

EFEITO MÖSSBAUER EM MICAS IRRADIADAS COM ELÉTRONS

TESE DE MESTRADO

a ser defendida

por

VALDERES DRAGO

no

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Rio de Janeiro

- 1974 -

537.5352
D 7 59

537.5352
C 7 11
E 759

VALDERES DRAGO
TESE DE Mestrado

EFEITO MÖSSBAUER EM MICAS IRRADIADAS COM ELÉTRONS

Novembro/1974

ÍNDICE

Agradecimentos	i
Resumo	ii
I. INTRODUÇÃO	1
II. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	4
1. Parâmetros Mössbauer e estados de oxidação do ferro	5
III. CONSIDERAÇÕES SOBRE A ESTRUTURA DOS SILICATOS LAMINARES	10
1. Muscovita	10
2. Fuchita	14
3. Biotita e flogopita	14
4. Vermiculita	15
5. Talco	16
IV. PARTE EXPERIMENTAL	23
1. Espectrômetros	24
2. Descrição e preparação das amostras	25
3. Sistemas de baixas temperaturas	27
4. Características do acelerador linear de elétrons	29
5. Sistemáticas das medidas e irradiações	30
6. Aquecimentos e hidrogenação	31
7. Processamento dos dados	32
V. RESULTADOS EXPERIMENTAIS	
A) APRESENTAÇÃO	39
1. Flogopita e talco	40
2. Muscovitas	41
3. Biotita	42
4. Fuchita	45
5. Vermiculitas	48

B) INTERPRETAÇÃO	
O processo de oxidação	63
O processo de redução nas vermiculitas	64
O comportamento complexo da Vermiculita RGS	65
O comportamento complexo da Fuchita Bahia	66
CONCLUSÃO	68
Referências	70

"Conheço gente que nasceu com a verdade em seu berço, que não se enganou jamais, que não avançou um passo em toda a sua vida, pois que havia *chegado* quando tinha ainda ranho no nariz. Sabe o que está bem, soube sempre. Tem pelos outros a severidade e o desprezo que lhe confere a segurança triunfal de ter razão. Não me pareço com esta gente. A verdade não me foi revelada no batismo, não a recebi de meu pai, nem da classe de minha família. O que aprendi me custou caro, o que sei foi adquirido à minha custa. Não tive uma só certeza que não me tivesse vindo, ao contrário, que pela dúvida, a angústia, o suor, a dor da experiência. Tenho também, respeito pelos que não sabem, pelos que procuram, que tateiam, que erram. Pelos ^{para os} ~~que as~~ quais a verdade é fácil, espontânea, bem entendido, tenho por eles uma certa admiração, mas dou-lhes pouco interesse. Quando morrerem, quando escreverem em seus túmulos: *ele teve sempre razão*, é que o merecem, e nada mais!"

(Aragon)

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Jacques Danon pela sua orientação e acolhida no Laboratório de Física Molecular e Estado Sólido do CBPF.

À Professora Elisa Saitovitch pela sua colaboração direta durante a realização deste trabalho.

Aos Professores Henrique Mattievich e Ney Vugman pelas úteis discussões.

Agradeço também a colaboração das seguintes pessoas:

os geólogos Rita e Valter e ao Professor Hêlio Campos pela doação de várias amostras.

Alvaro Saavedra pelos espectros de raios X.

Vanda Regina Ribeiro e Francira Sanchez, pelas inúmeras irradiações no acelerador linear.

Henrique Duarte da Fonseca pela sua assistência no laboratório de baixas temperaturas.

Rubens Carrilho e ao Sr. Alfredo Ventura pela assistência na parte eletrônica.

Ao Sr. Eduardo Styzel pelos seus trabalhos em vidro

Luís Reis pela sua assistência nos trabalhos com o computador.

Lais de Carvalho Ventura pelo seu eficiente trabalho de datilografia.

Por fim, quero agradecer a todas as pessoas com quem pude aprender e que contribuíram direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

R E S U M O

Utiliza-se a espectroscopia Mössbauer Fe^{57} para estudar os efeitos da irradiação com elétrons de 2MeV em monocristais de silicatos laminares naturais, como micas do tipo muscovita, fuchita, biotica, vermiculita e flo-gopita e num talco.

A identificação dos produtos de radiólise mostra a ocorrência de efeitos de oxi-redução, que em alguns casos apresentaram uma dependência complexa com a dose de irradiação. Os efeitos de irradiação se manifestam também pelo decréscimo acentuado do fator de Lamb-Mössbauer, no alargamento das linhas dos espectros e em alguns casos por efeitos típicos de "radiation damage". Estudos paralelos de aquecimentos em atmosfera inerte e hidrogenação, nos permitiram propor mecanismos de reações para os processos de oxidação e de redução.

I. INTRODUÇÃO

Uma partícula carregada de alta energia ao atravessar um sólido, sofre um processo de interação complexo, perdendo a sua energia por choques elásticos e inelásticos, que podem produzir a excitação e ionização dos átomos e moléculas constituintes, bem como a ruptura (radiólise) das unidades moleculares e defeitos de rede. A des-excitação do sólido envolve uma redistribuição de energia, através de processos físicos e químicos. Os processos físicos envolvem em geral o deslocamento dos átomos de suas posições iniciais, mudando a simetria local da rede. Os processos químicos envolvem trocas eletrônicas, que muitas vezes se dão através de portadores de carga formados por radiólise, com a possível mudança no estado de carga de alguns dos átomos constituintes.

A determinação do número de oxidação não é um problema trivial, porque as técnicas clássicas tais como, a cristalografia de raios X não pode distinguir entre dois íons polivalentes, por exemplo Fe^{+2} e Fe^{+3} e as análises químicas podem fornecer valores irrealis para estes dois íons, especialmente quando em minerais, que muitas vezes são de difícil dissolução e quase sempre apresentam outros íons de metais de transição, os quais são facilmente oxidados ou reduzidos⁽¹⁾.

A determinação do estado de oxidação do ferro, ou a razão dos estados de oxidação, é de considerável importância geológica para explicar fenômenos tais como, o grau de ordenamento catiônico, cor, pleocroísmo, oxidação e a ação do intemperismo em minerais.

A espectroscopia Mössbauer tem se mostrado uma técnica de análise de interesse para estudar efeitos de irradiação, em virtude das característi-

cas especiais que ela apresenta. Ela usa um método não destrutivo de análise "in situ", que permite identificar através dos parâmetros de estrutura hiperfina, os diferentes estados de oxidação e mudanças de simetria, nas vizinhanças do átomo Mössbauer, induzidas por irradiação. Os defeitos criados por irradiação afetam vários parâmetros do espectro Mössbauer:

- Os diferentes números de oxidação, podem em geral ser claramente distinguidos e caracterizados principalmente pelo deslocamento isomérico.
- O desdobramento quadrupolar, é particularmente sensível à mudanças na estrutura local. Os efeitos maiores ocorrem quando o estado de carga do átomo Mössbauer muda, ou se o átomo é deslocado do seu sítio para outro de simetria diferente.
- As interações magnéticas são menos sensíveis à efeitos de irradiação, que os dois parâmetros anteriores, porque para um dado estado de carga, a magnitude das interações hiperfinas é dependente de um ordenamento de longo alcance, e portanto responde apenas moderadamente à mudanças locais na estrutura⁽²⁾.
- Absorção ressonante sem recuo: em geral se observa como consequência de efeitos de irradiação uma redução na intensidade das linhas de ressonância, que é em geral interpretada⁽²⁾ pela amorfização parcial do cristal devido à formação de defeitos na rede.
- Alargamento de linhas: a formação de espécies instáveis por efeitos de irradiação, podem ser responsáveis pelo alargamento das linhas do espectro Mössbauer⁽²⁾.

A espectroscopia Mössbauer já foi usada com sucesso para a identificação dos produtos de radiólise em ferricianetos hidratados, observando-se a redução do complexo trivalente para o composto bivalente corresponden-

te⁽³⁾. O mecanismo de reação proposto para explicar o efeito de redução, es
tã baseado na formação e rápida aniquilação de radicais livres H[•], origina-
dos da radiólise das águas de cristalização. Igualmente observou-se que a
redução do íon ferricianeto só é possível quando existem moléculas de água
na rede cristalina.

No presente trabalho, usou-se a espectroscopia Mössbauer para estu-
dar os efeitos da irradiação com elétrons de 2MeV, em alguns silicatos lami-
nares naturais. Realizamos, dentro das nossas possibilidades, um estudo sis-
temático para explorar o comportamento diferencial de cada composto com as
suas variações estruturais.

O capítulo II apresenta um breve resumo dos parâmetros Mössbauer que
são relevantes para o presente trabalho. O capítulo III pretende apresentar
um breve resumo sobre os dados cristalográficos destes compostos, que tive-
mos conhecimento através da literatura. O capítulo IV descreve o arranjo
experimental e o método de trabalho empregados. Finalmente no capítulo V,
apresenta-se os resultados experimentais obtidos e suas interpretações, quan-
do possível.

II. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

A Espectroscopia Mössbauer está baseada no fenômeno de absorção e emissão ressonante de raios gama sem recuo (efeito Mössbauer). Para os átomos ligados dentro de uma rede cristalina, a energia de recuo dos átomos emissores (ou absorvedores) é comunicada à rede sob forma de quanta de energia vibracional (fonons). Existe uma probabilidade finita f , para que a emissão (ou absorção) da radiação gama se efetue sem a excitação de fonons - onde f é o fator de Lamb-Mössbauer. A expressão geral para a fração ressonante sem recuo é dada por:

$$f = \exp \left[- \frac{4\pi^2 \langle x^2 \rangle}{\lambda^2} \right]$$

onde λ é o comprimento de onda de raio gama e $\langle x^2 \rangle$ é a componente do deslocamento quadrático médio do núcleo emissor (ou absorvedor) na direção do raio gama. Entretanto $\langle x^2 \rangle$ não é um observável, e para cada modelo de sólido f assume uma expressão particular.

A energia do foton emitido ou absorvido sem excitação de fonons é determinada principalmente pelas propriedades nucleares, mas é afetada, ainda que em escala muito menor, pela distribuição de cargas externas ao núcleo (interações hiperfinas). As experiências de espectroscopia Mössbauer necessitam de uma fonte e de um absorvedor. Utiliza-se normalmente uma fonte monocromática (onde o nível de energia Mössbauer está degenerado), constituindo uma referência para analisar as interações hiperfinas no absorvedor.

