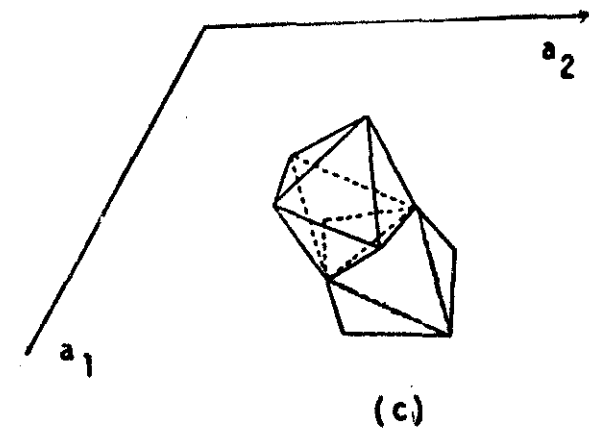


a) A camada mais baixa da estrutura é formada por 1 anel de 6 tetraedros de Si um tanto regulares.

$a_1$  (a)



b) A camada superior da estrutura é formada principalmente de octaedros. Os 3 octaedros maiores centrais contêm Mg. Os 6 menores octaedros periféricos contêm Al. Os pequenos círculos são átomos de B ligados ao longo de linhas quebradas aos cantos dos octaedros. O octaedro mais baixo, à direita, é atravessado por um eixo helicoidal  $3_1$  para correlacionar com a figura c.



c) A maneira pela qual as várias camadas octaedrais da estrutura se unem. O octaedro específico mencionado na legenda da Fig. b é visto aqui, compartilhando um lado com seu equivalente helicoidal  $3_1$  abaixo dele. Outros aspectos da estrutura são omitidos para focalizar a atenção sobre a natureza dos octaedros.

Figura III.3



(Fe, Mg). Este processo ocorre através de um "overlapp" de orbitais d dos íons  $T_{2g} Fe^{2+} \longleftrightarrow Fe^{3+}$ .

Espectros de absorção ótica de várias turmalinas foram feitos procurando determinar a origem e mudanças de cor<sup>(13,17)</sup>. Essas mudanças são geralmente devidas às transições eletrônicas e às quantidades de  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , e  $Mn^{2+}$  presentes no cristal.

#### d) Cor

A cor das turmalinas é extremamente variável, mas em geral pode ser relacionada com a composição. As de Ferro (Schorl) são pretas ou esverdeadas, enquanto as Elbaitas tendem ao azul, verde ou vermelho, e as Dravitas variam de marrom escuro a amarelo ou incolor.

Nas séries Dravita-Schorl a diminuição de cor com o decréscimo do Fe é similar ao que apresentam algumas séries de minerais ferromagnesianos. Gradações de marrom para os membros de baixo teor em Fe a colorações quase completamente incolores para as turmalinas magnesianas puras.

## 2 - Considerações Sobre a Staurolita

A Staurolita é um mineral típico de regiões de sedimentos argilosos não completamente metamorfisados. Possui coloração marrom avermelhada a marrom escuro quase preto. É encontrada em schistos e gneisses. Frequentemente encontra-se associada com Gar-

net, Kianita e Turmalina. Ocorre comumente em cristais prismáticos cruciformes.

a) Estrutura

A estrutura da Stauroлита foi originalmente determinada por Narāy-Szabō (1929) como  $H_8 Fe_4 Al_{16} Si_8 O_{48}$  e redeterminada por Narāy-Szabō e Sasvāri<sup>(18)</sup> (1958) como  $H_2 Fe_4 Al_{18} Si_8 O_{48}$ , (Fig. III.4), pertencendo ao grupo espacial monoclinico.

A estrutura baseia-se numa rede cúbica compacta de ions de Oxigênio, na qual os cations ocupam posições octaedrais e tetraedrais. A estrutura contém tetraedros independentes de  $SiO_4$ , cadeias de octaedros de Al e tetraedros de  $FeO_4$  contendo lados comuns e extendendo-se ao longo do eixo c.

Na estrutura cristalina descrita por Narāy-Szabō e Sasvāri (1958), o Al está presente em 3 sítios de coordenação diferente e os ions de  $Fe^{2+}$  encontram-se em apenas um sítio. Os espectros Mössbauer indicam resultados contrários ao Raio-X, mostrando o  $Fe^{2+}$  em dois sítios de coordenação diferentes.

As coordenadas atômicas indicam que os poliedros de Al, Si, e Fe estão distorcidos da simetria octaedral. As distâncias calculadas para Fe-O nos tetraedros de  $FeO_4$  são  $1.96 \overset{O}{\text{Å}}$  e  $2.00 \overset{O}{\text{Å}}$ . Todos os octaedros que circundam Al são muito distorcidos. Os oxigênios coordenados a Al em cada octaedro consistem de grupos iônicos  $Si-O^-$ ,  $OH^-$  e  $O^{2-}$ , visto que quatro ions  $O^{2-}$  circundam  $Fe^{2+}$  em posições tetraedrais.

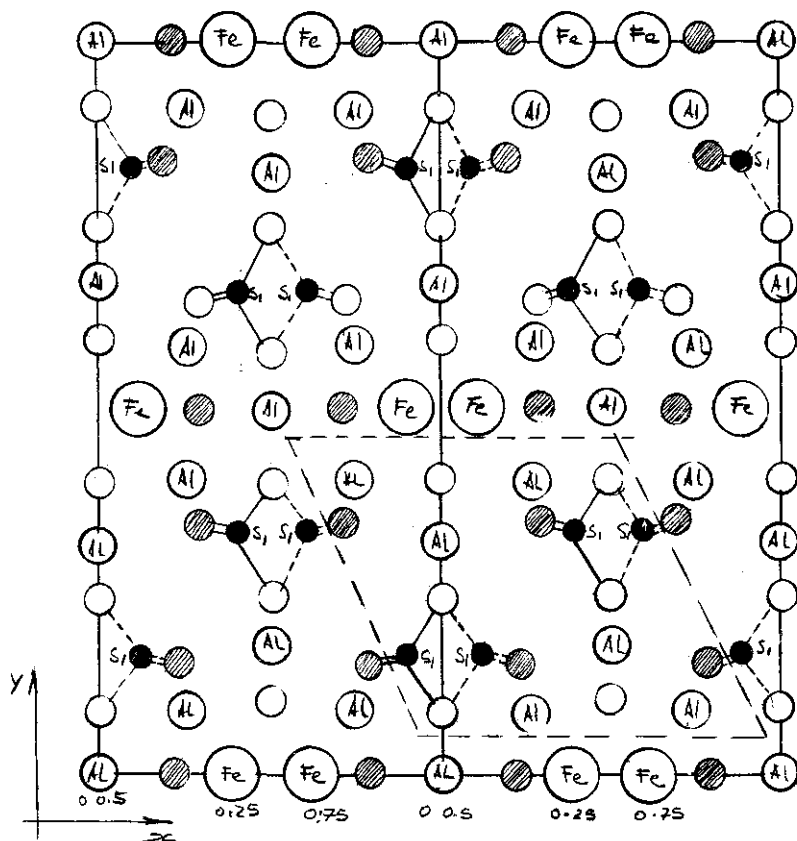


Figura III.4

Estrutura da Staurolita. Duas células unitárias projetadas em (001). A célula unitária da Kianita é representada pela linha pontilhada. (Narāy-Szabō e Sasvāri 1958).

b) Química

A composição das staurolitas comuns que contêm Ferro, varia relativamente muito pouco. Todas as staurolitas contêm Magnê - sio, mas não há variações significativas na substituição de  $Fe^{2+} \rightleftharpoons Mg$ . Ainda que a variação química da staurolita seja pequena, existem algumas dúvidas quanto ao conteúdo da cela unitária. Várias fórmulas foram sugeridas. Naráy-Szabó e Sasvárin com base em trabalhos estruturais recentes, dão como conteúdo da cela unitária  $H_2Fe_4 Al_{18} Si_8O_{48}$ , mas a composição de várias staurolitas analisadas não correspondem precisamente a essa fórmula. A staurolita não perde água estrutural facilmente, e é portanto improvável que os valores de  $H_2O^+$  determinados sejam altos. Conclui-se que mais de dois oxigênios na cela unitária estão associados com hidrogênio como ions hidroxila. Análises detalhadas de várias staurolitas mostraram que existe uma possível relação entre  $(Fe^{2+}, OH)$  e  $(Al, Fe^{3+})$ , altos valores de  $(Al, Fe^{3+})$  estando associados com baixos valores de  $(Fe^{2+}, OH)$ .

Foi sugerido por Yoder<sup>(19)</sup> (1957), a possibilidade de  $(Fe^{2+}, H^+)$  ser substituído por  $(Al, Fe^{3+})$ . Portanto, existe ainda, alguma incerteza quanto à fórmula da staurolita podendo-se considerar que a variação composicional pode ser expressa como :  $(OH)_2Fe_4^{2+}(O,OH)_2(Al,Fe^{3+})_{18}Si_8O_{44}$ .

A staurolita perde água em dois estágios, abaixo de  $240^{\circ}C$  e entre  $600^{\circ}$  e  $1025^{\circ}C$ . A oxidação de  $Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$  só começa quando o mineral é aquecido acima de  $600^{\circ}C$ .

c) Propriedades Físicas e Óticas

A staurolita pode ser usualmente distinguida de outros minerais que também apresentam coloração amarela em seções finas , por seu pleocroismo de incolor a amarelo ouro, refringência alta e moderada birefringência. Os índices de refração e a densidade variam linearmente com o conteúdo de  $Fe^{2+} + Fe^{3+}$  na cela unitária.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTAIS - APRESENTAÇÃO

- TURMALINA

1 - Espectros de Turmalina em Temperatura Ambiente

A) Turmalina de Coloração Preta

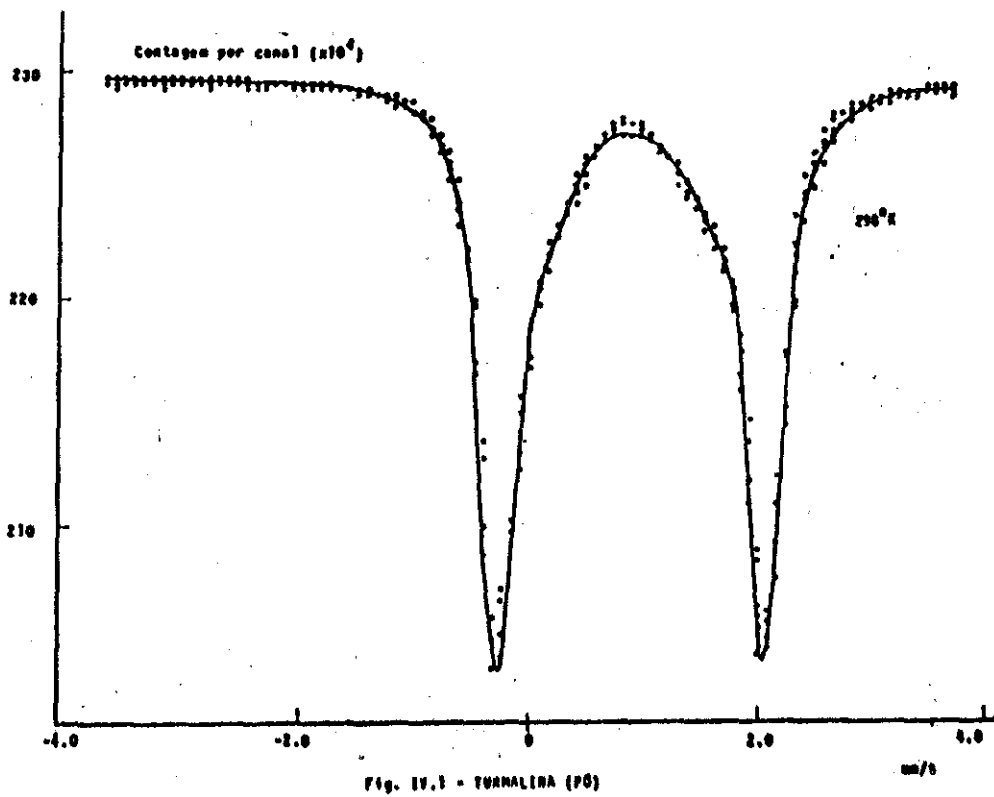
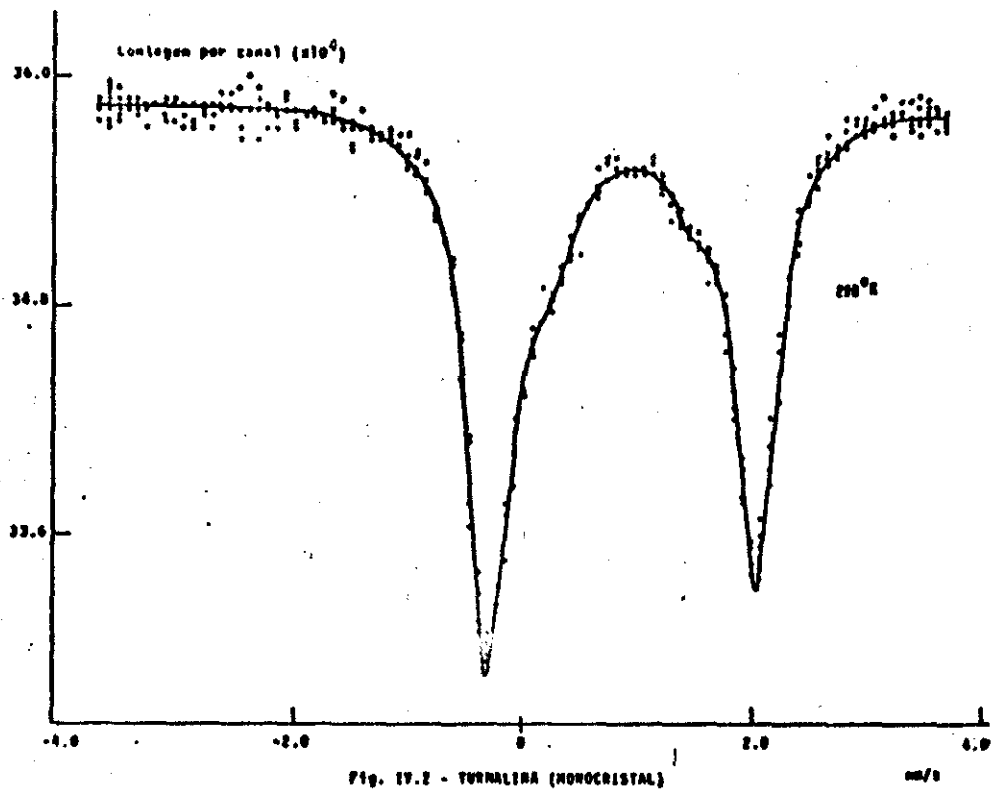
O espectro Mössbauer da turmalina de coloração preta, em temperatura ambiente, apresentou dois dubletes (Fig. IV.1), que diferem um do outro em seus parâmetros Mössbauer. Estes parâmetros foram obtidos pelo processamento de dados e são os seguintes:

$\delta_1$	$\Delta E_{Q_1}$	$\delta_2$	$\Delta E_{Q_2}$	$L_1$	$L_2$	$L_3$	$A_1$	$A_2$
0.88	2.33	0.83	1.45	0.36	0.60	0.70	76.10	23.90

mm/s

onde  $\delta_1$  e  $\Delta E_{Q_1}$  são respectivamente o deslocamento isomérico e a interação quadrupolar do dublete externo 1;  $\delta_2$  e  $\Delta E_{Q_2}$  são o deslocamento isomérico e a interação quadrupolar do dublete interno 2, em mm/s.  $L_1$  é a largura de linha do pico 1 que é igual à largura do pico 4;  $L_2$  e  $L_3$  são as larguras de linha do dublete interno, relativos aos picos 2 e 3.  $A_1$  é a área normalizada em relação à área total referente ao dublete externo — sítio  $M_1$  e  $A_2$  é a área normalizada em relação à área total do dublete interno — sítio  $M_2$ .