A largura natural de linha (Γ) associada a vida média $\sigma = 98 \times 10^{-9}$ s do nível de 14,4 KeV do Fe^{57} é: $\Gamma = 6,5 \times 10^{-9}$ eV. Esta largura de linha é inferior às perturbações na energia do raio gama provocadas pelas in-

terações hiperfinas entre o núcleo e sua distribuição eletrônica envoltória ($\geq 10^{-8}$ eV). Conseqüentemente, a medida das energias de ressonância permite resolver a estrutura hiperfina dos níveis nucleares.

Os princípios e aplicações da Espectroscopia Mössbauer estão amplamente descritos em literatura especializada⁽⁴⁾.

1 - PARÂMETROS MÖSSBAUER E ESTADOS DE OXIDAÇÃO DO FERRO

O Hamiltoniano de interação hiperfina é a soma de três termos: uma contribuição de monopolo elétrico E_0 (deslocamento isomérico); uma contribuição dipolar elétrica E_2 (desdobramento quadrupolar), e uma contribuição dipolar magnética M_1 (Interação magnética).

Os parâmetros Mössbauer relevantes para o presente trabalho, são o deslocamento isomérico (δ) e o desdobramento quadrupolar (ΔE_q).

i) O deslocamento isomérico se manifesta como um afastamento da velocidade zero da centróide do espectro de ressonância; ele é conseqüência da diferença, para o estado excitado e fundamental do núcleo Mössbauer, da energia de interação Coulombiana entre a densidade eletrônica no sítio nuclear e a distribuição de cargas nucleares. O deslocamento isomérico de um absorvedor (A) em relação a uma fonte (F) é dado por:

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

$\langle R^2 \rangle_{ex}$ e $\langle R^2 \rangle_f$ são os raios quadráticos médios para a distribuição de cargas nucleares para o estado excitado e fundamental; Z é o número atômico do núcleo e $|\psi(0)|^2$ é a densidade eletrônica no núcleo, que numa aproximação

mação não relativística, apresenta apenas contribuição dos orbitais s . Embora as mudanças no deslocamento isomérico são devidas à variações na densidade de elétrons s , ele também difere para as diferentes configurações d^n .

Cálculos de Hartree-Fock para diferentes configurações d^n feitos por Watson⁽⁵⁾, mostram que um decréscimo no número de elétrons d causa um acréscimo considerável na densidade total de elétrons s no núcleo de ferro, devido principalmente à mudanças na densidade $3s$ no sítio nuclear (efeito de blindagem).

Como para o Fe^{57} ($\langle R^2 \rangle_{ex} - \langle R^2 \rangle_f$) é negativo, devemos esperar que um íon d^6 (Fe^{+2}) deva apresentar um deslocamento isomérico apreciavelmente maior que um íon d^5 (Fe^{+3}). Além disso o valor de δ é função da ionicidade das ligações químicas e do grau de delocalização dos elétrons nas ligações π e σ do ferro.

A faixa de valores para o deslocamento isomérico encontrada em silicatos, para as espécies de Fe^{+2} e Fe^{+3} spin alto (high spin), e Fe^{II} e Fe^{III} spin baixo (low spin), é dada na figura 1a⁽⁶⁾. Note que para as espécies de Fe^{+2} e Fe^{+3} , δ apresenta uma marcada tendência para valores menores quando o número de coordenação decresce.

ii) No estado excitado ($I = 3/2$) o núcleo de Fe^{57} possui um momento quadrupolar Q , o qual interagindo com um gradiente de campo elétrico (EFG), levanta parcialmente a degenerescência deste nível ($m_I = \pm 1/2$, $m_I = \pm 3/2$), resultando duas transições permitidas com o estado fundamental. A separação dos dois níveis é o desdobramento quadrupolar ΔE_q ,

$$\Delta E_q = \frac{1}{2} e^2 q Q \left(1 + \frac{1}{3} \eta^2\right)^{1/2}$$

$q = V_{zz}/e =$ a componente z do EFG

e = carga do elétron

η = parâmetro de assimetria = $(V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}$, onde

$$|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|.$$

O desdobramento quadrupolar é uma medida do desvio da simetria cúbica apresentado pelas cargas externas ao núcleo. Estas cargas podem ser os elétrons de valência ou cargas iônicas na rede cristalina. É conveniente dividir o gradiente de campo nestas duas contribuições. Por simplicidade vamos supor que $\eta = 0$; podemos então expressar q como:

$$q = (1 - \gamma_{\infty})q_{lat} + (1 - R)q_{val}$$

onde:

q_{lat} = contribuição da rede

q_{val} = contribuição de valência

R e γ_{∞} são os fatores de anti-blindagem de Sternheimer.

Os fatores de Sternheimer não alteram o sinal de q_{lat} e q_{val} , porque γ_{∞} em geral é muito grande (da ordem ~ 10) e R é sempre menor que 1 (da ordem de 0,2 a 0,3 para o Fe^{57}). O termo q_{val} para o Fe^{+3} é sempre nulo em qualquer simetria.

Estas duas contribuições podem em princípio sere calculadas, mas na prática os cálculos são complicados por muitos fatores. O termo q_{val} surge do gradiente de campo produzido pela assimetria da configuração d^6 do Fe^{+2} , mas o desdobramento quadrupolar é reduzido do seu valor máximo de 4,50 mm/s⁽⁷⁾ pela população de Boltzmann dos níveis d superiores, pela in

teração spin-órbita, pelo campo cristalino e efeitos de covalência. Estes termos são particularmente difíceis de calcular em sistemas tão complexos como são os silicatos minerais.

A contribuição de rede pode ser expressa como:

$$q_{lat} = \sum_i \frac{Z_i (3 \cos^2 \theta_i - 1)}{r_i^3}$$

onde: Z_i é a carga efetiva de cada ligante

r_i é a distância do núcleo de ferro a cada ligante

θ_i é o ângulo que cada ligante forma com o eixo z.

Entretanto o cálculo de q_{lat} é dificultado por vários fatores. Primeiro, é difícil atribuir o valor das cargas elétricas aos diferentes ligantes do ferro. Segundo, devido a contribuição dos íons mais distantes a somatória converge apenas com r^{-1} . Terceiro, q_{lat} é muito sensível a posição dos ligantes, e pequenos erros nas suas posições pode resultar em discrepâncias apreciáveis. Este último fator é muito relevante para o caso dos silicatos laminares onde os parâmetros cristalográficos apenas são conhecidos com erros apreciáveis. A figura 1b apresenta os valores observados do desdobramento quadrupolar para diferentes simetrias em silicatos minerais de estruturas conhecidas.

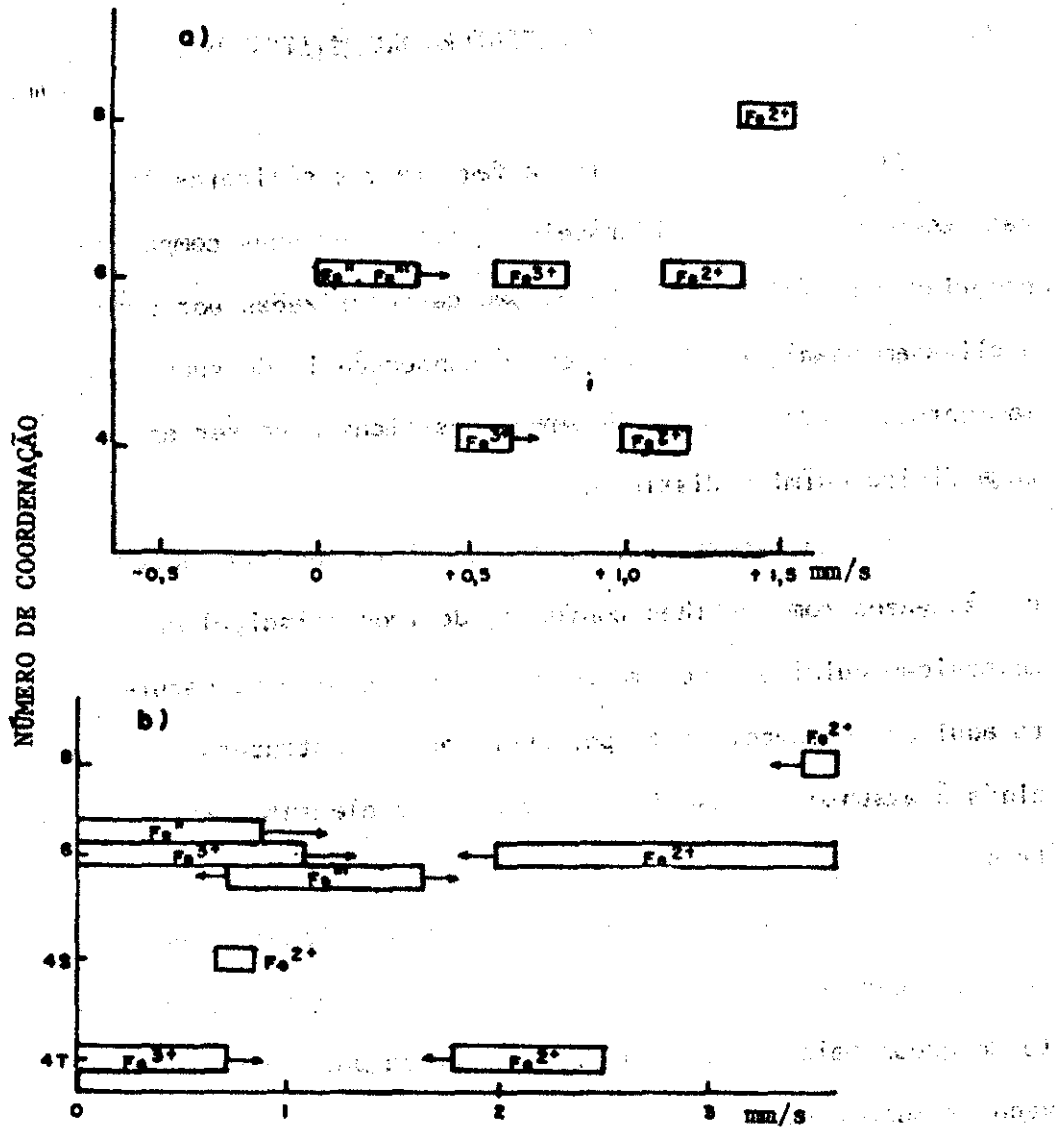


FIG. 1

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 δ nesta figura são dados em relação ao ferro em matriz de aço inoxidável.