Conforme descrevemos na página 52, a turmalina apresenta dois sítios distintos, de diferente simetria. O dublete externo por ter desdobramento quadrupolar maior é associado com um sítio



mais simétrico e o dublete interno  $M_2$  com um sítio menos simétrico. Esta atribuição baseia-se na interpretação de Ingalls<sup>(20,21)</sup> segundo a qual o desdobramento quadrupolar decresce com o aumento de distorção do sítio, da simetria octaedral.

As atribuições acima descritas, estão em acordo com resultados anteriores de Espectroscopia Mössbauer em turmalinas<sup>(22)</sup> e com estudos de espectros óticos nas turmalinas pretas, nos quais se mostra que o  $Fe^{2+}$  pode ocupar posições de Al ou de Mg, que diferem na sua simetria.

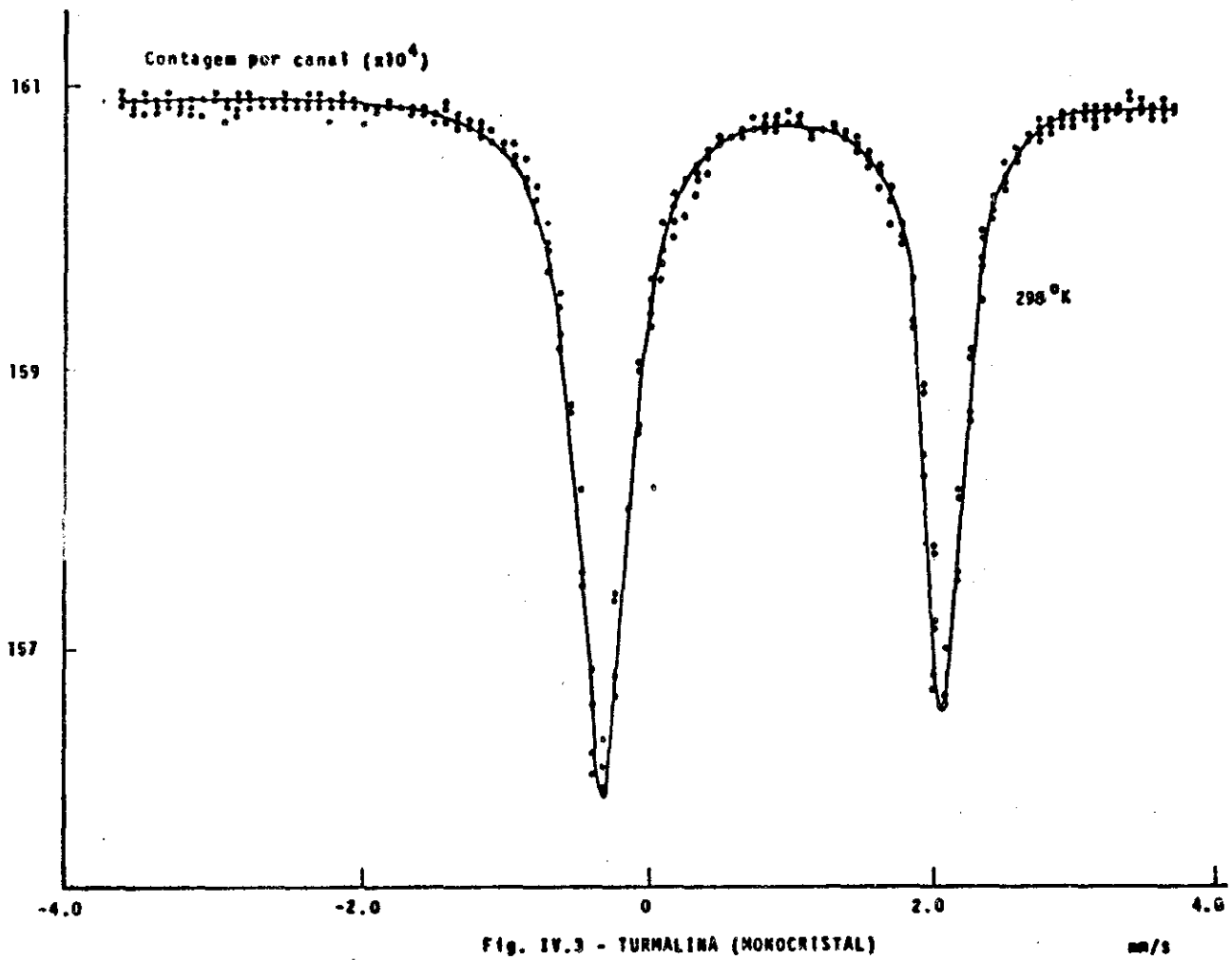
O espectro da Fig. IV.1 foi obtido com pó finamente dividido, apresentando uma simetria na intensidade das linhas de  $M_1$ .

O espectro Mössbauer dessa mesma turmalina de coloração preta, sob a forma de monocristal, apresentou uma acentuada assimetria na intensidade das linhas (Fig. IV.2). Esta variação é devida à existência de uma correlação angular entre a direção de incidência da radiação gama e a direção de quantização do gradiente de campo elétrico (EFG).

#### B) Turmalina de Coloração Verde

O espectro Mössbauer de uma outra espécie de turmalina de coloração verde (Fig. IV.3), apresentou aparentemente um único dublete atribuído ao  $Fe^{2+}$ <sup>(23)</sup>, com  $\delta = 0.86$  e  $\Delta E_Q = 2.39$  mm/s. Encontramos em referências<sup>(22)</sup> que este tipo de turmalina difere da preta, por ter o Ferro numa única posição octaedral com distorções tetragonais (octaedros de Mg). A quantidade de Ferro em octaedros de Al nessa turmalina é ínfima, daí a explicação para os diferen-





tes espectros de absorção ótica obtidos para cristais de coloração diferente. Pela análise espectrográfica semiquantitativa (pág.115) vemos que essa espécie contém muito menos ferro do que a turmalina preta.

## 2 - Espectros da Turmalina em Função da Temperatura

Para melhor identificar os sítios na turmalina foram feitos estudos em função da temperatura.

### A) Efeitos de Baixa Temperatura

Os espectros Mössbauer a baixas temperaturas da turmalina preta foram obtidos usando o material em pó, a fim de eliminar efeitos de assimetria descritos anteriormente.

Na Fig. IV.4, vemos que, à medida que a temperatura cresce, há o desaparecimento das linhas de absorção relativas ao dublete  $M_2$ . Comparando os espectros dessa figura, notamos que a  $77^\circ\text{K}$  (temperatura de nitrogênio líquido) a área relativa a  $M_2$  diminui consideravelmente, sendo que a  $4.2^\circ\text{K}$  praticamente desaparece. Isso pode ser também observado pela variação na razão das áreas, na Tabela I. Podemos ainda verificar nessa tabela, que a interação

Tabela I

Turmalina em Função de Temperatura (mm/s)

	$\delta_1$	$\Delta E_{Q1}$	$\delta_2$	$\Delta E_{Q2}$	$L_1$	$L_2$	$L_3$	$A_1\%$	$A_2\%$
$4.2^\circ\text{K}$	0.84	2.49	0.82	2.05	0.38	0.56		93.97	6.03
$77^\circ\text{K}$	0.84	2.50	0.87	1.69	0.37	0.62	0.68	87.86	17.62
$105^\circ\text{K}$	0.84	2.40	0.80	1.46	0.37	0.61	0.58	82.38	12.14
$298^\circ\text{K}$	0.88	2.33	0.83	1.45	0.36	0.60	0.70	76.10	23.90

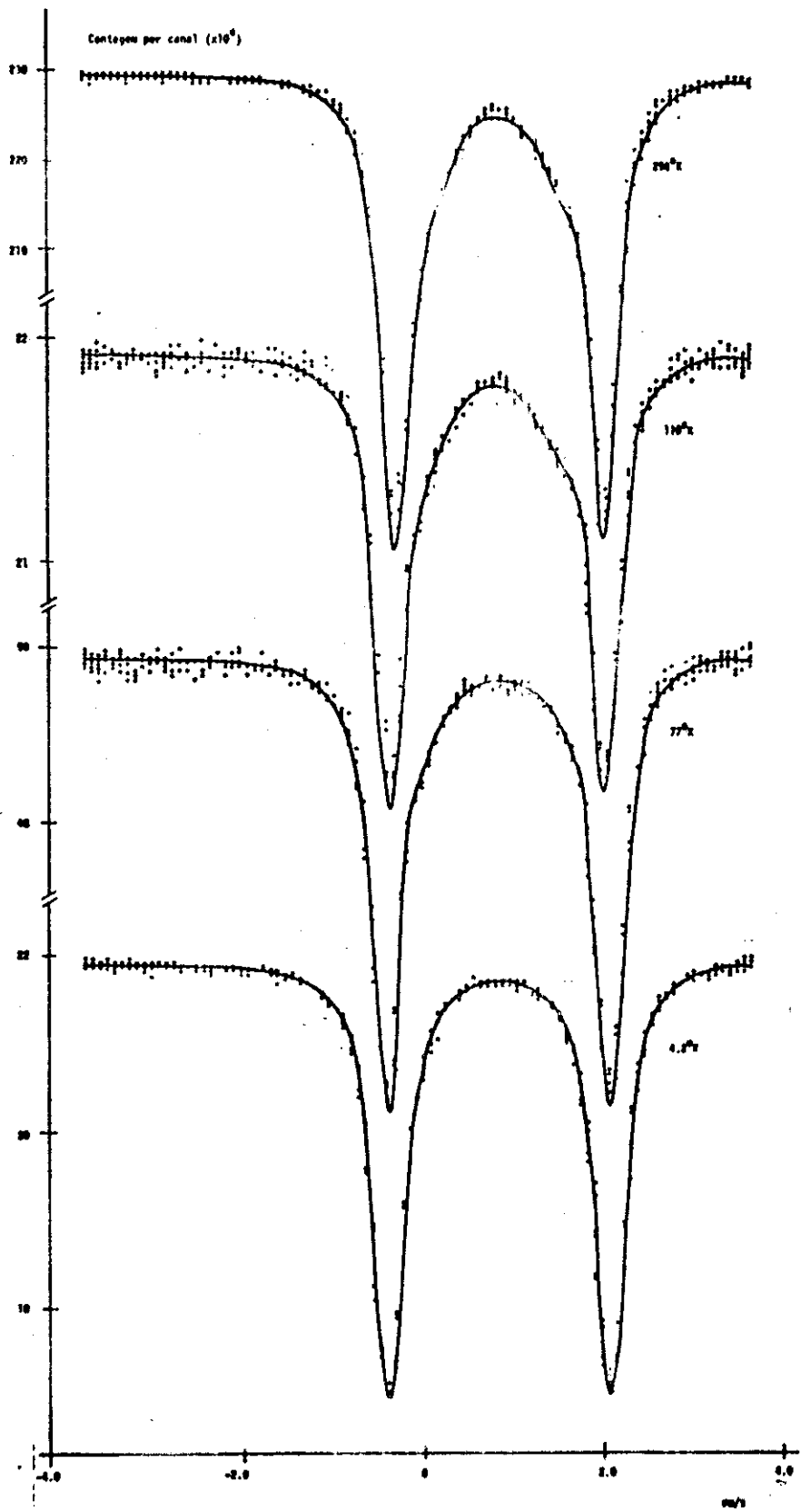


Fig. IV.4 - TURBULINHA EM FUNÇÃO DE TEMPERATURA

quadrupolar do dublete interno, varia com a temperatura, enquanto a do dublete externo praticamente não varia.

Distribuindo em gráfico os valores correspondentes às áreas do sítio  $M_2$  obtidas em função da temperatura (Fig. IV.5) constatamos efetivamente que as áreas decrescem com a diminuição de temperatura. Esta diminuição do sítio  $M_2$  com o abaixamento de temperatura poderia ser atribuída ao fato de que a variação da interação quadrupolar deste sítio fosse diferente daquela do sítio  $M_1$ . Assim, poderia ocorrer que o dublete  $M_2$  a partir de certo valor da temperatura, se superpusesse ao dublete  $M_1$  o que levaria a um aparente desaparecimento. No entanto o gráfico da Figura IV.6 mostra que a variação com a temperatura da interação quadrupolar nos dois sítios é paralela, o que exclui esta hipótese.

Os nossos dados permitem um estudo mais quantitativo em função da temperatura, já que é possível obter a energia de ativação dos processos observados por um gráfico do tipo Arrhenius.

Como é sabido,<sup>(32)</sup> a variação com a temperatura da constante cinética de um processo é dada por:

$$A = A_0 e^{-\Delta E/kT} \quad (20)$$

As áreas medidas pelo efeito Mössbauer são proporcionais à concentração de cada tipo de espécies presentes na amostra. Tomando o logaritmo de ambos os membros de (20) vem:

$$\ln A = \ln A_0 - \Delta E/kT \quad (21)$$

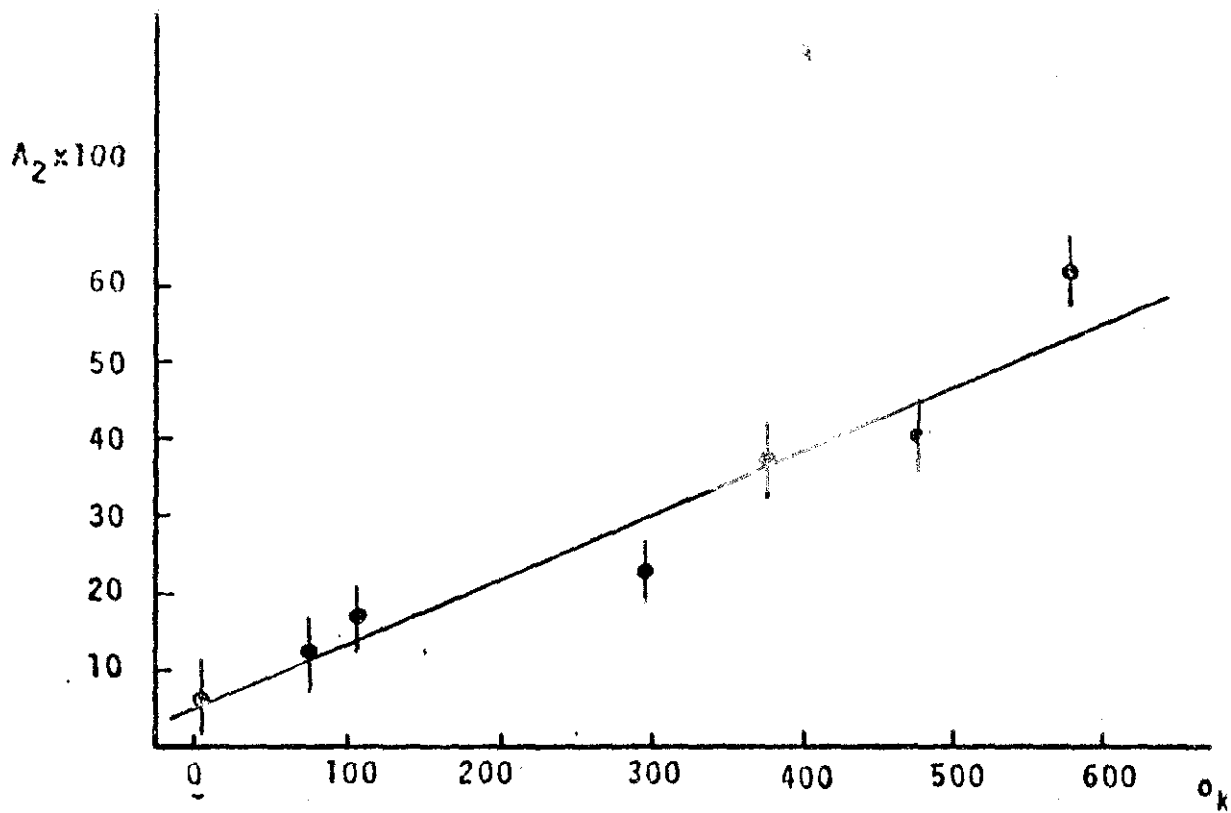


Fig. IV.5

Variação da Área com a Temperatura

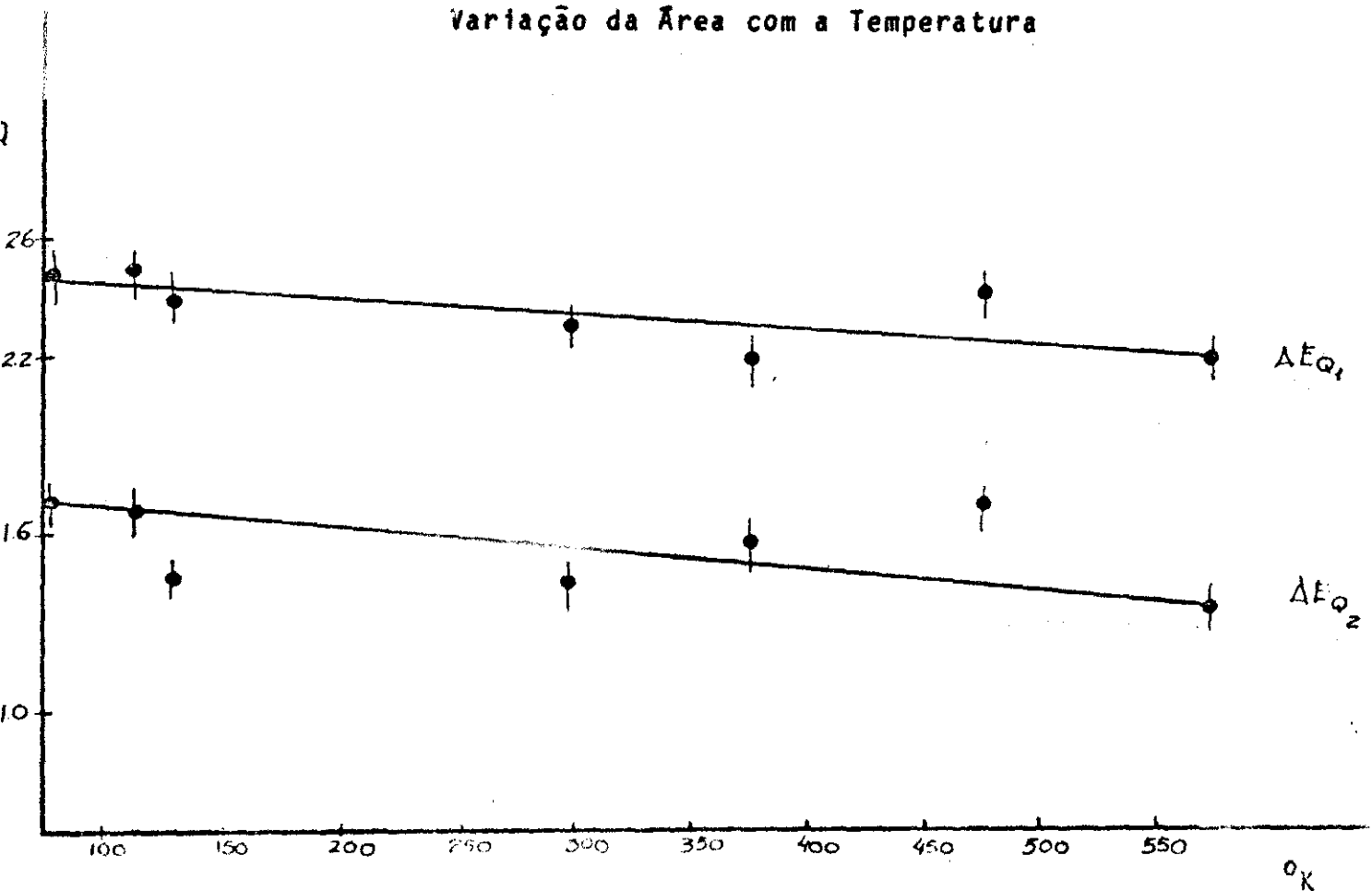


Figura IV.6

Variação do Quadrupolo com a Temperatura

$\Delta E_{Q_1}$  = doublete externo ;  $\Delta E_{Q_2}$  = doublete interno

Vê-se que plotando  $\ln A$  versus  $1/T$  deve-se obter uma reta, cujo coeficiente angular dará a energia de ativação do processo<sup>(10)</sup>.

O valor da energia de ativação pode, em princípio, auxiliar a esclarecer o mecanismo do processo de variação com a temperatura. Assim, por exemplo, quando se trata de difusão de átomos, de migração de defeitos, de saltos eletrônicos, já que estes processos tem valores muito diferentes de energia de ativação.

Através os parâmetros Mössbauer da amostra em função de temperatura, foi possível traçar um gráfico (Fig. IV.7) que é efetivamente uma reta. Calculamos assim a energia de ativação, cujo valor encontrado foi de aproximadamente 0.2 Kcal/mol. Este valor está de acordo com o da literatura, para transferências de elétrons neste tipo de silicato. Se o processo fosse de migração de átomos o valor encontrado para a energia de ativação seria muito maior.

### B) Efeitos de Aquecimento

A amostra original foi aquecida num criostato Ricor descrito anteriormente (pág. 45) que nos permitiu efetuar as medidas de efeito Mössbauer durante o aquecimento.

Na Figura IV.8 vemos os espectros das amostras aquecidas e medidas a 373<sup>0</sup>K, 473<sup>0</sup>K e 573<sup>0</sup>K. Observa-se que o efeito da temperatura é no sentido de aumentar a intensidade do sítio que apresenta maior distorção, notando-se uma assimetria nos picos de absorção após o aquecimento. Observa-se também um alargamento das linhas, sendo que a 500<sup>0</sup>K começa a haver oxidação da amostra, o que

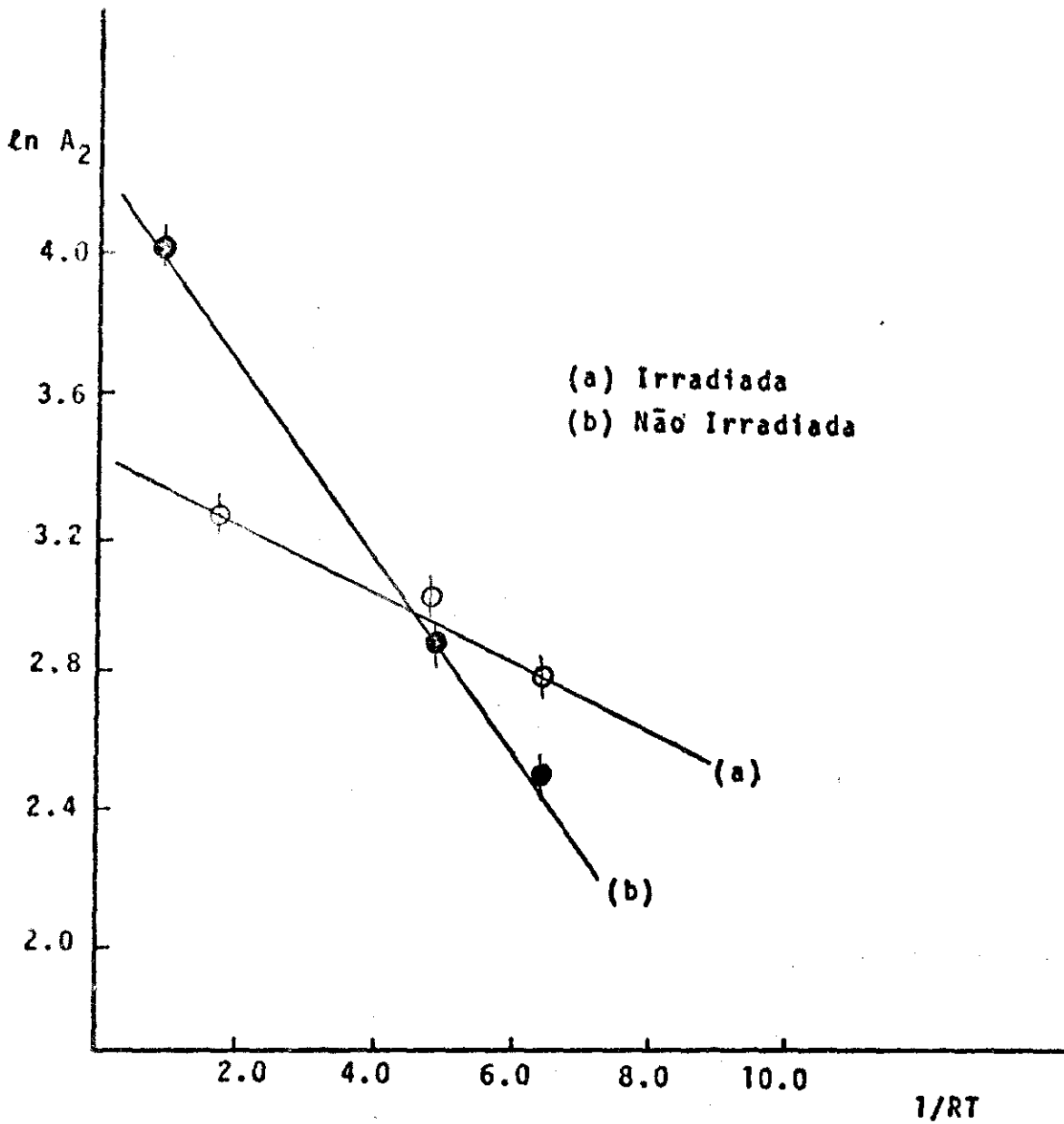


Fig. IV.7

Energia de Ativação da Turmalina

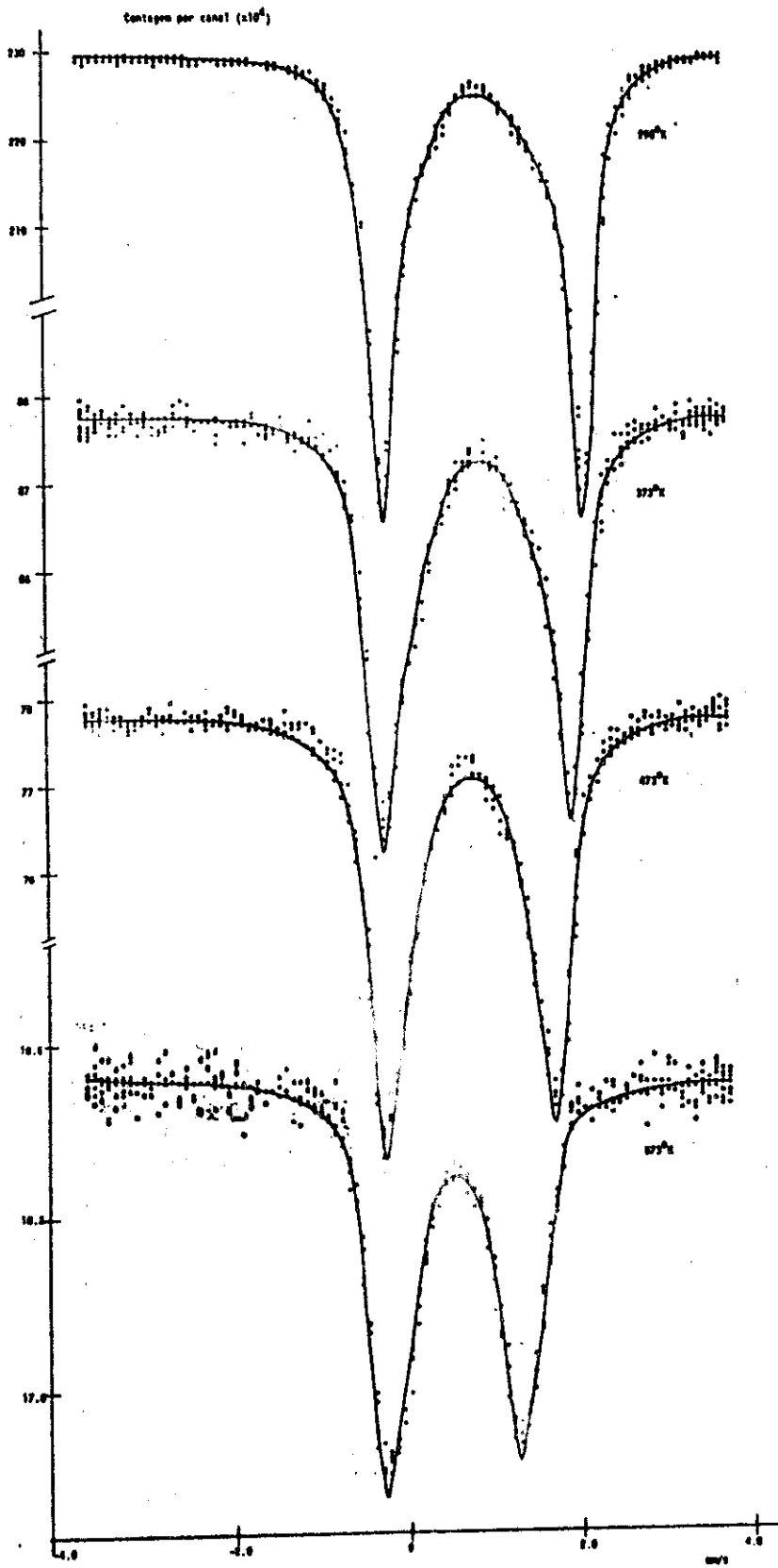


FIG. 19.8 - TUBULINA ADICIONA A VARIAS TEMPERATURAS



dificulta o ajuste dos espectros.

Os espectros obtidos utilizando este criostato foram prejudicados em virtude dos aquecimentos serem necessariamente feitos em vácuo permanente, originando-se assim vibrações mecânicas que perturbaram o espectro. Devido a limitações funcionais do criostato, não foi possível efetuar medidas em temperaturas mais elevadas.

O aquecimento a temperaturas mais altas foi feito em forno de potência e as medidas de efeito Mössbauer, após resfriamento, feitas à temperatura ambiente.

O comportamento da amostra aquecida a  $800^{\circ}\text{C}$ , medida a temperatura ambiente (Fig. IV.9) leva a formação de um novo dublete possivelmente de  $\text{Fe}^{3+}$ , com  $\delta = 0.08$  e  $\Delta E_Q = 0.82$  mm/s. A fim de estabelecer se este novo dublete era correspondente a um sítio de mesma natureza do sítio  $M_2$  fizemos medidas à hélio líquido, que provaram o contrário. Na mesma figura temos o espectro desta mesma amostra à temperatura de hélio líquido, onde vemos o desaparecimento do dublete interno atribuído a  $M_2$ . O pico de absorção relativo ao  $\text{Fe}^{3+}$  supostamente proveniente da oxidação pelo aquecimento, no entanto, não desaparece.

Todos os espectros foram ajustados para 6 linhas, sendo duas correspondentes ao  $\text{Fe}^{2+}$  e uma ao  $\text{Fe}^{3+}$ , não sendo possível um bom ajuste sem impor vínculos.