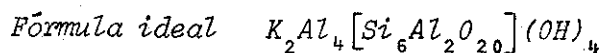
III. CONSIDERAÇÕES SOBRE A ESTRUTURA DOS SILICATOS LAMINARES

As micas são minerais da família dos silicatos laminares que apresentam, como um todo, consideráveis variações em suas composições químicas e propriedades físicas, mas todas são caracterizadas por uma morfologia planar e clivagem basal perfeita, o que é consequência de suas estruturas atômicas laminares. Cada elemento do grupo das micas deve ser encarado como um sistema físico-químico distinto.

Elas apresentam estruturas complexas que são descritas na literatura às vezes com detalhes confusos, devidos principalmente às variações na composição química e no empacotamento que ocorre na natureza. Deve ser posto aqui que o levantamento pormenorizado da estrutura dessas substâncias ainda é assunto de pesquisas, havendo uns elementos mais estudados que outros.

A seguir vamos tentar descrever sumariamente, um esquema de estrutura ideal para estes compostos. Começaremos pela muscovita por ser o elemento do grupo mais bem estudado; a estrutura das micas restantes pode ser derivada da muscovita.

1 - MUSCOVITA



A estrutura da muscovita⁽⁸⁾ apresenta retículos bidimensionais (laminas ou folhas) formados pela união de tetraedros de $(Si, Al)O_4$, os quais compartilham três dos seus oxigênios com os tetraedros vizinhos. Em cada folha todos os vértices livres dos tetraedros têm a mesma orientação. Duas des

As folhas se superpõem com os vértices livres dirigidos para dentro (ver fig. 2a e 2b), e são ligadas por um plano de cátions de Al^{+3} . Esses cátions ocupam o centro de um octaedro formado por quatro oxigênios apicais das lâminas de silicato e duas oxidrilas adicionais que completam a coordenação seis.

Os íons OH estão situados no eixo dos hexágonos formados pela união dos vértices dos tetraedros. Os íons da camada octaédrica determinam a posição das duas lâminas tetraédricas, tal que elas estão deslocadas umas das outras de $a/3$ na direção $[100]$.

Devido a substituição que ocorre nas micas do Si pelo Al (na proporção de 3Si/1 Al) nas lâminas tetraédricas, estas adquirem carga elétrica líquida negativa que é então balanceada pela adição de íons de K^+ entre elas, os quais se alojam ao longo do eixo dos hexágonos formados pelos oxigênios basais da lâmina de silicato, e portanto com coordenação 12. A distância entre duas lâminas equivalentes é de 10 \AA ou um múltiplo de 10 \AA .

Os hexágonos podem estar superpostos de seis modos diferentes. Assim, um hexágono pode estar relacionado com o outro por uma rotação de 0° ou por um múltiplo de 60° , e isto combinado com o deslocamento de $a/3$ introduzido pela lâmina octaedral determina a localização dos átomos correspondentes em células sucessivas.

Várias sequências de rotações laminares são possíveis, e quando repetidas regularmente formam células unitárias com 1, 2, 3 ou mais lâminas compostas. Os tipos de micas que aparecem neste trabalho apresentam basicamente dois polimorfismos: um que recebe o símbolo de 1M com célula unitária monoclinica formada por uma lâmina composta com empilhamento coerente de 0° . O outro, símbolo de 2M1, com célula monoclinica formada de 2 lâminas compostas com empilhamento de $\pm 120^\circ$ (9).

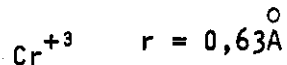
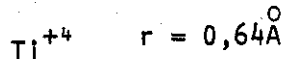
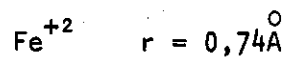
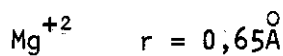
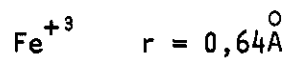
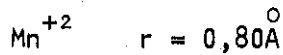
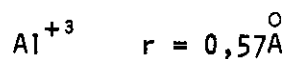
As muscovitas apresentam poucas variações polimórficas sendo fortemente predominante a forma 2M1, cuja célula unitária apresenta $a=5,19\text{Å}$, $b=9,04\text{Å}$, $c=20,08\text{Å}$ e $\beta=95^{\circ}30'$ ⁽¹⁰⁾. A forma 1M é predominante nas biotitas e flogopitas. A célula unitária de uma biotita 1M apresenta $a=5,49\text{Å}$, $b=9,40\text{Å}$, $c=10,34\text{Å}$ e $\beta=100^{\circ}4'$ ⁽¹¹⁾.

As micas são sub-divididas em dioctaédricas, quando a ocupação dos sítios octaedrais é de 2/3, e trioctaédricas quando eles estão completamente ocupados. Esta distinção é facilmente estabelecida pela Espectroscopia Mössbauer, através do desdobramento quadrupolar do dublete externo do Fe^{+2} ; nas dioctaédricas ele é da ordem de 3,0 mm/s, enquanto que para as trioctaédricas é da ordem de 2,6 mm/s (medidos a temperatura ambiente).

A muscovita e a fuchita (às vezes também chamada de muscovita crômica) são dioctaedrais; a biotita, a vermiculita e a flogopita são trioctaedrais.

Estes compostos naturais sofrem uma gama enorme de substituições isomórficas, o que vai determinar a alteração nos parâmetros de rede da estrutura ideal, formando-se a partir daí os diferentes tipos de micas. Assim, para os tipos aqui apresentados é comum encontrar uma percentagem variada de Na^+ nos sítios de K^+ . Nas dioctaédricas, os sítios octaedrais são populados principalmente por Al^{+3} mas é comum aparecer como substituintes íons de Fe^{+2} , Fe^{+3} , Mn^{+2} , Cr^{+3} , Ti^{+4} , Li^+ etc... Nas trioctaédricas os sítios octaedrais são ocupados principalmente por Mg^{+2} e Fe^{+2} e como substituintes aparecem íons de Fe^{+3} , Al^{+3} , Mn^{+2} , Ti^{+4} , etc...

Estas substituições são possíveis devido às semelhanças nos raios iônicos (r):



A estrutura ideal descrita acima, foi sendo paulatinamente modificada em busca de um novo modelo que descrevesse de forma mais coerente a estrutura real. Assim Radoslovich⁽¹⁰⁾ em 1960 propõe um desvio da simetria hexagonal nas lâminas de silicato onde se formam dois sítios tetraédricos com dimensões diferentes, sendo que o Al substituinte popula o sítio maior.

Em 1963 Veitch⁽¹²⁾, abandona o modelo geométrico de octaedros regulares, para explicar a expansão do parâmetro de rede na direção normal às lâminas, devido à substituição de íons maiores nos sítios octaedrais. Ele propõe o esquema de empacotamento de lâmina octaédrica que é reproduzido na fig. 3, onde se diferenciam dois sítios octaédricos estruturalmente distintos. O sítio A é menor que o sítio B e existem dois sítios A para um B. Eles formam octaedros distorcidos com arestas em comum. O sítio A, apresenta as oxidrilas em posição CIS e no sítio B, elas estão em coordenação TRANS. Na estrutura ideal das dioctaédricas, o sítio B está vago, mas na estrutura real, ele pode estar populado dentro de limites que não afetam a estabilidade da estrutura. Na muscovita a distância média cátion-ânion é de 1,95Å^o para o sítio A e 2,20Å^o para o sítio B⁽¹²⁾. Entretanto, existem evidências de que a distância metal-OH é um pouco menor que a distância metal-O em ambos os sítios, tanto nas dioctaédricas⁽¹⁰⁾ como nas trioctaédricas⁽¹¹⁾. Na muscovita a população máxima dos sítios B pode chegar até a 20%⁽¹³⁾.

Os cátions substituintes trivalentes tendem a ocupar o sítio A e os divalentes, por terem raio iônico maior, tendem a ocupar o sítio B.

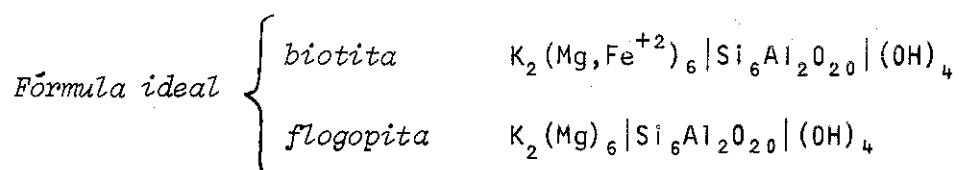
Radoslovich⁽¹⁴⁾ infere que as forças de atração e repulsão dentro da camada octaédrica, desempenham o papel principal na determinação da estrutura ideal. A força de repulsão cátion-cátion é de intensidade comparável às maiores forças de ligação no cristal.

A camada de cátions interlaminares é a principal responsável pelas distorções nas lâminas de silicatos⁽¹⁵⁾, provocando rotações dos tetraedros de $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ tal que, dos doze oxigênios que se ligam ao potássio, seis apresentam uma distância média O-K de $2,81\text{Å}$ e para os outros seis ela é de $3,39\text{Å}$. Ao redor do K^+ ainda aparecem como segundos vizinhos 2HO^- a uma distância de $3,98\text{Å}$ ⁽¹⁴⁾. Os íons de potássio não estão mais no centro dos hexágonos formados pelos oxigênios, mas deslocados dele no sentido dos sítios octaédricos vazios, que se encontram acima e abaixo dos íons de K^+ .

2 - FUCHITA

A fuchita que é também chamada de muscovita crômica, pode ser pensada como uma muscovita, onde o Cr^{+3} ocorre como substituinte nos sítios octaédricos em proporções razoáveis, o que confere às amostras coloração verde intensa. Ela também é dioctaedral e apresenta concentração de ferro bem maior que nas muscovitas. A fuchita apresenta absorção Mössbauer da ordem de 3%, enquanto que para as muscovitas ela é da ordem de 1%. Não conhecemos maiores dados estruturais sobre a fuchita.

3 - BIOTITA E FLOGOPITA



A biotita e a flogopita são micas trioctaédricas, cujas estruturas são semelhantes à da muscovita. Elas também apresentam dois sítios octaédricos, havendo dois sítios CIS para um sítio TRANS. Estes sítios apresentam virtualmente o mesmo volume. A distância média cátion-ânion para a biotita é de $2,106\text{Å}^{(11)}$ para ambos os sítios.

Um aspecto importante que é apontado por Foster, citado em (16), é que as biotitas variam grandemente na ocupação dos sítios octaédricos, podendo chegar a uma ocupação mínima de 2,45 para cada 3 sítios disponíveis nas biotitas mais ricas em ferro. Já as flogopitas não apresentam vacância na rede octaédrica, e os sítios são populados principalmente por Mg^{+2} e em quantidades bem menores por Mn^{+2} e Fe^{+2} .

4 - VERMICULITA

A vermiculita é um mineral da família dos silicatos laminares, que em vista de suas características estruturais específicas, é classificada dentro do grupo dos minerais argilosos ou como um mineral separado, e raramente incluída dentro do grupo das micas. No entanto, para as finalidades deste trabalho, o importante é a presença da substituição do Si pelo Al e por isso podemos incluí-la dentro do grupo das micas.

A vermiculita é um mineral trioctaédrico derivado da biotita por ação hidrotérmica, através do lixiviamento dos íons de K^+ interlaminares e sua substituição por cátions de Mg^{+2} hidratados⁽¹⁷⁾, ver fig. 4. O processo é acompanhado pela oxidação do Fe^{+2} a Fe^{+3} na camada octaédrica. A vermiculita portanto é rica em ferro e vamos supor que aqui, como no caso das biotitas, a ocupação dos sítios octaédricos, não é total. Note-se, que não temos dados estruturais sobre este assunto.

As moléculas de água e cátions interlaminares ocupam sítios bem definidos. As moléculas de água formam uma rede bidimensional de hexágonos distorcidos, tal que cada molécula é ligada por ponte de hidrogênio a um oxigênio da lâmina de silicato, e existem duas redes de água em cada espaço interlaminar, que são estabilizadas por uma camada de cátions (Mg^{+2}) situados a meia distância entre elas. Nem todos os sítios possíveis estão ocupados por moléculas de água, o mesmo acontecendo para os íons Mg^{+2} hidratados.

A distância média cátion ânion nos sítios octaedrais é de $2,07\text{Å}$, os oxigênios apicais estão em coordenação tetraédrica regular ligando-se com 3 átomos octaedrais e a um átomo tetraédrico de (Si,Al). A distância $Mg^{+2} - H_2O$ é de $2,11\text{Å}$. A distância da H_2O com os oxigênios da superfície da lâmina de silicato é de $2,87\text{Å}$, e a distância $H_2O - Fe$ é de $6,04\text{Å}$ ⁽¹⁸⁾.

5 - TALCO

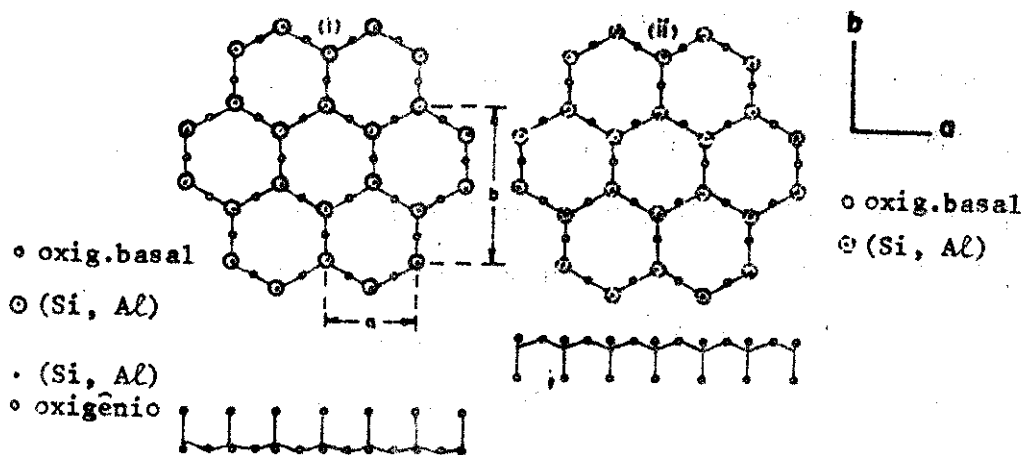


O talco, como as micas, apresenta uma estrutura laminar na qual uma lâmina de cátions Mg^{+2} octaédricamente coordenados é "sanduichada" no meio de duas lâminas formadas pela união de tetraedros de SiO_4 , ver fig. 5 ⁽¹⁹⁾. No talco não ocorre a substituição do Si por Al nas lâminas tetraédricas. As lâminas assim formadas são eletricamente neutras e portanto, não existe a camada de cátions interlaminares como nas micas.

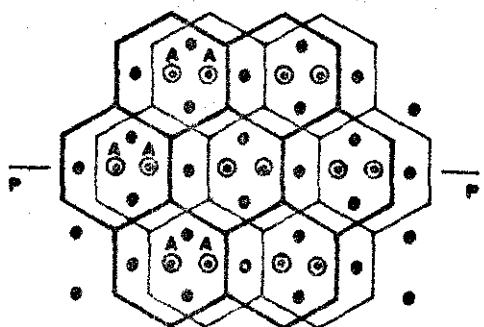
Os sítios octaedrais estão totalmente ocupados (o mineral é trioctaédrico) e ocorre pequenas variações na sua composição química; a mais comum é uma pequena substituição de Mg^{+2} por Fe^{+2} na rede octaédrica.

* * *

Uma das maiores dificuldades deste trabalho, vai surgir devido ao desconhecimento da estrutura pormenorizada destes compostos. É fundamental para estabelecer hipóteses dos mecanismos de oxi-redução, conhecer precisamente o posicionamento dos grupos atômicos que participam neste processo. Nos compostos aqui tratados, estes grupos serão oxidrilas, águas de cristalização e íons de Fe^{+2} e Fe^{+3} . Sabe-se que os sítios A têm simetria aproximada C_{2v} com oxidrilas em posição CIS e os sítios B têm simetria aproximada D_{4h} com oxidrilas em posição TRANS. O posicionamento das águas de cristalização é desconhecido, supõe-se que elas se alojam principalmente nas camadas interlaminares na forma de H_3O^+ em substituição aos íons de K^+ ⁽²⁰⁾, mas não pode ser descartada a possibilidade de elas ocuparem alguns dos sítios de oxidrila, já que OH e H_2O são dificilmente distinguíveis na difração de raios X ⁽²¹⁾. Os íons de ferro são supostos distribuídos homogeneamente na camada octaédrica.



- i) Camada tetraédrica de $(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}$ com tetraedros apontando para cima.
- ii) Camada tetraédrica, com tetraedros apontando para baixo.



- ⊙ - cátions octaédricos
 • - oxidrilas
 ⊕ - K^+ abaixo da lâmina inferior
 ⊕ - K^+ acima da lâmina superior

Lâminas superpostas e ligadas por uma camada de cátions.

FIG. 2a - ESQUEMA DE ESTRUTURA IDEAL DE UMA MICA

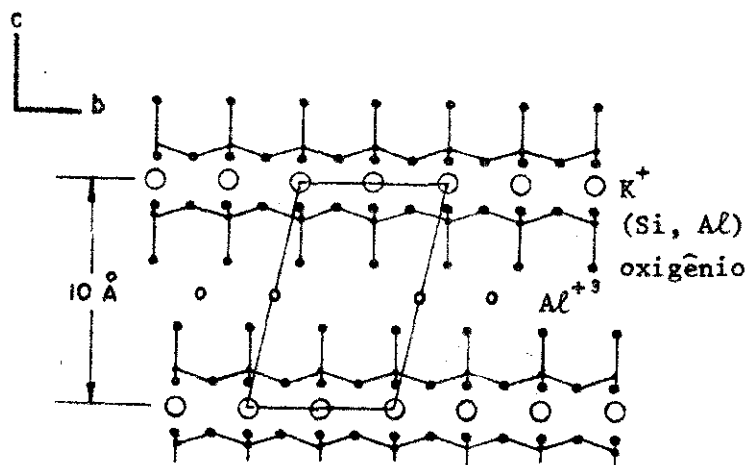


FIG. 2b - Esquema de estrutura ideal de uma muscovita. As lâminas com postas são ligadas por íons de K^+ . A célula unitária mais simples é indicada no quadro. Note a presença de vacâncias na camada octaédrica.

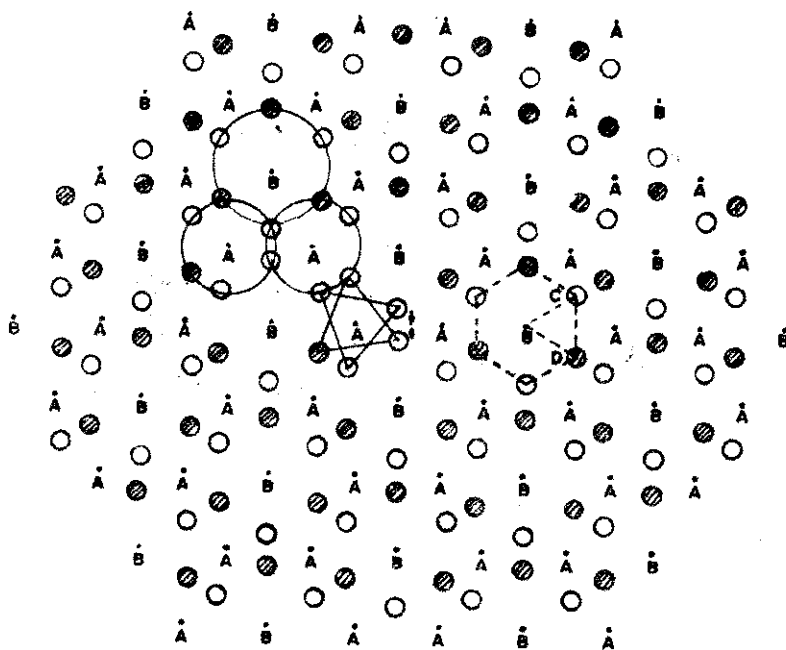


FIG. 3 - Esquema de uma camada octaédrica ideal, mostrando os dois sítios A e B. Os círculos maiores são oxigênios que aparecem sombreados quando estão acima do plano de cátions. Note que não é feita a distinção entre O e OH.