### 3 - Espectros em Função da Dose de Irradiação

#### A) Efeitos de Irradiação

Irradiações com elétrons de 2 MeV realizadas nas duas

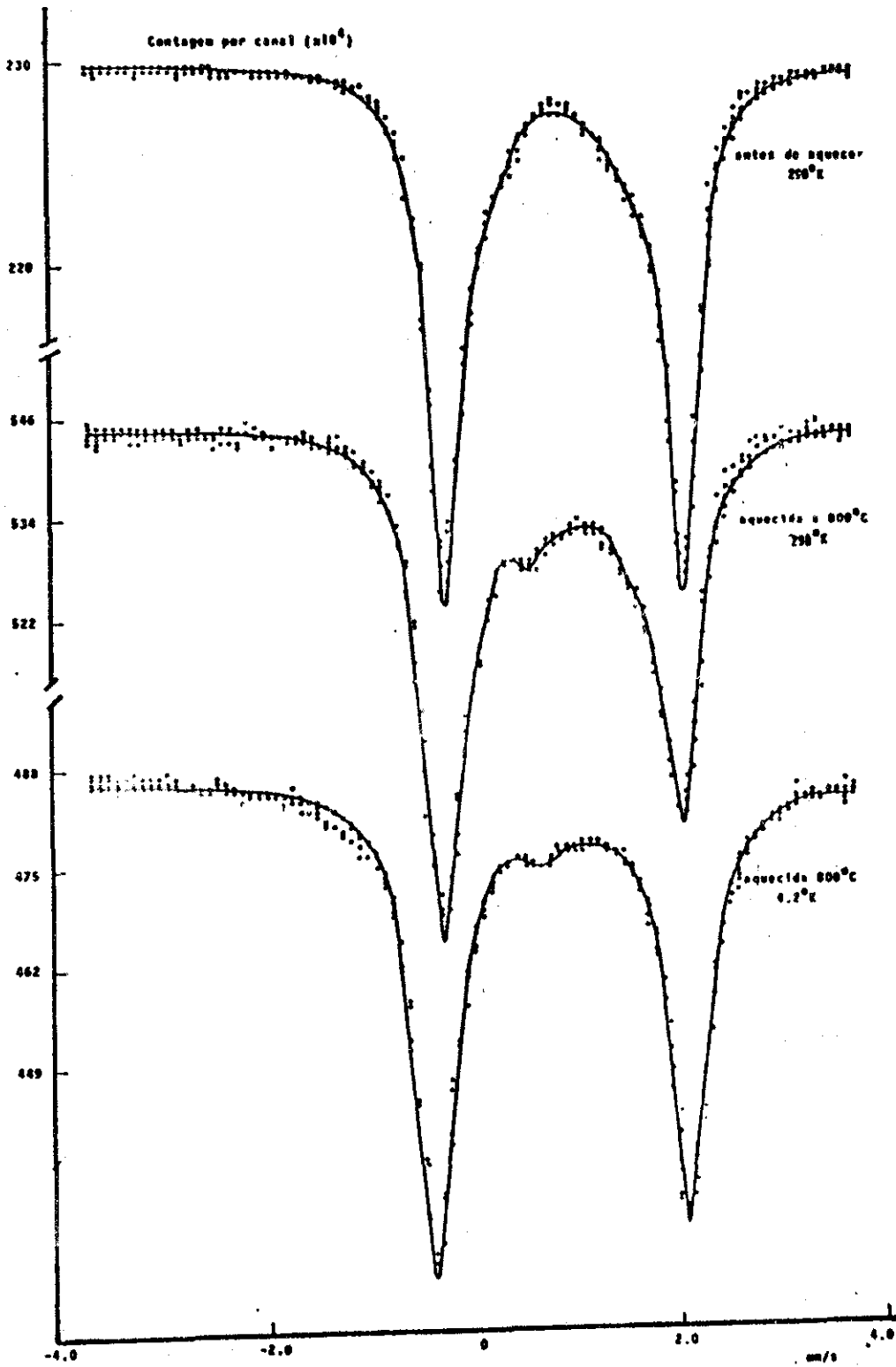


FIG. IV.9 - TURMALINA NÃO IRRADIADA (aquecida)

espécies de turmalina, mostraram que o efeito de radiação se verifica mais intensamente nas amostras da espécie que possui originalmente dois dubletes. Esses efeitos serão detalhadamente descritos adiante. Todas as observações de efeitos de radiação e de temperatura, foram portanto observados nessa espécie de turmalina, sendo a outra espécie pouco sensível a estes tipos de tratamentos.

As amostras foram irradiadas usando-se dois métodos diferentes:

- 1) Irradiação com corrente de  $30\mu\text{A}$  no dedo frio, onde o limite máximo de temperatura durante a irradiação é de  $370^{\circ}\text{K}$ .
- 2) Irradiação com corrente de  $15\mu\text{A}$  no criostato de irradiações, onde a temperatura durante a irradiação pôde ser mantida abaixo de  $180^{\circ}\text{K}$ .

Os resultados obtidos foram semelhantes, o que nos levou a concluir que agentes externos (ar, umidade) não interferem no processo. Comparando medidas realizadas logo após a irradiação, com medidas feitas semanas após, verificamos que os espectros não sofreram alteração, donde concluímos que o efeito de irradiação é estável, não sofrendo variações com o tempo. Verificou-se também que a irradiação intensifica a coloração da amostra. As amostras de turmalina foram irradiadas por várias horas, observando-se os efeitos após cada irradiação, sendo que os espectros Mössbauer à temperatura ambiente dessas amostras apresentaram alterações em função da dose de irradiação. Constatou-se também, que o efeito de radiação é no sentido de aumentar o sítio de maior distorção, só aparecendo oxidação para doses muito elevadas de irradiação (7 horas com  $15\mu\text{A}$ ).

O efeito de radiação se faz sentir através de um aumento no sítio de maior distorção, como se vê nas Figs. IV.10. Há um aumento na área de absorção relativa ao duplete de menor ínteração quadrupolar, podendo-se observar a variação da área com a dose na Fig. IV.10a. A medida que aumentamos a dose de irradiação, a área desse duplete continua aumentando como vemos nas Figs. IV.10b, IV.10c, IV.10d, até uma certa dose (em torno de 7 horas com 15µA) quando então aparentemente se inicia um processo de oxidação com formação de  $Fe^{3+}$ . Se observarmos a Fig. IV.10b, verificaremos que para uma dose de 7.30 horas com 15µA, há um deslocamento do duplete interno, havendo também um aumento na assimetria do duplete externo. Na Tabela II temos a evolução da área desse duplete em função da dose, sendo esta área normalizada em relação à área total. O deslocamento isomérico e a interação quadrupolar do sítio  $M_1$  praticamente não variam com a irradiação. Verificando-se porém que para  $M_2$  o deslocamento isomérico varia pouco, sendo que a interação quadrupolar diminui com o aumento da dose de irradiação.

As larguras de linha para esse duplete aumentam muito para as amostras muito irradiadas, o que nos levou a supor a possibilidade de dois dubletes ao invés de um só, não sendo entretanto possível resolver o espectro colocando mais duas linhas.

Ao estabelecermos uma comparação entre os espectros obtidos da turmalina natural e irradiada, notamos que a assimetria das linhas de absorção de  $M_1$  aumenta com a dose de irradiação a medida que aumenta a área de  $M_2$ .