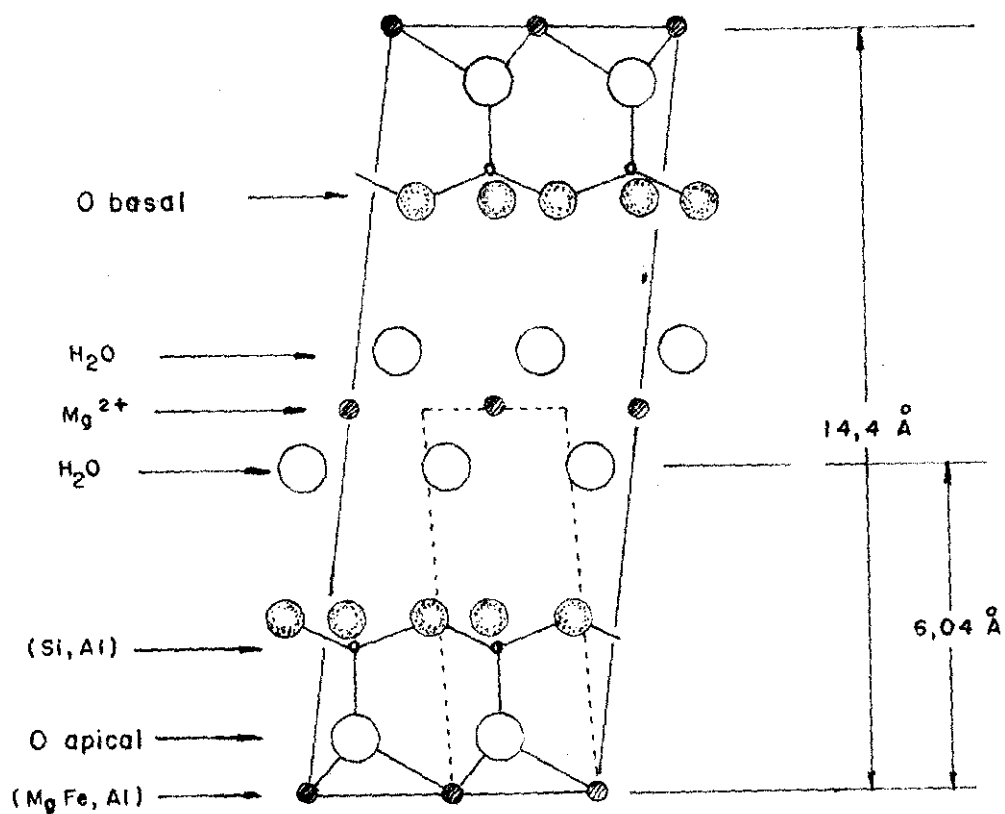


FIG. 4 - Esquema da estrutura cristalina de uma vermiculita. As lâminas compostas são ligadas por íons de Mg^{+2} hidratados. O losango de linhas sólidas indica a célula unitária mais simples.

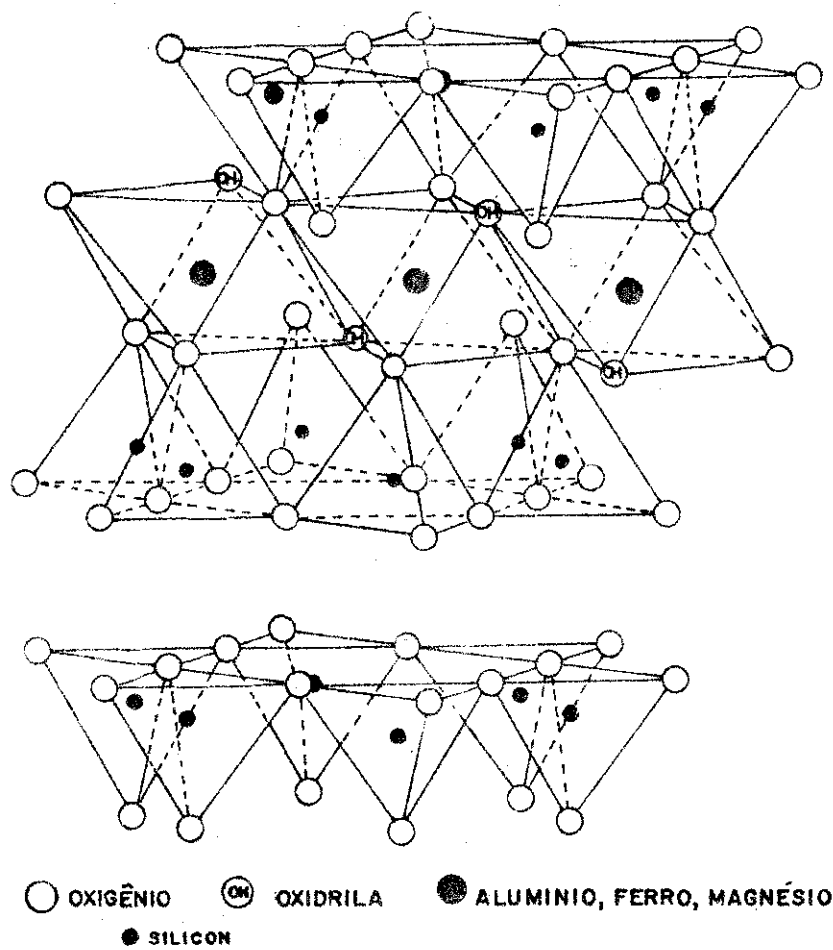


FIG. 5 - Esquema de estrutura ideal do talco. Note a ausência da camada de K^+ .

Table 18. MICA ANALYSES

	1.	2.	3.	4.
SiO ₂	45-24	48-42	49-29	49-95
TiO ₂	0-01	0-87	0-12	0-35
Al ₂ O ₃	36-85	27-10	3-17	17-28
Fe ₂ O ₃	0-09	6-57	21-72	0-43
FeO	0-02	0-81	3-19	2-38
MnO	0-12	tr.	tr.	tr.
MgO	0-08	tr.	3-85	22-95
CaO	0-00	tr.	0-74	0-00
Na ₂ O	0-64	0-35	0-12	0-16
K ₂ O	10-08	11-23	6-02	9-80
F	0-91	tr.	tr.	0-82
H ₂ O ⁺	4-12	4-31	7-21	4-23
H ₂ O ⁻	0-46	0-19	4-60	0-48
O ≡ F	100-24	99-91	100-35	100-13
	0-38	---	---	0-20
Total	99-86	99-91	100-35	99-87
α	---	---	1-592	1-546
β	1-580	---	---	1-588-1-500
γ	1-589	---	1-614	1-500
2V _z	46°	---	10°	0°-13°
D	---	---	2-580	2-78

NUMBERS OF IONS ON THE BASIS OF 24 (O,OH,F)

	1.	2.	3.	4.
Si	6-036	6-597	7-634	5-724
Al	1-950	1-463	0-365	2-276
Al	3-860	2-959	0-213	0-502
Ti	---	0-059	0-014	0-084
Fe ³⁺	0-093	0-672	2-532	0-340
Fe ²⁺	0-002	0-091	0-413	0-276
Mn	0-014	---	---	---
Mg	0-022	---	0-889	4-776
Ca	---	---	0-123	---
Na	0-160	1-984	0-026	0-034
K	1-720	1-052	1-100	1-746
F	0-385	---	---	0-278
OH	3-675	3-916	4-00	3-916

1. Roso-muscovite, pegmatite, New Mexico (Hornich, E. W. & Levinson, A. A., *Amer. Min.*, 1933, vol. 38, p. 25; includes Rb₂O 0-93, Cs₂O 0-20, Li₂O 0-49).
2. Muscovite, low grade psammite schist, Inverness-shire (Lambert, R. St J., 1959, *Trans. Roy. Soc. Edinburgh*, vol. 63, p. 553).
3. Glauconite, sandstone, Otago, New Zealand (Hutton, C. O. & Scoyln, F. T., 1941, *Amer. Min.*, vol. 26, p. 583; includes P₂O₅ 0-32).
4. Phlogopite, marble, New Zealand (Hutton, C. O., 1947, *Trans. Roy. Soc. New Zealand*, vol. 76, p. 481; includes BaO 0-03).

† Includes 0-284 Li.
‡ Includes 0-660 Rb, 0-012 Cs.
§ Not. of ions calculated on basis of 20 (O) and 4 (OH).

Table 18. MICA ANALYSES - continued

	5.	6.	7.	8.	9.
SiO ₂	39-14	37-17	35-08	33-03	49-60
TiO ₂	4-27	3-14	3-00	2-56	0-00
Al ₂ O ₃	13-10	14-60	18-05	20-38	25-56
Fe ₂ O ₃	12-94	3-75	1-47	1-08	0-08
FeO	5-03	26-85	21-56	20-41	0-00
MnO	0-14	0-06	0-13	0-02	0-33
MgO	12-75	4-23	7-40	7-11	0-22
CaO	1-64	0-17	0-15	0-17	0-90
Na ₂ O	0-70	0-15	0-42	0-36	0-40
K ₂ O	6-55	8-25	9-09	8-62	9-67
F	1-11	0-85	0-09	---	0-85
H ₂ O ⁺	2-41	1-35	3-28	3-60	0-38
H ₂ O ⁻	0-58	---	0-23	0-07	0-50
O ≡ F	100-38	100-57	100-21	100-01	102-96
	0-46	0-36	---	---	2-80
Total	99-92	100-21	100-21	100-01	100-07
α	1-594	1-610	---	---	---
β	1-671	1-676	1-644	1-640	---
γ	1-672	1-677	---	---	---
2V _z	10°-25°	5°	---	---	36°
D	2-862	---	---	---	2-868

NUMBERS OF IONS ON THE BASIS OF 24 (O,OH,F)

	5.	6.	7.	8.	9.
Si	5-790	5-972	5-515	5-330	8-750
Al	2-210	2-028	2-453	2-601	1-250
Al	0-074	0-820	1-001	1-001	2-834
Ti	---	0-370	0-272	0-293	---
Fe ³⁺	1-449	0-454	0-170	0-124	0-098
Fe ²⁺	0-625	3-608	2-780	2-652	5-64
Mn	0-017	0-007	0-017	0-003	0-044
Mg	2-811	1-013	1-700	1-615	0-043
Ca	0-200	0-029	0-027	0-027	---
Na	0-150	1-170	0-126	0-282	1-99
K	1-235	1-691	1-787	1-676	1-674
F	0-619	0-431	0-043	---	2-930
OH	2-378	1-446	3-373	3-66	0-314

5. Biotite, quartz lenticle, Colorado (Larson, E. S., Jr., Gouyer, F. A. & Irving, J., 1937, *Amer. Min.*, vol. 22, p. 899).
6. Biotite, granite, Southern California (Larson, E. S., Jr. & Drakin, W., 1950, *Int. Geol. Cong. Rep. 18th Session, Gl. Britain*, Pt. 3, p. 66).
7. Biotite, low grade garnet-mica schist, Inverness-shire (Lambert, R. St J., 1959, *Trans. Roy. Soc. Edinburgh*, vol. 63, p. 553).
8. Biotite, garnet-sillimanite-mica schist, Angus, Scotland (Stedding, N. J., 1957, *Geol. Mag.*, vol. 94, p. 297).
9. Lepidolite, Varutrask pegmatite, Sweden (Berggren, T., 1941, *Geol. Fgr. Förel.*, vol. 68, p. 262; includes Li₂O 5-95, Rb₂O 1-97, Cs₂O 1-20).