Na Fig. IV.10c podemos observar uma amostra submetida a

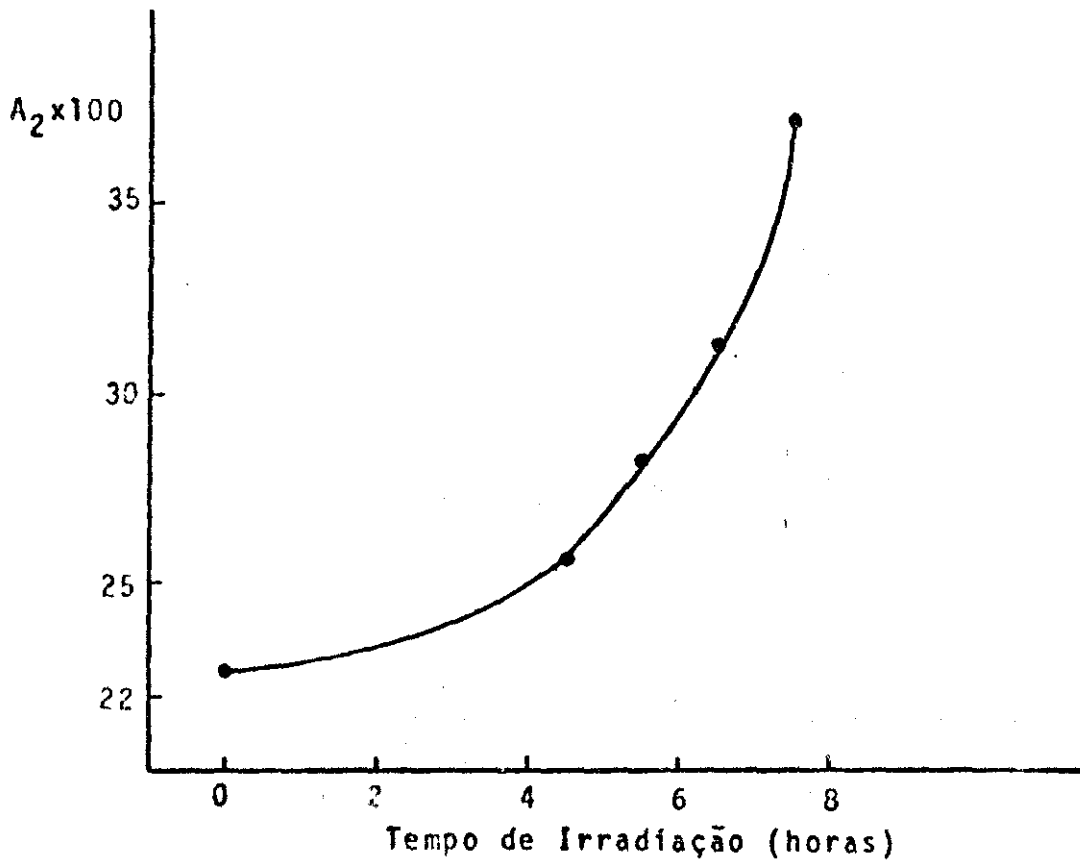


Fig. IV.10a

Varição da Área com a Dose de Irradiação

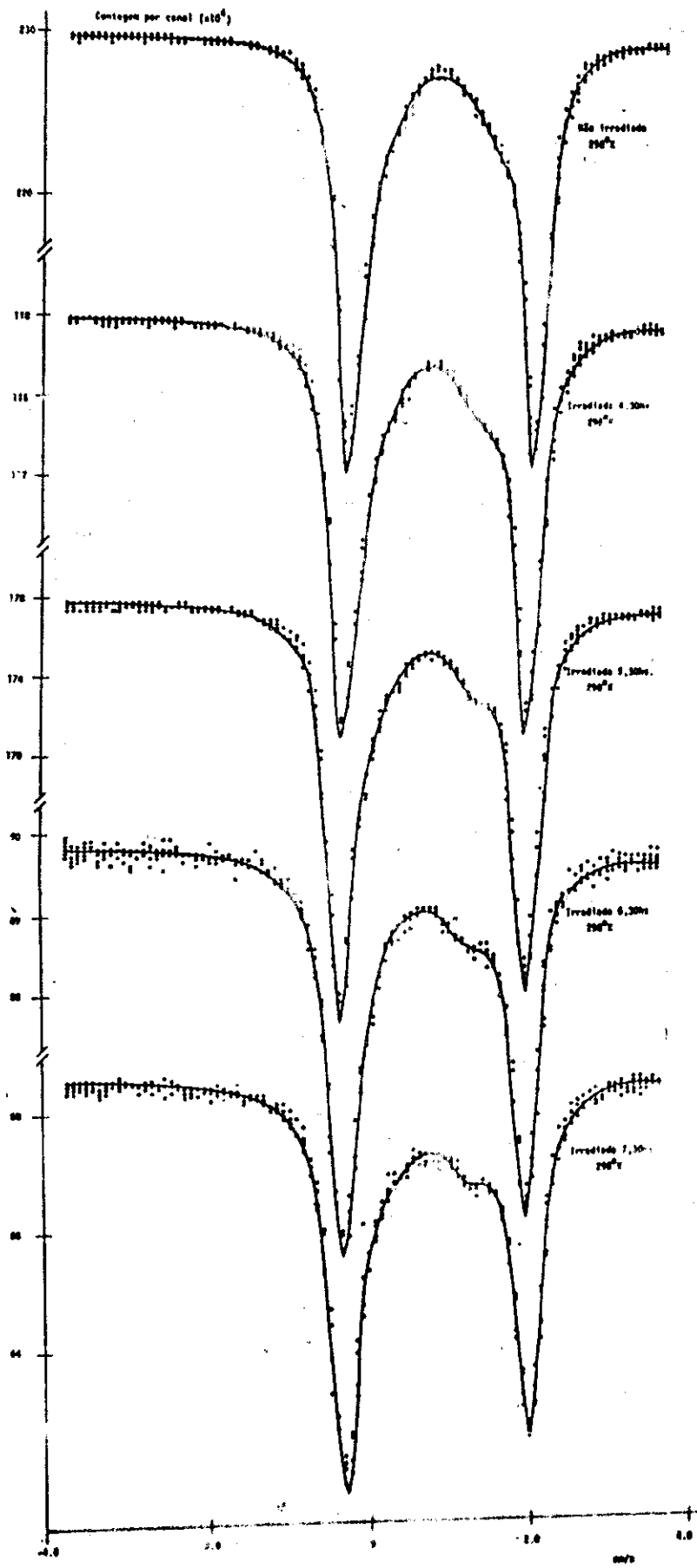


Fig. 19. (b) - Mudança na posição da base de ionização

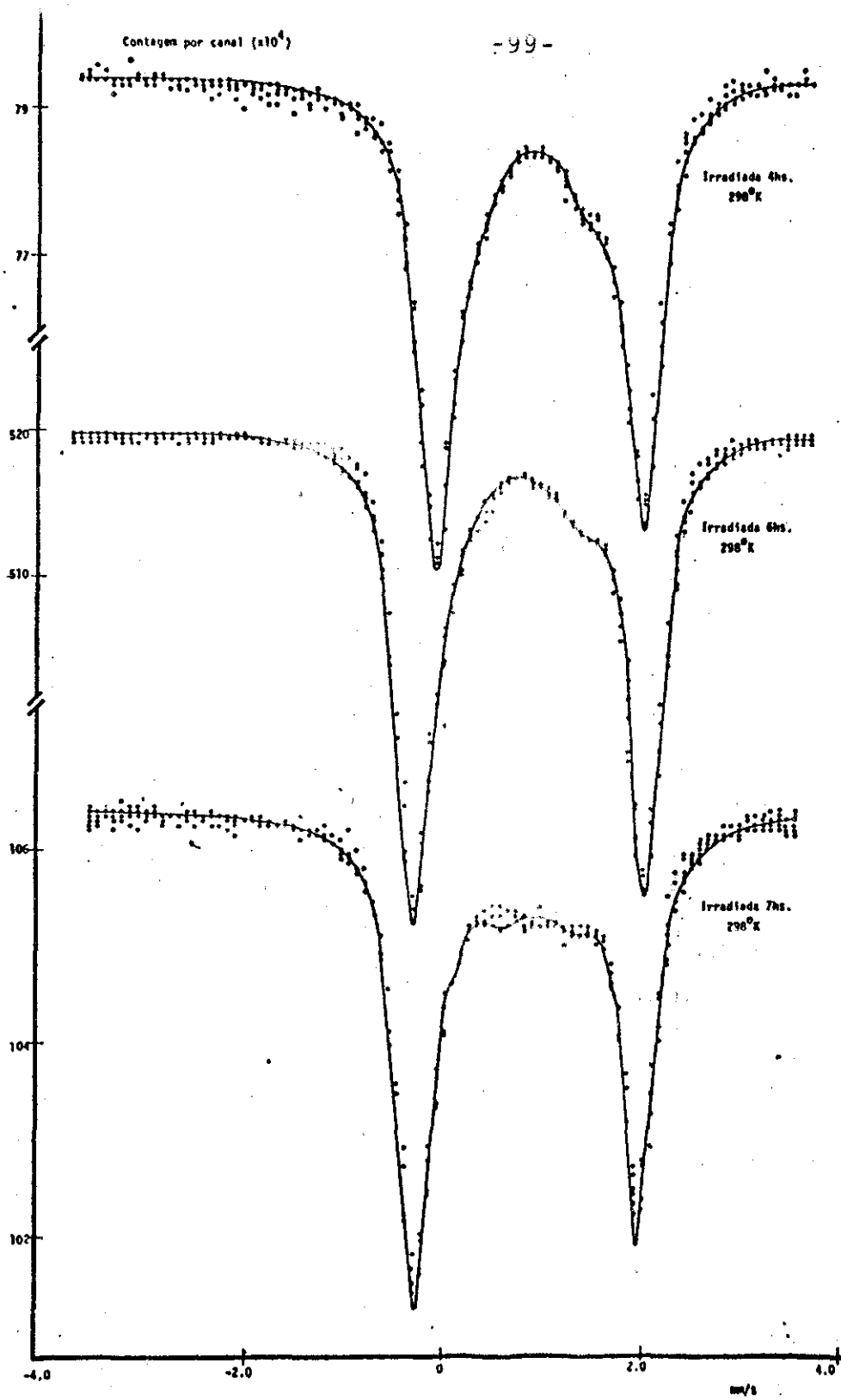


Fig. V.10c - TURMALINA EM FUNÇÃO DA DOSE DE IRRADIAÇÃO

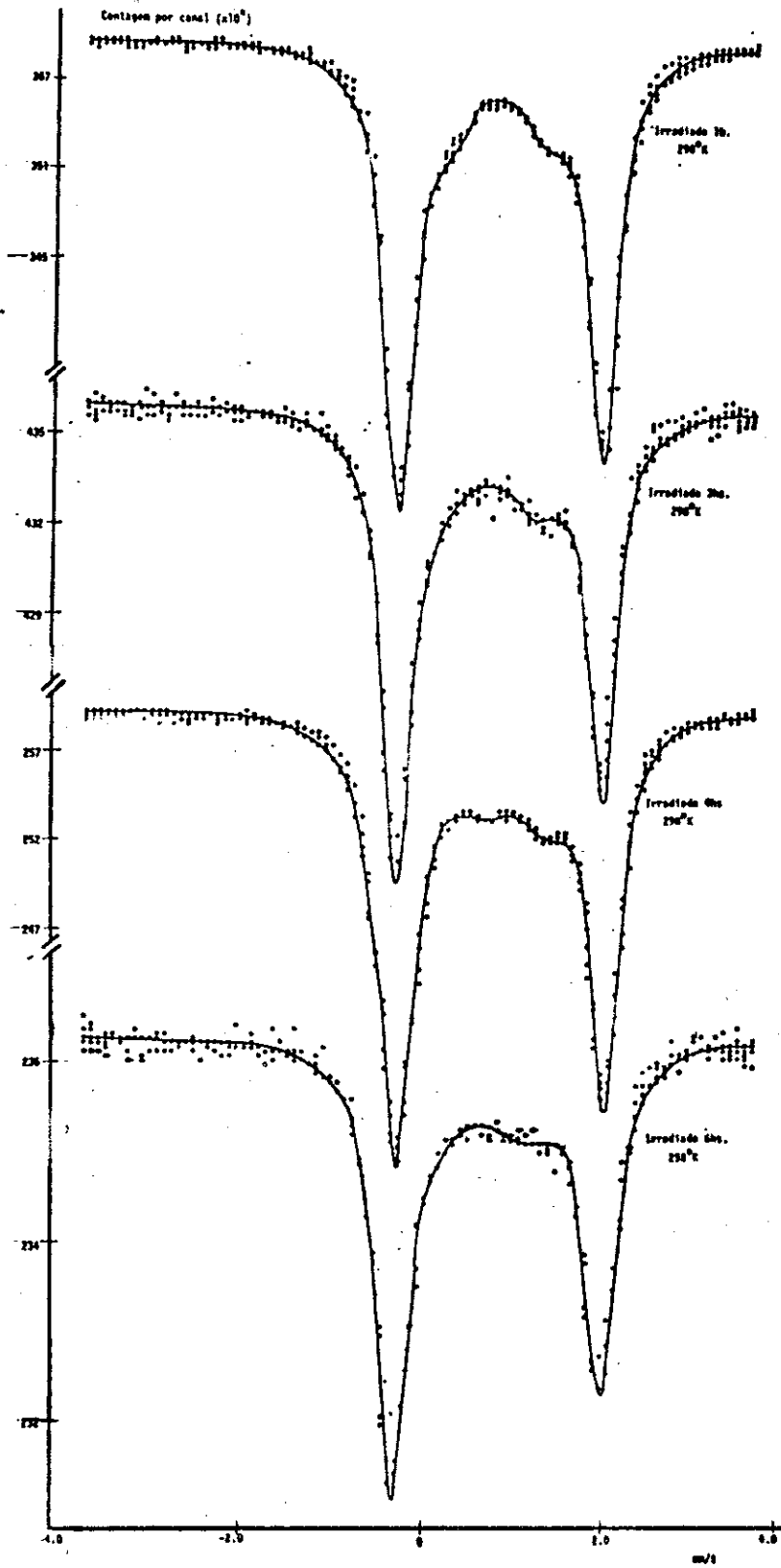


Fig. IV.106 - Tormalina em função da dose de irradiação



tempos diferentes de irradiação e medidas a temperatura ambiente, onde verificamos o mesmo processo. Aumento na área do dublete interno com o aumento da dose de irradiação acompanhado de um deslocamento do mesmo. Aumento da assimetria do dublete externo para as doses mais altas de radiação.

Uma outra amostra submetida a irradiação em condições diferentes (irradiação no dedo frio) repete o mesmo esquema de maneira mais acentuada (Fig. IV.10d), pois nessas condições a temperatura durante a irradiação é maior.

Os espectros foram ajustados para 4 linhas atribuídas a  $Fe^{2+}$ . Os parâmetros obtidos pelo processamento de dados estão na Tabela II.

Tabela II

Turmalina Irradiada em Função da Dose  
de Irradiação a Temperatura Ambiente(mm/s)

Tempo de Irradiação com 15 $\mu$ A	$\delta_1$	$\Delta E_{Q_1}$	$\delta_2$	$\Delta E_{Q_2}$	$L_1$	$L_2$	$L_3$	% $A_1$	% $A_2$
Não Irradiada	0.88	2.33	0.83	1.45	0.36	0.60	0.70	76.10	23.90
4.30hs	0.84	2.32	0.74	1.35	0.38	0.67	0.72	74.28	25.72
5.30hs	0.84	2.33	0.70	1.36	0.36	0.73	0.79	70.89	29.11
6.30hs	0.83	2.32	0.60	1.35	0.37	0.70	0.90	63.20	36.80
7.30hs	0.84	2.31	0.70	1.12	0.39	1.06	0.76	68.17	31.83

Para as amostras muito irradiadas, onde já há oxidação do  $Fe^{2+}$ , tentou-se ajustar os espectros para 6 linhas, não sendo possível um bom ajuste.

B) Efeitos de Temperatura sobre Amostras Irradiadas

a) Baixas Temperaturas

Tendo-se verificado o desaparecimento de  $M_2$  a baixas temperaturas na amostra natural, procuramos estudar o comportamento deste sítio em função dessas temperaturas nas amostras irradiadas.

Obtivemos espectros Mössbauer para uma amostra de turmalina irradiada 4.30 horas com  $15\mu A$ , a temperaturas que vão da temperatura ambiente a de hélio líquido.

O espectro dessa amostra a temperatura ambiente apresenta dois dubletes atribuídos a  $Fe^{2+}$ , estando o dublete interno ( $M_2$ ) aumentado por efeito de irradiação.

Observamos na Fig. IV.11 que a intensidade desse dublete diminui à medida que baixamos a temperatura. Notando-se que a  $77^{\circ}K$  há uma considerável mudança no espectro, com o quase desaparecimento do dublete interno, que a seguir veremos desaparece completamente a  $4.2^{\circ}K$ .

A Tabela III nos dá os parâmetros Mössbauer para a amostra irradiada 4.30 horas com  $15\mu A$  em função da temperatura. Isso

Tabela III

Turmalina Irradiada 4.30hs. em Função de Temperatura (mm/s)

	$\delta_1$	$\Delta E_{Q_1}$	$\delta_2$	$\Delta E_{Q_2}$	$L_1$	$L_2$	$L_3$	$A_1\%$	$A_2\%$
$298^{\circ}K$	0.84	2.32	0.74	1.35	0.38	0.67	0.72	74.28	25.72
$105^{\circ}K$	0.84	2.45	0.77	1.47	0.38	0.62	0.69	78.49	21.51
$77^{\circ}K$	0.84	2.50	0.80	1.70	0.38	0.60	0.69	84.33	15.67

nos permitiu calcular a energia de ativação para a turmalina irradiada. A distribuição dos dados experimentais no gráfico, indica -

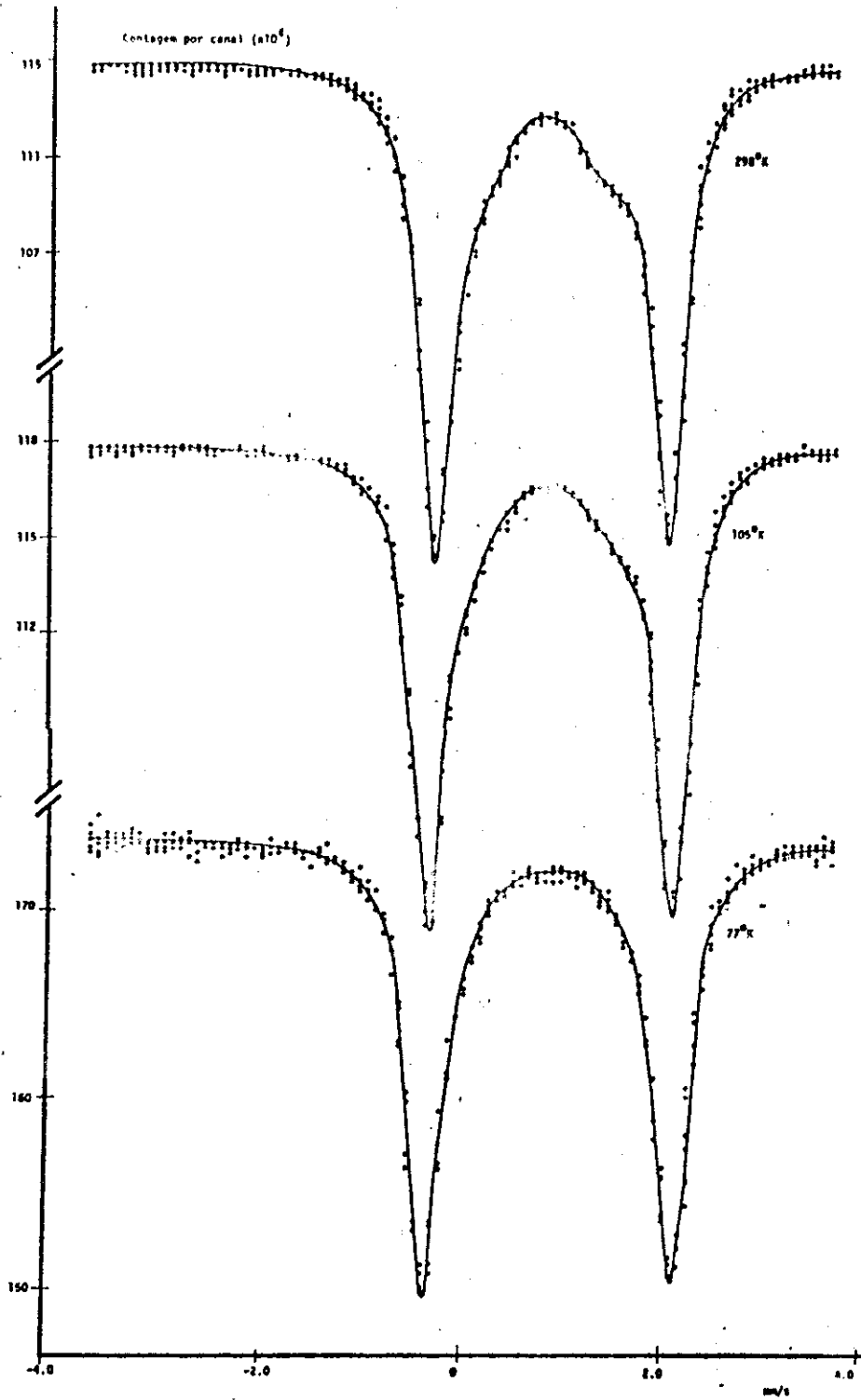


Fig. IV.11 - TURMALINA IRRADIADA 4,30Me. EM FUNÇÃO DE TEMPERATURA

ram um valor para energia de ativação de aproximadamente 0.1 Kcal/mol (Fig. IV.7).

As mesmas medidas repetidas com a amostra não irradiada mostram uma energia de ativação diferente, sendo no entanto ambas da mesma ordem de grandeza (Fig. IV.7).

#### b) Aquecimento

O aquecimento de uma amostra de turmalina irradiada 7.30 horas com 15 $\mu$ A a 800<sup>0</sup>C em vácuo, medida à temperatura ambiente, mostra oxidação de Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup> à semelhança do processo de oxidação induzido por doses altas de irradiação.

Notamos na Figura IV.12, que o pico de absorção atribuído a Fe<sup>3+</sup> é bem maior que o correspondente na amostra não irradiada submetida ao mesmo tratamento (Fig. IV.9). Isto se deve ao fato de se tratar de uma amostra já parcialmente oxidada por efeitos de radiação.

Os espectros foram ajustados para 6 linhas de absorção, que são associados a dois dubletes de Fe<sup>2+</sup> e um dublete de Fe<sup>3+</sup>. A decomposição do espectro quando Fe<sup>3+</sup> está presente torna-se difícil, não sendo possível obter um bom ajuste.

Os espectros Mössbauer a hélio líquido dessa mesma amostra apresentaram o desaparecimento do dublete de menor interação quadrupolar, verificando-se no entanto que o dublete atribuído ao Fe<sup>3+</sup> formado pelo aquecimento em alta temperatura não sofre alteração.