† Includes Li 2-944. ‡ Includes Rb 0-172, Cs 0-070.

Análise química de micas, reproduzido da referência (8).

IV. PARTE EXPERIMENTAL

À detecção da absorção ressonante de raios gama, exige a elaboração de um dispositivo que permita criar e destruir as condições de ressonância, o que se consegue pela modulação Döppler da energia dos raios gama emitidos pela fonte, dada pela equação

$$E_V = E_0 \left(1 + \frac{v}{c} \right)$$

onde E_0 é a diferença de energia entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado; v é a velocidade relativa entre o absorvedor e a fonte (convencionou-se ser v positiva quando a fonte se aproxima do absorvedor); E_V é a energia modulada de radiação gama proveniente da fonte.

O gama Mössbauer é o do nível $E_0 = 14,4$ KeV da cascata do Fe^{57} , o qual é populado após uma captura eletrônica no Co^{57} (fig. 6). A geometria usada é a de transmissão. O isótopo Fe^{57} apresenta uma combinação de propriedades físicas muito apropriadas para a espectroscopia Mössbauer:

- a) o estado excitado de 136,2 KeV é populado por captura eletrônica, com uma eficiência de 99,84% a partir do Co^{57} , cuja meia vida é de 270 dias.
- b) somente 11% da radiação decai diretamente do estado de 136,2KeV ao fundamental, o que faz com que o nível de 14,4 KeV seja "eficientemente" populado.
- c) o tempo de vida do nível de 14,4 KeV é de $9,9 \times 10^{-8}$ s, o que corresponde a uma largura natural de linha (Γ) de 0,192 mm/s

($4,7 \times 10^{-8}$ eV). A resolução desta espectroscopia é de $\frac{\Gamma}{E_0} = 10^{-13}$.

- d) a abundância natural do isótopo é baixa (2,19%), sendo porém compensada pela grande seção de choque para a captura do gama de 14,4 KeV ($2,57 \times 10^{-18}$ cm²); e pela baixa energia de recuo para o átomo livre ($1,95 \times 10^{-3}$ eV), o que assegura uma alta proporção de eventos sem recuo.

1 - ESPECTRÔMETROS

Para a realização deste trabalho, foram utilizados dois tipos de espectrômetros ambos de velocidade variável:

- i) no primeiro, usa-se um transdutor construído nos laboratórios da Universidade Técnica de Munique, que é excitado com uma forma de onda senoidal. O comando de avanço de canais é feito independentemente por um gerador de pulso de alta frequência: Os dados são coletados em um multicanal HEWLETT-PACKARD de 1024 canais, operando em regime de "multi-scaler". O detector é uma foto-multiplicadora dotada de um cristal cintilador de NaI(Tl) de 0,4 mm de espessura; a fonte é de Co^{57} difundido em paládio, com atividade de 10 mC.
- ii) no segundo, usa-se um transdutor ELSCINT, que se move com aceleração constante, onde o gerador de função comanda tanto o movimento da fonte como o avanço de canais. Os dados são coletados em um multicanal RIDL Nuclear Chicago de 400 canais operando em regime de "multi-scaler". O diagrama de bloco é dado na fig. 7. O detector é um contador proporcional, com mistura gaso

sa de Kr-CO_2 sob pressão. A fonte é Co^{57} difundida em uma matriz de cobre, com atividade de 23 mC.

Este aparelho foi utilizado para as medidas a nitrogênio $1\bar{f}$ quido da Fuchita Bahia.

As calibrações foram feitas usando um absorvedor de Fe metálico. A largura de linha a meia altura com este absorvedor é de 0,28 mm/s, com ambas as fontes utilizadas. O deslocamento isomérico é dado sempre em relação ao ferro em matriz de paládio.

2 - DESCRIÇÃO E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Dos onze silicatos naturais submetidos à efeitos de irradiação, dez são micas, seis dioctaédricas e quatro trioctaédricas; o último é um talco. A designação das micas é dada abaixo:

dioctaédricas:	M1, M4, M64	trioctaédricas:	Biotita 1017
	MA16, MA17		Vermiculita R
	Fuchita Bahia		Vermiculita RGS
			Flogopita R

(As amostras M1, M4, M64, MA16 e MA17 são todas muscovitas).

Todos estes silicatos se apresentam como grandes monocristais laminares de clivagem perfeitamente basal e em geral bem homogêneos. As muscovitas M1, M4, M64, MA16, MA17 e a Biotita 1017 foram fornecidas pelo Professor Cesar Lattes e procedem do sul da Itália. A vermiculita R e a Flogopita R, foram obtidas da Escola de Geologia da UFRJ e sua origem não é conhecida. A Vermiculita R apresentava algumas regiões não homogêneas, que foram descar

tadas. A Fuchita Bahia procede do interior da Bahia e se apresenta em grandes blocos, como "livros". A vermiculita RGS foi doada pela Escola de Geologia da UFRGS, e acredita-se ser ela proveniente do interior do Rio Grande do Sul. A amostra de talco procede do interior de Goiás.

O espectro Mössbauer de monocristal desses silicatos laminares, apresenta uma pronunciada assimetria; eles são de difícil moagem (principalmente as micas) e mesmo na forma microcristalina, ocorre a orientação preferencial basal. Tentativas feitas no sentido de conseguir uma granulação suficientemente fina, para eliminar efeitos de orientação, mostraram um acentuado alargamento das linhas do espectro e decréscimo no fator f . Para se conseguir a randomização da amostra, é necessário então um suporte, em geral orgânico (maizena, açúcar ou resinas), o qual iria criar problemas quando da irradiação das amostras. Preferiu-se então, trabalhar com monocristais, apesar da dificuldade adicional que a assimetria dos picos vai trazer no processo de ajuste dos espectros.

As amostras são placas de monocristais laminares de aproximadamente 2 cm^2 de área. Para evitar problemas devido a um possível gradiente na concentração de ferro ao longo do cristal, cada amostra é medida antes de ser submetida aos diferentes tipos de tratamento. Entretanto, a análise dos espectros Mössbauer de várias amostras do mesmo material, sugere que os cristais utilizados são espectroscopicamente homogêneos.

Devido ao baixo conteúdo de ferro da maioria das amostras (excessão feita a Biotita 1017 que apresenta uma absorção de 10%), e do baixo coeficiente de absorção de massa dos demais átomos constituintes, não se deu muita importância na determinação da espessura das amostras; a otimização deste parâmetro é feita empiricamente.

Para se obter espectros bem resolvidos é necessário acumular dados com alta contagem, da ordem de:

- para as muscovitas e a flogopita: acima de $4,0 \times 10^6$ cont./canal
- para a fuchita, vermiculitas e talco: de $2,0 \times 10^6$ cont./canal
- para a biotita: de $0,5 \times 10^6$ cont./canal

3 - SISTEMAS DE BAIXAS TEMPERATURAS

3.1 - Criostatos de nitrogênio líquido

As irradiações foram feitas em dois tipos de criostatos:

- a) Um dedo frio, que consiste de uma barra de cobre espessa mergulhada em nitrogênio líquido. A cápsula contendo a amostra, é atarrachada no ápice da barra e envolta em folha de papel de alumínio, para evitar a influência dos produtos da radiólise da água que se deposita por condensação na superfície da cápsula. Adapta-se um termopar (cobre-constantan) logo ao lado da amostra para o controle de temperatura. Na ausência de irradiação a temperatura da amostra no dedo frio é de 120°K .

A temperatura durante a irradiação depende da taxa e seus valores máximos dados abaixo:

com	15 μA	220°K
com	30 μA	320°K

- b) Um criostato especial para nitrogênio líquido (fig. 8), que permite irradiar e medir sem a manipulação da amostra. Este crios-

tato contém:

- 1) carvão ativo na câmara de vácuo, o que dispensa o bombeamento durante as medidas.
- 2) dois pares de janelas, um de "mylar" e outro de folha de alumínio de 0,1 mm de espessura, alinháveis com a amostra de acordo com a operação de medir ou de irradiar.
- 3) um segundo reservatório R_2 para o refrigerante, onde é diretamente adaptado o suporte da amostra.
- 4) uma resistência para aquecimento da amostra.
- 5) um termo-par (cobre-constantan) logo ao lado da amostra para o controle de temperatura. Nas condições de medida, vácuo de 10^{-6} torr e circulação de nitrogênio normal, a temperatura da amostra é de 80°K . Os valores máximos da temperatura durante a irradiação, para condições normais de vácuo (10^{-6} torr) e circulação do refrigerante, de acordo com a taxa, foram:

com $15 \mu\text{A}$ 130°K

com $30 \mu\text{A}$ 150°K

A pequena capacidade do tanque do refrigerante, exigiu a elaboração de um sistema automático de abastecimento durante as medidas, e também durante as irradiações, quando realizadas com correntes maiores do que $15 \mu\text{A}$.

As amostras são colocadas em cápsulas de cobre, com janelas de alu-

mínio espectroscopicamente puro, de 0,01 mm de espessura (transparentes ao gama de 14,4 KeV). A finalidade das janelas de alumínio é de aumentar a condutividade térmica da amostra.

3.2 - Criostato para hélio líquido

Usa-se um criostato para hélio líquido construído pela SULFRIAN CRYOGENICS. Para as medidas feitas com este criostato, adapta-se ao transdutor senoidal um longo canhão metálico, tendo no seu interior uma haste fina que propaga o movimento oscilatório. A fonte e o absorvedor são montados convenientemente na extremidade deste canhão, o qual é mergulhado diretamente no reservatório de hélio, ficando a fonte e a amostra à temperatura de hélio líquido. O canhão é previamente resfriado para diminuir tanto quanto possível a evaporação de hélio.

A capacidade do tanque de hélio é de 4 litros, e em condições normais de vácuo (10^{-8} torr) e alimentação de nitrogênio líquido, mantém-se hélio líquido por 40 horas. A evaporação total de hélio é percebida através de um fluxímetro para gás e pela perda de vácuo do sistema.