A Figura IV.12 mostra os espectros medidos à temperatura

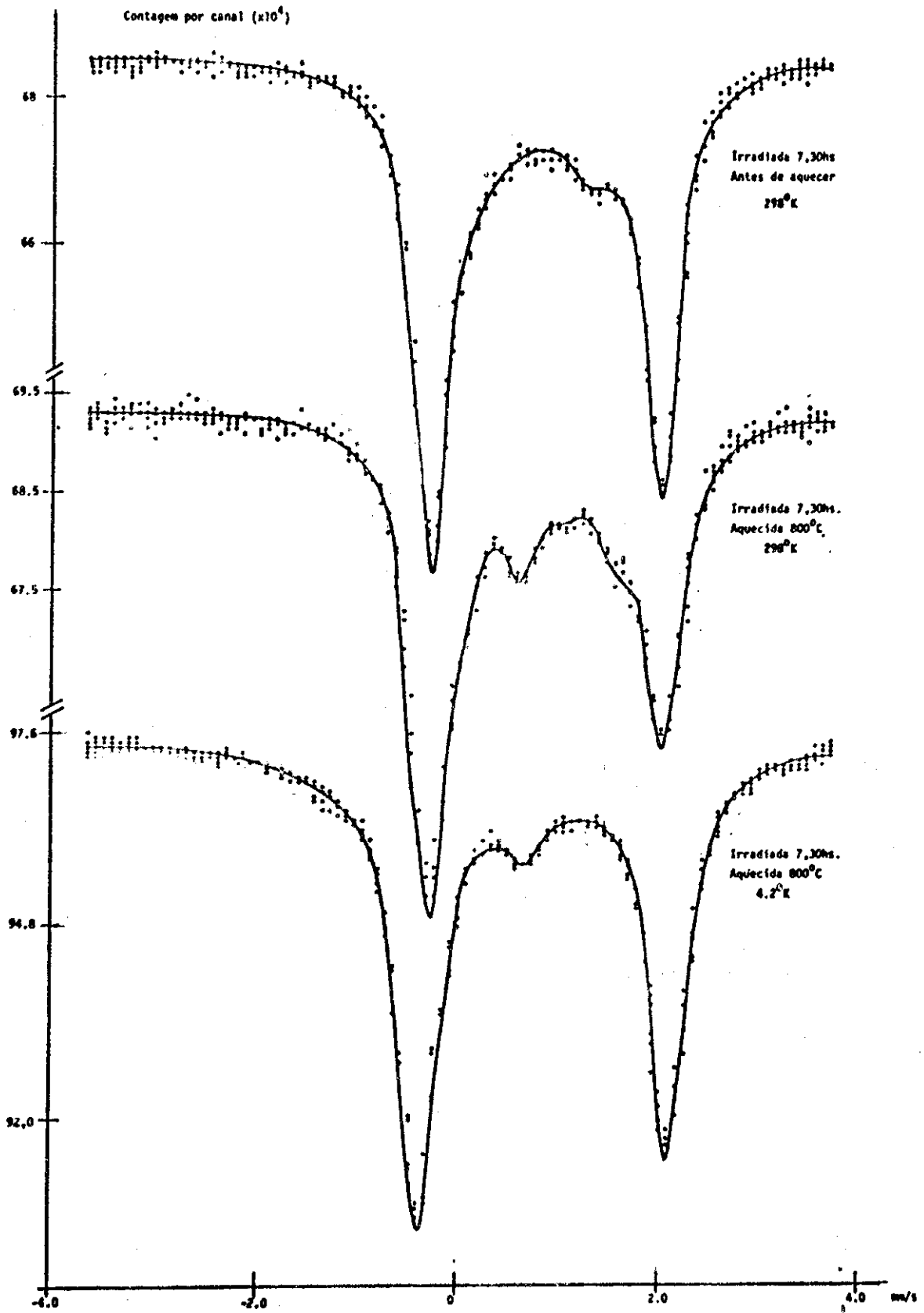


Fig. IV.12 - TURMALINA IRRADIADA AQUECIDA

ambiente e à temperatura de hélio líquido.

c) Hidrogenação

Uma turmalina irradiada com dose fraca que não tenha ainda sofrido oxidação, quando hidrogenada por 20 horas a uma temperatura de aproximadamente 400°C, não apresentou alteração, como pode ser visto na Figura IV.13.

Na Tabela IV podemos notar que a área de absorção dos dupletes praticamente não se modifica. Deduzindo-se pois, não ter havido redução nenhuma, de onde podemos concluir que os dois dupletes originais podem ser devidos a  $Fe^{2+}$ , e não a  $Fe^{3+}$ .

Tabela IV

Espectros à Temperatura Ambiente (mm/s)

	$\delta_1$	$\Delta E_{Q_1}$	$\delta_2$	$\Delta E_{Q_2}$	$L_1$	$L_2$	$L_3$	$A_1\%$	$A_2\%$
Irradiada	0.84	2.33	0.68	1.37	0.37	0.70	0.87	68.80	31.20
Irradiada e Hidrogenada	0.85	2.34	0.78	1.59	0.35	0.60	0.73	70.72	29.28

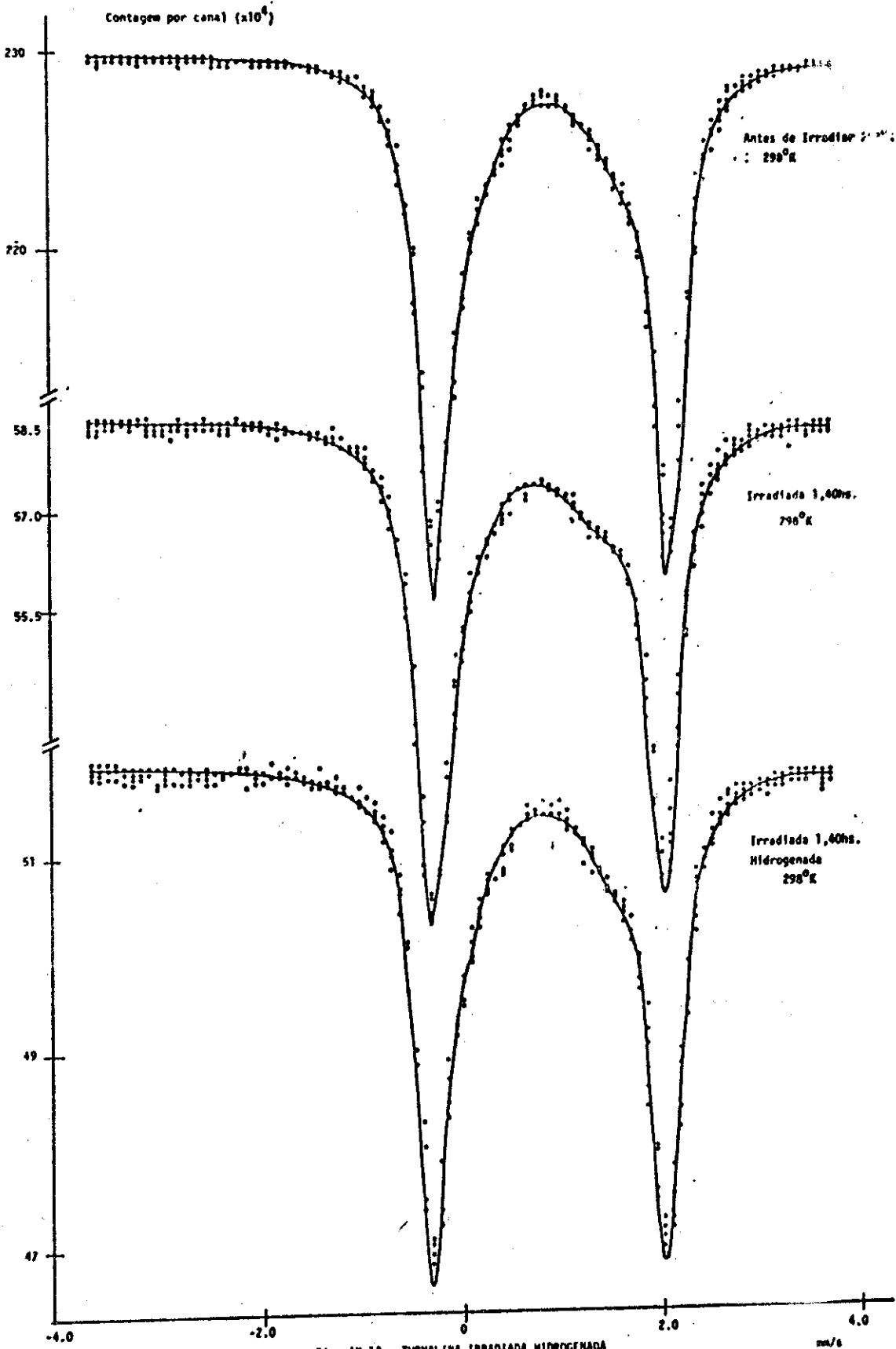


Fig. 14.13 - TURMALINA IRRADIADA HIDROGENADA

A análise espectrográfica semi-quantitativa das duas amostras de turmalinas de colorações diferentes mostrou a seguinte composição:

Tabela V

	Turmalina Verde		Turmalina Preta			Turmalina Verde		Turmalina Preta	
(0,05) Fe %		5		10	(5) Cu	L	5		10
(0,02) Mg %		0,3	L	0,02	(20) La	N	20	N	20
(0,05) Ca %	L	0,05	L	0,05	(5) Mo	N	5	N	5
(0,002) Ti %		0,5		0,05	(10) Nb	L	10	L	10
(10) Mn		2000		2000	(5) Ni		10	L	5
(0,5) Ag	N	0,5	N	0,5	(10) Pb		100		10
(200) As	N	200	N	200	(100) Sb	N	100	N	100
(10) Au	N	10	N	10	(5) Sc	N	5	N	5
(10) B	G	2000	G	2000	(10) Sn	H	10	H	10
(20) Ba	L	20	L	20	(100) Sr	N	100	N	100
(1) Be		10		2	(10) V		20	L	10
(10) Bi	N	10	N	10	(50) W	N	50	N	50
(20) Cd	N	20	N	20	(10) Y	N	10	N	10
(5) Co		7	N	5	(200) Zn		300		5000
(10) Cr	N	10	N	10	(10) Zr	L	10	N	10

NOTA: Fe, Mg, Ca e Ti estão expressos em %; todos os outros elementos estão expressos em ppm. Os limites inferiores de detecção estão entre parêntesis.

G = Maior que o valor registrado (limite superior de detecção).

L = Menor que o valor registrado (limite inferior de detecção).

H = Interferência.

N = Não detetado.



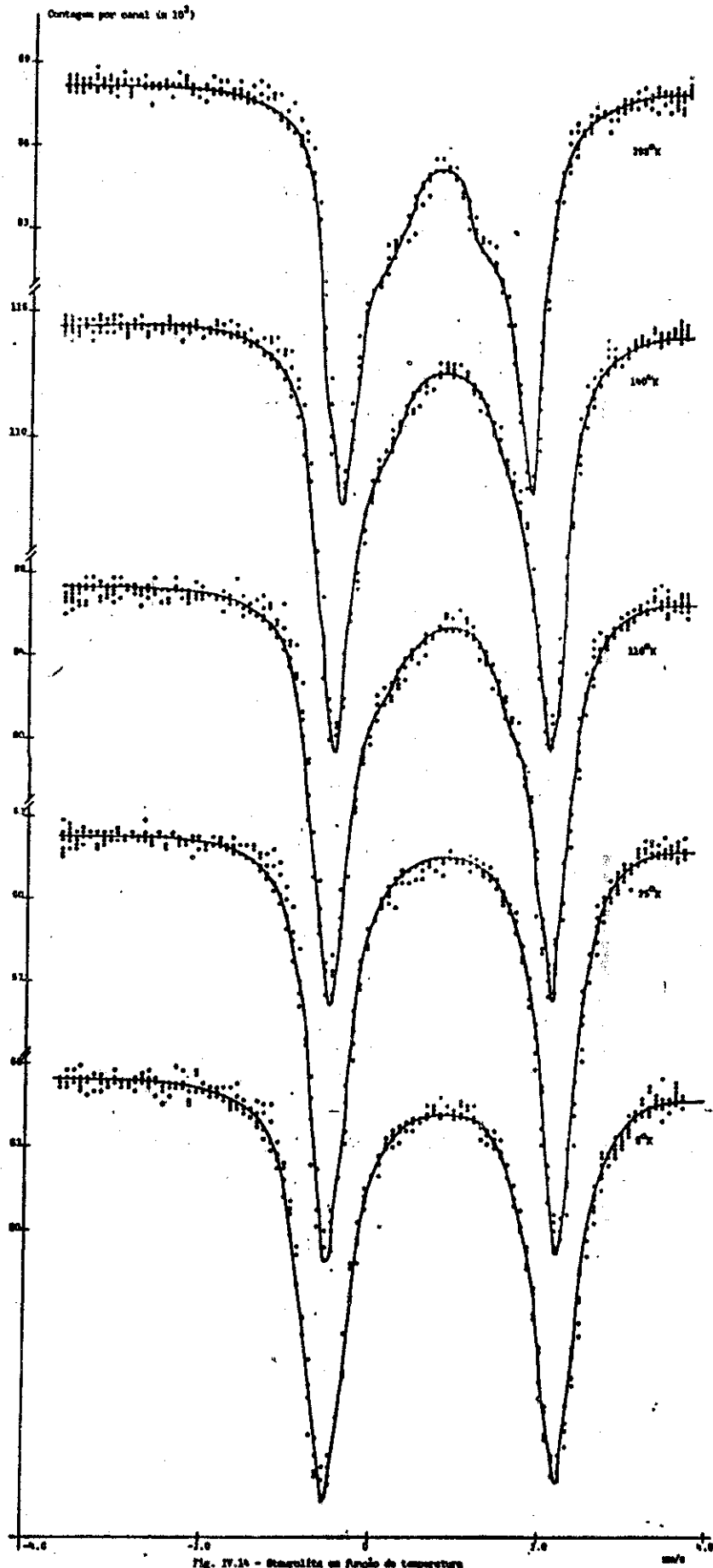
- STAUROLITA

1 - Espectros da Staurolita Natural à Temperatura Ambiente

A amostra foi usada sob a forma de pó, eliminando assim efeitos de assimetria. O espectro Mössbauer à temperatura ambiente mostrou dois dubletes atribuídos a  $Fe^{2+}$  (Fig. IV.14). O dublete externo é o mais intenso e de menor largura de linha. O deslocamento isomérico encontrado foi o mesmo para os dois dubletes ( $\sim 0.70$  mm/s). A interação quadrupolar é diferente (2.23 e 1.25 mm/s), sendo o dublete externo o de maior interação quadrupolar. Este dublete externo é associado a  $Fe^{2+}$  num sítio tetraédrico e o dublete interno é constituído de linhas muito largas ( $\sim 0.80$  mm/s), que podem ser divididas à uma superposição de linhas atribuídas a  $Fe^{2+}$  em dois ou mais sítios de Alumínio<sup>(7)</sup>. Isto pode ser a causa do valor de  $\chi^2$  encontrado, ser pouco satisfatório; as tentativas de ajustar o espectro para 6 linhas foram mal sucedidas. O espectro Mössbauer não indicou a presença de  $Fe^{3+}$ . Sendo portanto o melhor ajuste aquele que considera apenas dois dubletes.

2 - Espectros da Staurolita em Função de Temperatura

Os espectros em função de temperatura foram feitos utilizando o criostato supercondutor construído pela "Oxford Instruments Company Limited" associada a um controlador de temperatura "Artronix" Modelo 5301-E que nos permitiu realizar variações de temperatura na faixa entre temperatura de Hélio líquido e ambiente.



Verificamos que nesse criostato a temperatura mais baixa alcançada não corresponde exatamente a  $4.2^{\circ}\text{K}$ , conseguindo - se apenas um valor pouco maior, em torno de  $6^{\circ}$  a  $7^{\circ}\text{K}$ .

Essas medidas em função de temperatura foram feitas com o objetivo de verificar o comportamento do sítio de  $\text{Fe}^{2+}$  octaedral muito distorcido, em baixas temperaturas. Os valores obtidos experimentalmente, distribuídos em gráfico (Fig. IV.15) permitiram obter uma energia de ativação para a Staurolita, cujo valor encontrado foi  $\sim 0.1$  Kcal/mol.