O gás hélio é recolhido num sistema fechado de circulação, que permite o seu reaproveitamento para novas liquefações.

4 - CARACTERÍSTICAS DO ACELERADOR LINEAR DE ELÉTRONS

Energia máxima para a corrente de pico de 20 μ A	2 MeV
Duração de pulso da corrente	2,5 μ seg.
Taxa de repetição	180 pps
Corrente máxima acelerada (valor médio)	25 μ A
Diâmetro de feixe acelerado	10 mm

A medida de corrente é feita por meio de um ânodo de alumínio espesso, que é colocado atrás do criostato.

Devido ao sistema de refrigeração do acelerador, cada irradiação pode durar o tempo máximo de uma hora.

5 - SISTEMÁTICA DAS MEDIDAS E IRRADIAÇÕES

A Fuchita Bahia, a M4 e a Vermiculita R, foram irradiadas tanto no dedo frio como no criostato de irradiações. Observou-se que os efeitos de radiação estáveis, detectados pelo método, eram semelhantes nos dois casos. Preferiu-se então irradiar as demais amostras no dedo frio, devido a dificuldade de manter um alto vácuo no criostato por vários dias, passando pelas sucessivas irradiações. As altas doses de irradiação usadas iam provocando alterações na elasticidade dos "o-rings" de vedação e porosidade nas janelas de alumínio.

Quando se utiliza o criostato para nitrogênio líquido, após cada irradiação é necessário a recuperação do vácuo, pois o bombardeamento de elétrons vai aquecendo as suas paredes, o que provoca aumento na taxa de desgastamento e a saturação do carvão ativo.

Seguiu-se o seguinte esquema de trabalho:

- a) com o dedo frio: medida a temperatura ambiente (TA), irradiação, medida a TA, nova irradiação, e assim sucessivamente.
- b) com o criostato: medida a nitrogênio (TNL), irradiação, recuperação de vácuo, medida a TNL, nova irradiação, e assim sucessivamente.

6 - AQUECIMENTOS E HIDROGENAÇÃO

Os estudos de aquecimentos são feitos para comparar os seus resultados com os das irradiações. Eles foram feitos tanto em presença de ar como em atmosfera inerte.

- i) em presença de ar: usa-se um forno de potência com controlador de temperatura, sendo a amostra aquecida até peso constante.
- ii) em atmosfera inerte: usa-se um forno de tubo, dotado de um tubo de quartzo onde é colocada a amostra e por onde flui constantemente argônio purificado. A purificação argônio é feita por uma coluna de purificação de gases que retira do gás impurezas de O_2 , H_2O e CO_2 . A medida de temperatura é feita por um termo-par colocado externamente ao tubo.
- iii) as hidrogenações foram realizadas no mesmo forno de tubo descrito acima. Lava-se previamente o sistema com argônio purificado durante 40 minutos, só então se inicia a purgação de H_2 purificado, e o aquecimento.

As micas quando aquecidas apresentam uma marcada expansão estrutural ao longo do eixo c , provocada pela perda de água interlamilar⁽²⁰⁾. Esta expansão depende da velocidade do aquecimento e é muito acentuada para a vermiculita devido ao seu alto conteúdo de água. Em vista disso, os aquecimentos foram realizados subindo a temperatura lentamente. Para os processos feitos em ausência de ar, a amostra ao ser retirada do forno é mergulhada diretamente em parafina líquida, para formar uma fina película de parafina que se adere à amostra e impede o seu contacto com o oxigênio do ar.

7 - PRECESSAMENTO DOS DADOS

7.1 - Ajuste dos espectros.

Os espectros Mössbauer foram ajustados no computador IBM 370/145 do C.B.P.F., usando um programa de ajustes feitos por G.K. Shenoy. O programa perfaz a seguinte sequência:

- a) Processamento dos dados experimentais: linearização da velocidade senoidal e a superposição ("folding") das duas imagens do espectro.
- b) Simulação do espectro por composição de lorentzianas, a partir dos parâmetros de entrada, tais como larguras de linhas, posições e intensidades.
- c) Ajuste por mínimos quadrados (interação entre o espectro simulado e o experimental, até conseguir uma otimização).
- d) Impressão dos valores dos parâmetros ajustados e de seus erros. Impressão dos gráficos dos espectros experimental e ajustado.

O ponto de "folding" é calculado comparando a simetria das duas imagens. Desta forma, os efeitos geométricos são quase anulados pela operação de "folding".

Define-se:

$$\chi^2 = \frac{1}{N-n} \sum_{l=1}^N \left(\frac{Y_c(l) - Y_d(l)}{\sqrt{Y_d(l)}} \right)^2 \quad (IV-1)$$

onde N é o número de pontos (canais), n é o número de parâmetros a serem ajustados, $Y_d(l)$ e $Y_c(l)$ são os pontos de espectros experimental e a-

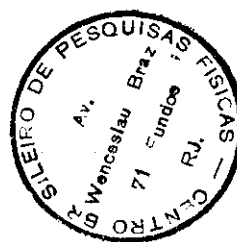
justado, em cada canal. Para espectros de alta estatística, a função χ^2 é usada como critério de ajuste; quando $\chi^2 \cong 1$ temos um bom ajuste. Este critério já não pode ser aplicado para espectros de baixa estatística⁽²²⁾.

Os espectros são inicialmente ajustados impondo-se vínculos nos parâmetros de entrada e finalmente se faz o ajuste com todos os parâmetros variando independentemente. Consegue-se resolver os espectros de Fe^{+2} puro, em dois dubletes relacionados com os dois sítios estruturalmente distintos. Entretanto, quando o Fe^{+3} está também presente, foi impossível resolver o espectro mesmo para 3 dubletes (6 linhas), sem impor vínculos.

Os erros mais frequentes aparecem na incoerência da decomposição do pico de velocidade negativa, e nas larguras de linhas. O ajuste dos espectros é ainda dificultado pelo fato de que as larguras de linhas de cada pico do dublete de Fe^{+3} serem diferentes.

Os espectros não irradiados apresentam larguras de linhas em geral superiores a 0,30 mm/s. Este alargamento de linhas característico em todos os tipos de minérios, deve ser causado pela superposição de uma ou mais lorentzianas não coincidentes, o que pode ter sua origem na possibilidade de que dois íons de ferro (p. ex. Fe^{+2}) em dois sítios equivalentes poderem apresentar configuração mais externa (segundo e terceiros vizinhos) diferentes⁽¹⁾.

O ajuste dos espectros irradiados foi ainda mais dificultado devido aos efeitos de "radiation damage", com conseqüente alargamento das linhas e indefinição maior na posição dos picos. Os espectros irradiados foram possíveis de serem ajustados, em geral, apenas com dois dubletes, um de Fe^{+2} e outro de Fe^{+3} , sem a imposição de vínculos. Este fato prejudicou a análise da estabilidade relativa dos dois sítos.



7.2 - Cálculo de áreas.

O cálculo da razão de áreas das espécies de Fe^{+2} e Fe^{+3} foi feito admitindo como válida a expressão:

$$\frac{A_2}{A_3} = \frac{f_2 N_2}{f_3 N_3} \quad (\text{IV-2})$$

onde A_2 (A_3), é a área correspondente às linhas de absorção atribuída à espécie de Fe^{+2} (Fe^{+3}).

f_2 (f_3) é a fração ressonante sem recuo correspondente a espécie de Fe^{+2} (Fe^{+3}).

N_2 (N_3) é o número de átomos Mössbauer da espécie de Fe^{+2} (Fe^{+3}) presentes na amostra. A fórmula (IV-2) rigorosamente só é válida para absorventes com espessura tendendo a zero e para espectros com linhas não superpostas. Esta última condição é fortemente violada nos espectros dos silicatos, entretanto, existem evidências⁽¹⁾ de que os erros assim introduzidos são pequenos.

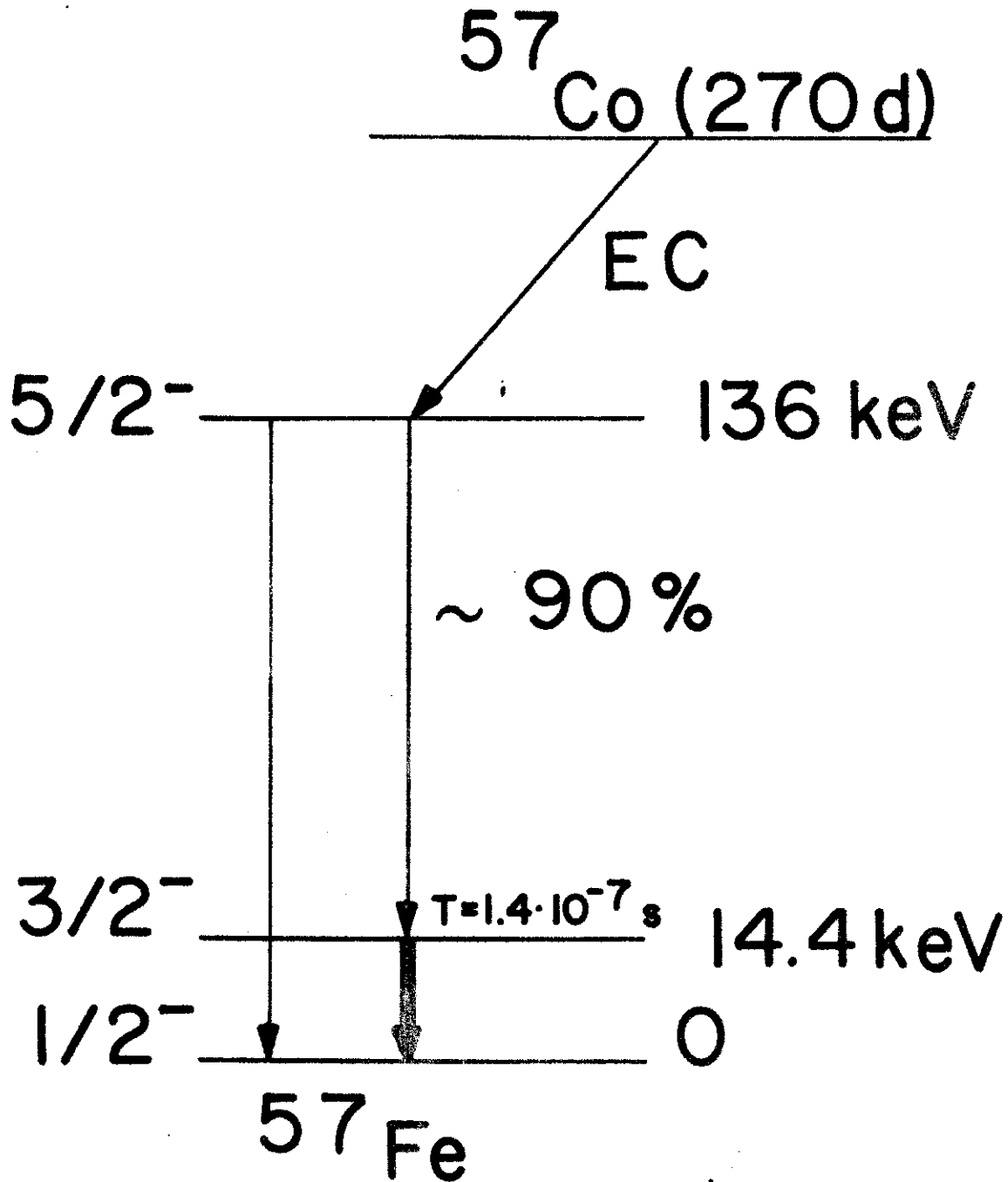
A fração f_2 / f_3 não é conhecida. No entanto para cada temperatura ela é uma constante, e vamos considerá-la igual à unidade, apoiados no fato que as ligações químicas nas camadas octaedrais apresentam um caráter fortemente iônico.