Na Figura IV.14 temos espectros na faixa de temperatura de  $\sim 6^{\circ}\text{K}$  a  $285^{\circ}\text{K}$ . Podemos notar que, assim como na turmalina, o dublete interno diminui de intensidade à medida que baixamos a temperatura. À medida que nos aproximamos da temperatura de Hélio líquido, esse dublete tende a desaparecer.

Podemos acompanhar a evolução das áreas na Tabela VI onde estão também relacionados os deslocamentos isoméricos, interações quadrupolares e as larguras de linha nas várias temperaturas.

O espectro Mössbauer a  $4.2^{\circ}\text{K}$  foi realizado no criostato de Hélio líquido, já descrito anteriormente, obtendo-se um espectro de relaxação magnética, com 6 linhas muito alargadas (Fig. IV.16).

Os espectros foram ajustados para 4 linhas atribuídas a dois dubletes de  $\text{Fe}^{2+}$  até a temperatura de  $45^{\circ}\text{K}$ , a partir desta temperatura, os ajustes foram feitos para duas linhas, considerando-se um único dublete de  $\text{Fe}^{2+}$ .

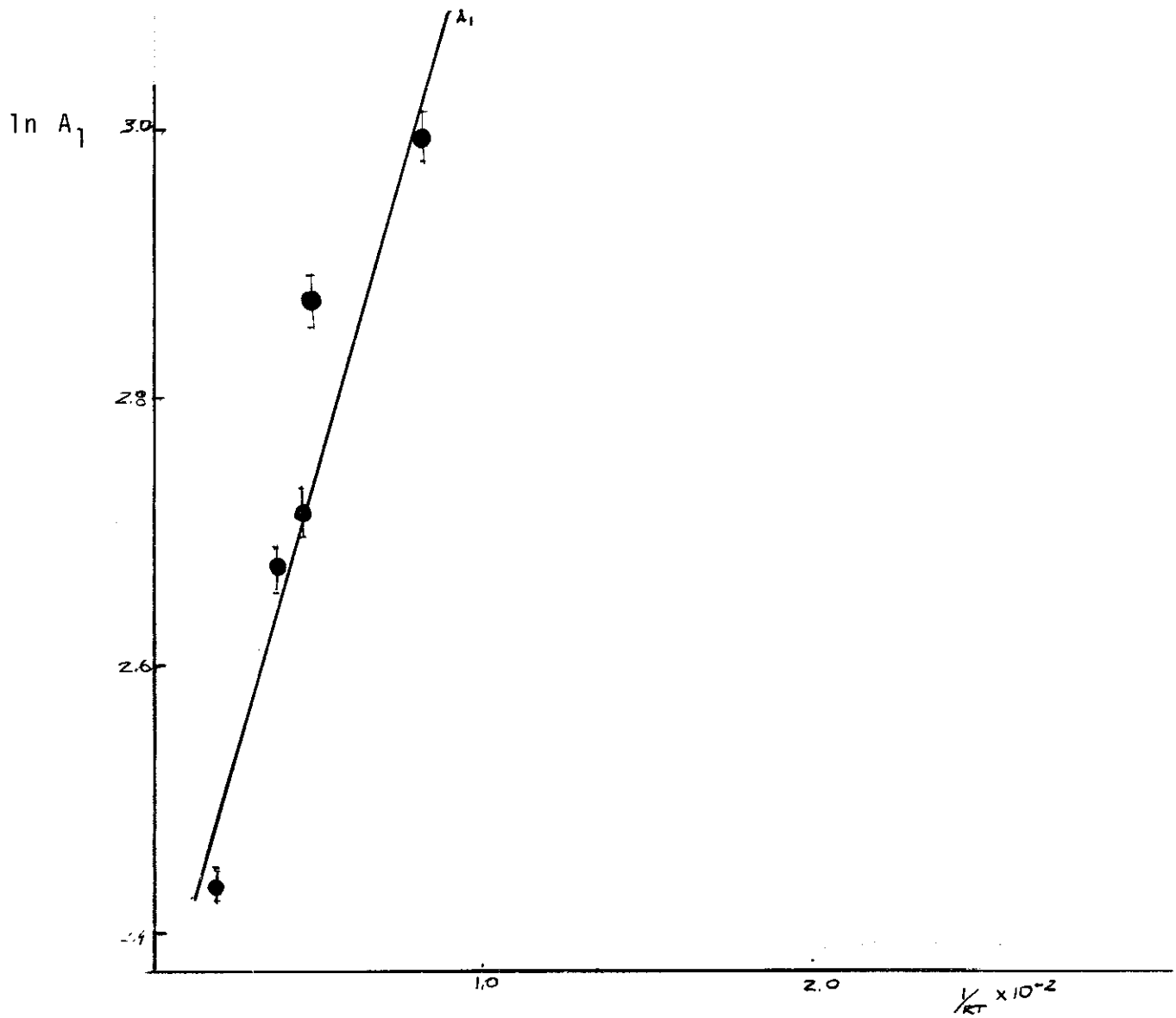
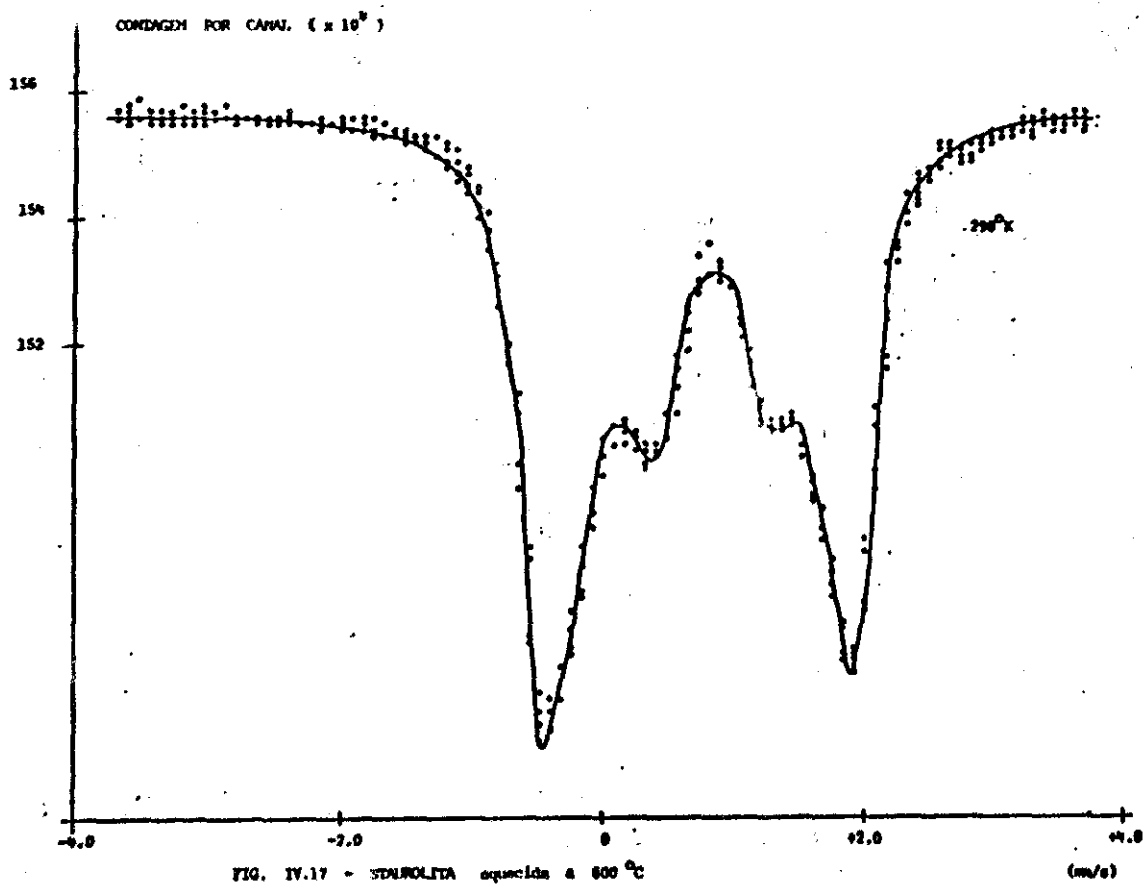
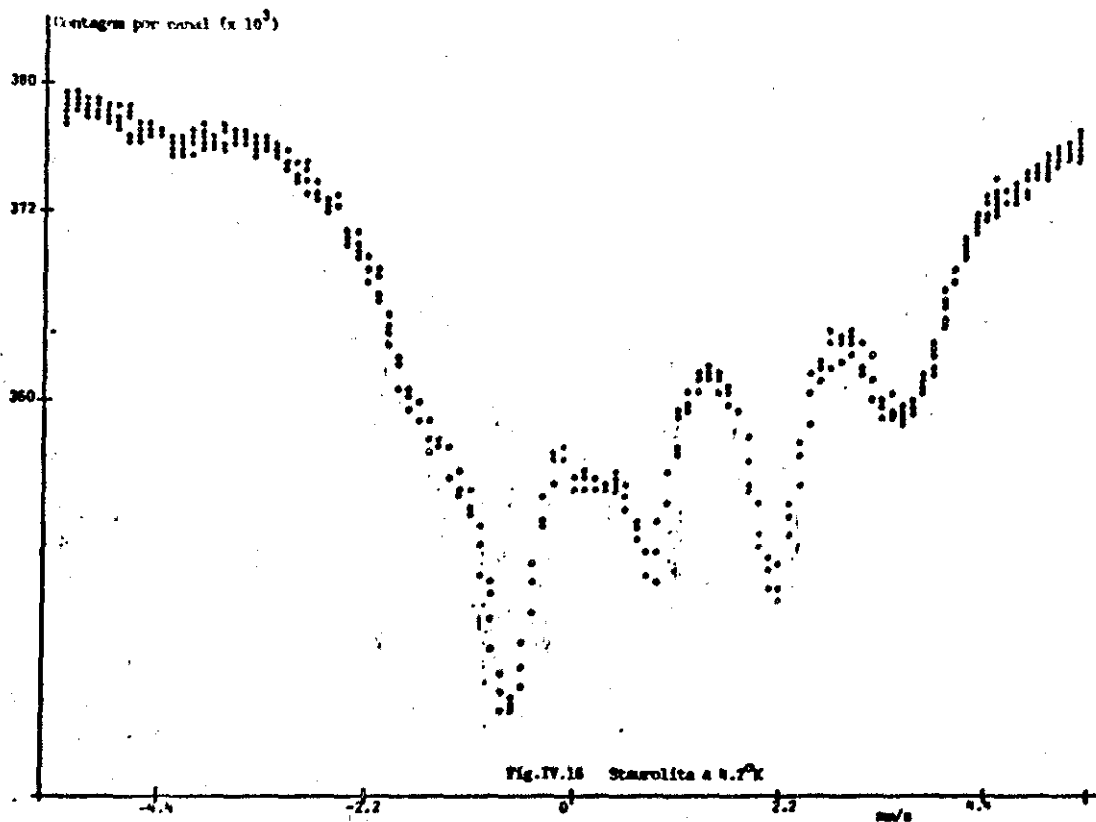


Figura IV.15

Energia de ativação da Staurolita



### 3 - Efeito de Aquecimento

A amostra de Stauroлита aquecida a  $600^{\circ}\text{C}$  em vácuo mostrou que o efeito do aquecimento é no sentido de aumentar a intensidade das linhas internas (Fig. IV.17). O melhor ajuste para este espectro foi considerando 6 linhas.

### 4 - Efeitos de Irradiação

A amostra de Stauroлита finamente pulverizada submetida a irradiação com elétrons de 2 MeV durante 1 hora com  $30\mu\text{A}$ , apresentou o espectro da Figura IV.18, onde vemos que o efeito da irradiação é no sentido de aumentar a intensidade das linhas internas. O espectro da amostra irradiada também foi ajustado para 6 linhas, não tendo-se conseguido um bom ajuste considerando apenas dois dubletes. Os parâmetros encontrados pelo processamento de dados estão na Tabela VII.

O comportamento da amostra irradiada medida em baixas temperaturas é semelhante ao encontrado na Turmalina irradiada. Há uma diminuição das linhas internas do espectro, com o abaixamento da temperatura (Fig. IV.18).

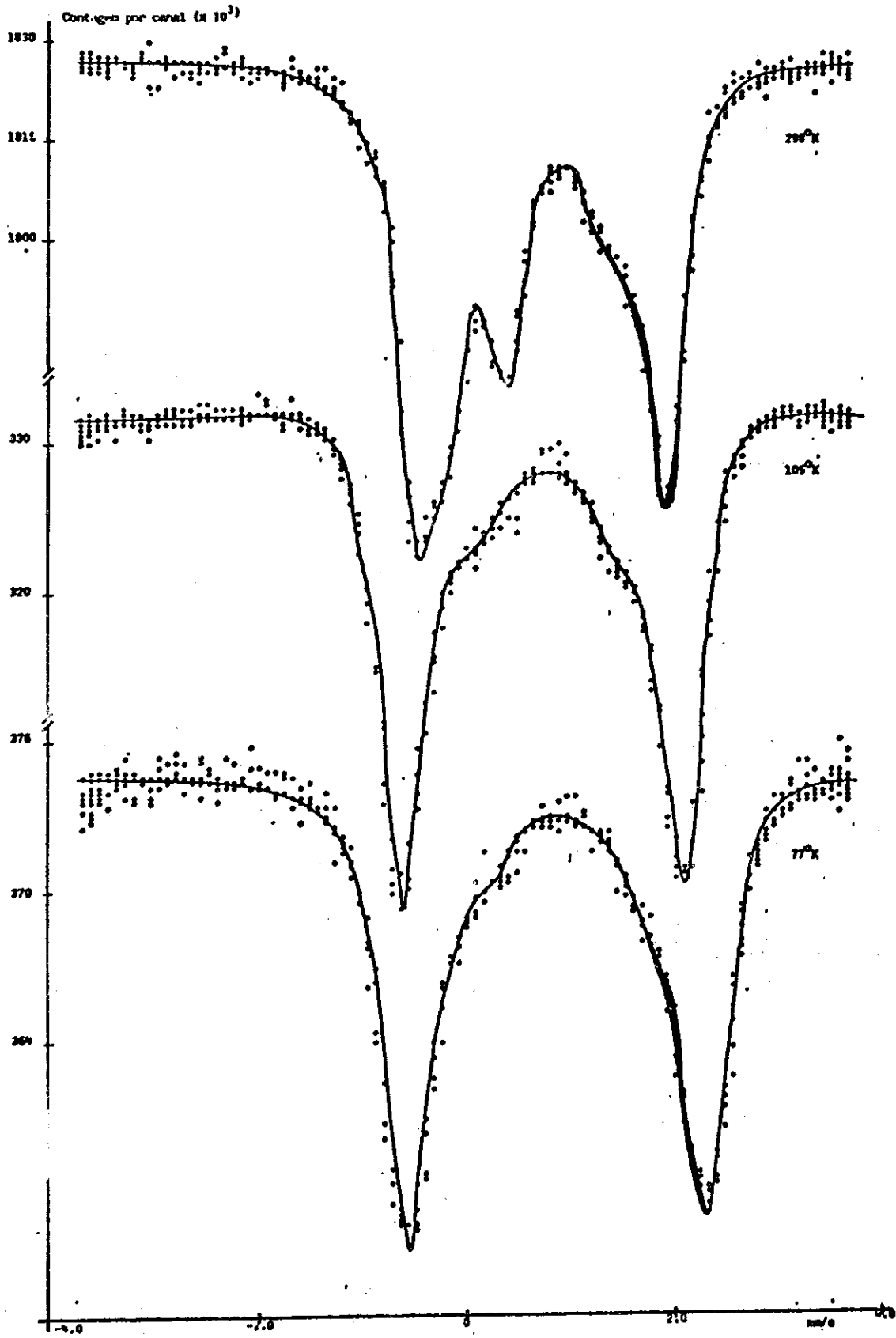


Tabela VI

Staurolita natural em função de temperatura (mm/s)

Tempe- ratura	$\delta_1$	$\Delta E_{Q_1}$	$L_1$	$\delta_2$	$\Delta E_{Q_2}$	$L_2$	$L_3$	$A_1\%$	$A_2\%$
6 <sup>o</sup> K	0.81	2.73	0.54	-	-	-	-	22.60	-
11 <sup>o</sup> K	0.82	2.73	0.53	-	-	-	-	22.29	-
23 <sup>o</sup> K	0.82	2.72	0.51	-	-	-	-	22.28	-
45 <sup>o</sup> K	0.82	2.71	0.48	0.85	2.16	0.64	-	19.96	2.30
66 <sup>o</sup> K	0.82	2.68	0.48	0.83	1.70	0.82	-	19.96	2.49
110 <sup>o</sup> K	0.81	2.62	0.47	0.85	1.55	0.85	0.56	18.04	4.02
120 <sup>o</sup> K	0.79	2.57	0.43	0.79	1.63	0.82	0.66	15.12	6.07
140 <sup>o</sup> K	0.81	2.46	0.42	0.81	1.92	0.86	0.73	14.44	7.18
285 <sup>o</sup> K	0.70	2.23	0.39	0.71	1.25	0.79	0.74	11.46	7.66

Tabela VII

Staurolita irradiada 1 hora com 30 $\mu$ A em  
temperatura ambiente (mm/s)

Tempe- ratura	$\delta_1$	$\Delta E_{Q_1}$	$L_1$	$\delta_2$	$\Delta E_{Q_2}$	$L_2$	$\delta_3$	$\Delta E_{Q_3}$	$L_3$
285 <sup>o</sup> K	0.71	2.45	0.32	0.75	1.93	0.52	0.84	0.91	0.46



## CAPÍTULO V

### INTERPRETAÇÃO

A Turmalina é um silicato complexo pertencente a uma família diferente da biotita, tendo no entretanto os sítios de Ferro semelhantes pela posição relativa dos íons Ferro, Oxigênio e hidroxilas<sup>(13)</sup>, podendo em alguns casos ter Fluor ocupando posições correspondentes a hidroxilas. O Ferro pode ocupar posições de Alumínio ou Magnésio dependendo da espécie de Turmalina.

Um espectro típico da amostra por nós estudada, à temperatura ambiente (Fig.IV.1) mostra apenas  $Fe^{2+}$  em um sítio bem definido acompanhado de um dublete interno, bastante alargado e de pequena intensidade, não havendo nenhuma indicação de consideráveis quantidades de  $Fe^{3+}$ . É importante recordar que o dublete interno só se apresenta nas Turmalinas mais concentradas em Ferro.

Os estudos de efeitos de radiação, mostraram que a intensidade dos picos relativos ao  $Fe^{2+}$  do dublete interno, aumenta com a dose de irradiação, sem que haja oxidação com doses comparáveis às das micas<sup>(25)</sup>.

A primeira hipótese que ocorre é que se trata de um outro sítio, ou conjunto de sítios, nos quais o  $Fe^{2+}$  ocuparia uma posição de simetria mais baixa, o que explicaria o valor relati-

vamente baixo da interação quadrupolar observada (1.45 mm/s). O efeito da irradiação corresponderia então a uma mudança de sítios do ion de  $Fe^{2+}$  que passaria do mais simétrico (dublete externo) para o menos simétrico (dublete interno) pela energia cedida pela radiação dos elétrons.

Esta interpretação seria compatível com a observação de que a intensidade do dublete interno aumenta quando se aquece a Turmalina. Entretanto, os efeitos observados à baixa temperatura mostraram que se tratava de fenômeno mais complexo. Com efeito, ao abaixar a temperatura a valores da ordem do Nitrogênio líquido, fomos surpreendidos pelo fato do desaparecimento das linhas correspondentes ao dublete interno.

Inicialmente supusemos que poderia estar ocorrendo que a variação da interação quadrupolar com a temperatura fosse tal que levasse a uma superposição das linhas dos dois dubletes e, portanto, a um aparente desaparecimento da interação quadrupolar correspondente ao sítio menos simétrico. Verificou-se entretanto que as variações de  $\Delta E_Q$  com a temperatura são quase paralelas e a superposição não ocorre (pág. 81).

Outras causas de desaparecimento aparente poderiam advir de uma variação relativa da probabilidade de efeito Mössbauer (fator  $f$ ) nos dois dipos de sítio. A intensidade relativa do dublete externo poderia se tornar tão mais elevada que a do interno, que este último não seria mais detectável. Realizando entretanto medidas do fator  $f$  não constatamos uma variação relativa importante entre os dois sítios.

Uma hipótese menos provável é a de que o dublete interno desaparecia por estar o ion de  $Fe^{2+}$  correspondente em relaxação lenta nas temperaturas em que o espectro desse dublete desaparece. Nestas condições o espectro total espalhar-se-ia por seis picos correspondentes à interação magnética, que teriam uma intensidade tão baixa que não seriam perceptíveis. Entretanto é difícil aceitar que o ion de  $Fe^{2+}$  possa relaxar em temperatura da ordem do Nitrogênio líquido.

A hipótese pouco aceitável de que se trataria de mudança de sítio ao abaixar a temperatura, fica efetivamente eliminada quando se observa o valor tão pequeno obtido para a energia de ativação do processo, da ordem de 0.1 Kcal/mol. Estes valores baixos são característicos de processos eletrônicos, enquanto a movimentação de átomos na rede, exige várias dezenas de Kcal<sup>(24)</sup>.

Entre os vários processos eletrônicos que ocorrem nos minerais do tipo da Turmalina estão os estudados recentemente por Pollack<sup>(25)</sup> que sugere que o dublete interno, não é devido a um sítio real, mas sim a picos de absorção correspondentes a um salto eletrônico. Temos então um espectro de relaxação devido ao salto de um elétron  $Fe^{++} \longleftrightarrow Fe^{+++}$ . Este salto já foi comprovado na Magnetita<sup>(26)</sup> e em vários silicatos.

A banda de absorção de  $14.000\text{ cm}^{-1}$  observada em muitos silicatos (vivianita, biotita, cordierita, olivina e turmalina) é atribuída a uma transferência de carga entre ions  $Fe^{++} \longleftrightarrow Fe^{+++}$  e está ligada ao pleocroísmo, o que leva os autores a pensar que estes dois efeitos são manifestações de um mesmo fenômeno físico<sup>(27)</sup>.

A idéia de transferência de cargas entre ions  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  em silicatos pode ter duas possibilidades:

- transferência de carga direta de um elétron de  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$  devida a um "overlapp" das funções de onda  $T_{2g}$  do metal.
- transferência indireta via Oxigênio consistindo de um processo de salto via "overlapp" de regiões de orbitais  $T_{2g} - p(\pi) - T_{2g}$ .

Este salto é rápido comparado com o tempo de vida do nível 14.4 KeV ( $10^{-7}$  seg). Os dois átomos envolvidos terão uma distribuição eletrônica média estatística dos estados:



Gerard e Grandjean em trabalho a ser publicado<sup>(28)</sup> consideram que a probabilidade de transição do elétron é proporcional à população de equilíbrio dos dois estados e tiram uma expressão para a interação quadrupolar e uma análoga para o deslocamento isomérico.

$$\Delta E_Q \text{ (troca)} = \frac{\Delta E_Q(2+) + \Delta E_Q(3+)}{1 + e^u} \quad (22)$$

onde  $u = E_A/RT$ , sendo  $E_A$  = energia de ativação.

A energia de ativação obtida por Pollack é de 0,02eV, da ordem de grandeza daquelas medidas por nós.

Apesar desta concordância, uma dificuldade básica é aparente para a aceitação deste mecanismo de relaxação: a ausência de  $Fe^{3+}$  em nossos espectros. Ainda que tentamos, não foi possível -

vel fitar os espectros das Turmalinas por nós investigadas atribuindo uma fração dos picos internos à presença de  $Fe^{3+}$ .

Para melhor esclarecer o mecanismo do fenômeno estudado, buscando na literatura, encontramos um outro silicato, a Staurolita, com características semelhantes à Turmalina. Bancroft e Burns<sup>(7)</sup>, sugerem que os picos internos da Staurolita, são devidos a  $Fe^{2+}$  na posição do  $Al^{3+}$ . Foram feitos estudos em função de temperatura e comprovamos que o comportamento do dublete interno é semelhante ao da Turmalina, diferindo apenas quando submetida à temperatura de Hélio líquido, pois apresenta a essa temperatura um espectro de relaxação magnética, com seis linhas muito alargadas. Aquecimento a alta temperatura ( $600^{\circ}C$ ) aumenta a área do dublete interno, a irradiação também aumenta a intensidade das linhas deste dublete e em baixas temperaturas há o desaparecimento.

A interpretação mais provável parece-nos ser a seguinte:

Existem na Turmalina, assim como na Staurolita o  $Fe^{2+}$  no sítio mais abundante e uma fração em posição substitucional no sítio do  $Al^{3+}$ . Não pensamos que este sítio seja mais distorcido que o primeiro e portanto responsável pela pequena interação quadrupolar observada. O que provavelmente ocorre é que na substituição do  $Al^{3+}$  por  $Fe^{2+}$  cria-se uma vacância de ion negativo (possivelmente correspondente ao  $OH^{-}$ )<sup>(29)</sup>. Estas vacâncias são eletrofílicas e tendem a capturar elétrons. Em baixas temperaturas o elétron está localizado na vacância e com o aumento da temperatura o elétron se delocaliza entre a vacância e o  $Fe^{2+}$ , sen-

do este então o mecanismo de relaxação a considerar.

Quando localizado na vacância o ion de  $Fe^{2+}$  tem o quadrupolo correspondente ao sítio "normal". Quando o elétron se aproxima do  $Fe^{2+}$  ele modifica o valor do gradiente de campo elétrico. Atuando como uma carga externa ele tende a diminuir o valor da contribuição dos elétrons de valência<sup>(30)</sup>.

Com o aumento de temperatura aumenta o número de íons de  $Fe^{2+}$  que participam no processo de troca eletrônica com as vacâncias.

O efeito da irradiação pode ser portanto explicado, pois este tende a criar vacâncias na rede cristalina, aumentando assim, para uma dada temperatura a probabilidade de íons de  $Fe^{2+}$  participarem no processo eletrônico.

É interessante observar, que a interpretação acima proposta, acarreta que picos internos do espectro sejam efetivamente de relaxação eletrônica e portanto tem intensidade que é dependente do tempo. Uma possibilidade de observar isto seria utilizando a espectroscopia Mössbauer de coincidência, na qual é possível variar o tempo de medição do espectro em intervalos de  $10^{-7}$  seg e observar assim a parte que é temporalmente dependente<sup>(31)</sup>. Aliás é interessante notar que esta dependência do tempo, faz com que efetivamente não seja observada nos espectros de Raios-X um segundo sítio correspondente a esses picos da Staurolita e da Turmalina.

Uma outra consequência que acarreta a nossa interpretação é que nas Turmalinas ou Staurolitas, a presença dos picos internos sendo devido ao efeito de irradiação por radioatividade na

tural é de se esperar que a intensidade destes picos aumente com a idade do mineral. Isto fornecerá a base para uma possível datação destes minerais pelo efeito Mössbauer, o que se acha em estudo presentemente em nosso laboratório.

REFERÊNCIAS

- (1) R.W. Wood, "Physical Optics", Macmillan, N.Y. 1934.
- (2) W. Kuhn, Phil. Mag: 8, 625 (1929).
- (3) P.B. Moom, Proc. Phys Societ; A64, 77 (1951).
- (4) K.G. Malmfords, K. Sieghahn (ed.), "Beta and Gamma-Ray Spectroscopy", North-Holland, Amsterdam, 1955, Chap. XVIII (II).
- (5) W.E. Lamb, Phys. Rev. 55, 190 (1939).
- (6) G.K. Wertheim, "Mossbauer Effect Principles and Applications", Acad. Press N.Y. (1964).  
R.H. Herber, V.I. Goldanski, "Chemical Application of Mossbauer Spectroscopy", Acad. Press, (1968).
- (7) G.M. Bancroft, A.G. Maddock, and R.G. Burns, Geochim. et Cosmoch. Acta, 31, 2219 (1967).
- (8) S.L. Ruby, "Mossbauer Effect Methodology", 8, 263 (1973).
- (9) G.M. Bancroft, "Mossbauer Spectroscopy", McGraw-Hill (1973).
- (10) E.M.B. Saitovitch, Tese C.B.P.F. (1973).
- (11) C.S. Hurlbut Jr., "Dana's Manual of Mineralogy", 18th edition, John Wiley, (1971).
- (12) Deer, Howie and Zussman "An Introduction to the Rock-forming Minerals", Longmans, Green and Co. Ltd. London 1969.
- (13) M.G. Townsend, J. Chem. Solids, 31, 2481 (1970).
- (14) T. Tsang, A.N. Thorpe, G. Donnay and F.E. Senftle, J. Phys. Chem. Solids 32, 1441 (1971).
- (15) G.H. Faye, P.G. Manning and E.H. Nickel, "The Mineralogist" , 53, 1177 (1968).
- (16) M.J. Buerger, Charles Burnham and Donald R. Peacor, Acta Cryst. 15, 583 (1962).



- (17) R.W.T. Wilkins, E.F. Farrell, and C.S. Naiman, J. Phys.Chem. Solids, 30, 43 (1969).
- (18) I. Nāray-Szabō and K. Sasvāri, Acta Crystallogr.11,862(1958).
- (19) Dee, Howie and Zussman, "Rock forming Minerals" vol.1 (Ortho and Ring Silicates), Longmans, London 1975.
- (20) R. Ingalls, Physical Review, 133, 3A (1964).
- (21) C.S. Hogg, R.E. Meads, Mineralogical Magazine 37, nº 289 , 606 (1970).
- (22) G.N. Nyussik, Ya. M., Platonov, Izv. Akad. Nauk SSR, Ser.Geol. (2), 146, 1970.
- (23) V.F. Belov, V.G. Pilnev, A.F. Belov, Conference Internationa le sur les Applications de la Spectroscopie Mōssbauer-Ben - dor-France (1974).
- (24) David Virgo and Stefan S. Hafner, Mineral. Soc. Amer. Spec., Pap. 2, 67-81 (1969).
- (25) H. Pollack and C. Herinckx, argigo apresentado na "Internationa l Conference on Mossbauer Spectroscopy, Cracow-Poland , 1975.
- (26) A. Rosencwaig, Canadian Journal of Physics, 47,2309 (1969).
- (27) H. Pollak et W. Bruyneel, Journal de Physique, Colloque C6, Tome 35, C6-571 (1974).
- (28) F. Grandjean and A.Gerard, Mossbauer Spectra in the presence of a fluctuating electric field gradient, Comunicaçāo privada.
- (29) Takeiuchi and Aikawa and Yamamoto, Zeitschrift für Kristallographie, Bd. 136, S.1-22, (1972).
- (30) N.N. Greenwood, T.G. Gibb, "Mossbauer Spectroscopy", Chapman and Hall Ltd., London (1971).
- (31) Gilbert Hoy, "Coincidence Mossbauer Spectroscopy", "Mossbauer Effect Methodology", 6, 109 (1971), Plenum Press.
- (32) W.L. Brown, R.C. Fletcher and S. Machlup, Phys. Rev., 90 , 709 (1953).  
R.C. Fletcher and W.L.Brown, Phys.Rev.,92,585 (1953).