Com estas aproximações, a fração da espécie (X_{Li}) correspondente à linha de absorção Li pode ser calculada por

$$X_{Li} = \frac{A_{Li}}{A_T}$$

onde A_T é a área total de absorção, e A_{Li} é a área correspondente à li-

nha de absorção Li , calculadas diretamente da decomposição resultante do processo de ajuste das curvas experimentais.

FIG. 6 - Esquema de decaimento do Co^{57} .

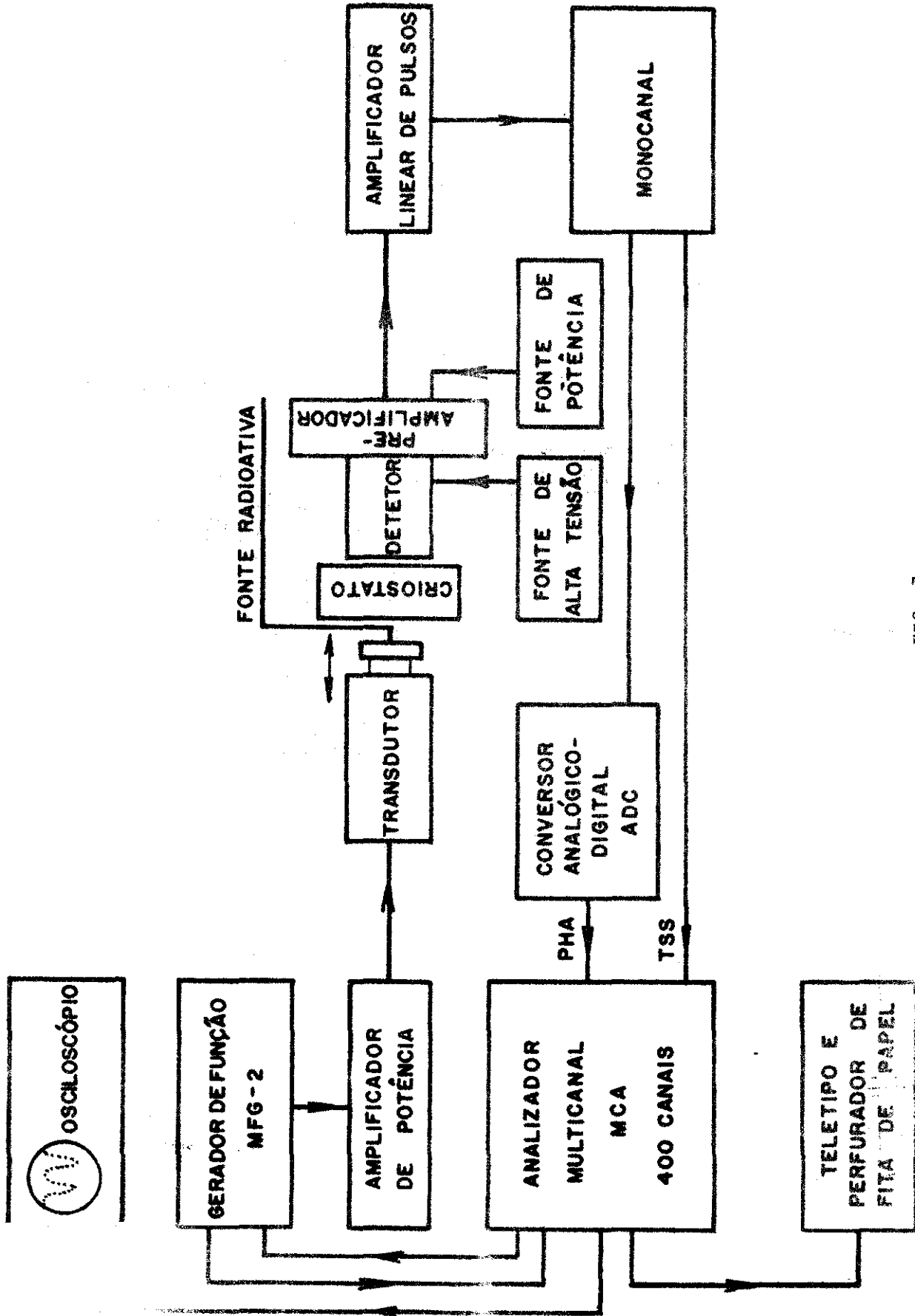


FIG. 7

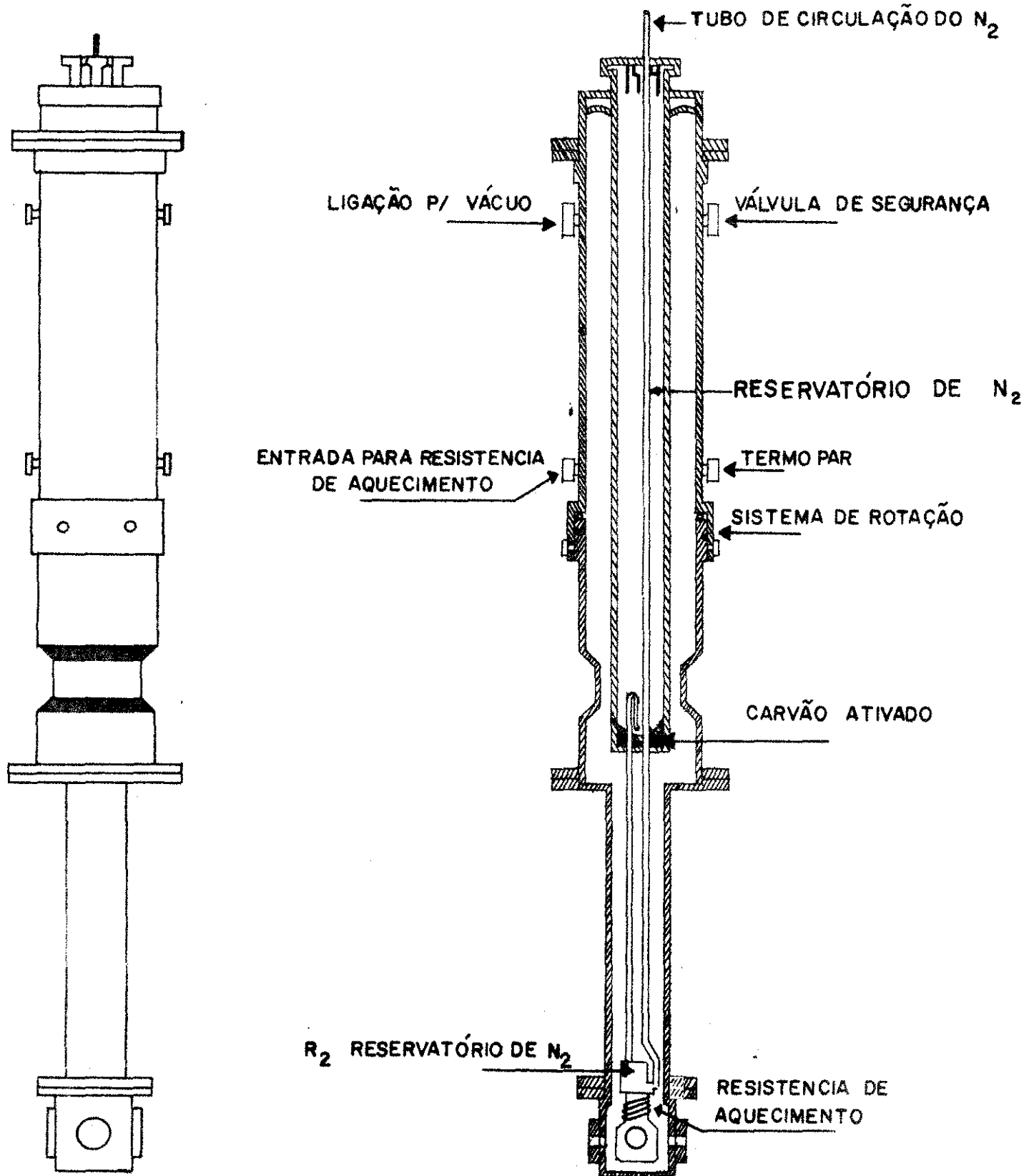


FIG. 8 - Criostato de nitrogênio líquido.

V. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A) APRESENTAÇÃO

Os silicatos laminares naturais já foram estudados por Espectroscopia Mössbauer, sendo seus parâmetros de estrutura hiperfina conhecidos⁽²³⁾ e as espécies de Fe^{+2} e Fe^{+3} presentes, identificadas como de spin alto (high spin) em coordenação octaédrica.

Os espectros de monocristal destes silicatos apresentam uma marcada assimetria na intensidade das linhas componentes dos dubletes, apresentando fatores de assimetria excepcionalmente grandes, que para o Fe^{+2} variam de 2,70/1 a 1,94/1.

Os espectros de He líquido (fig. 14b) apresentam a mesma forma, evidenciando que a assimetria não é devida a efeitos de relaxação, pelo menos até 4,2°K.

Resultados qualitativos da Fuchita Bahia mostram uma variação na razão de áreas dos componentes do dublete de Fe^{+2} com a orientação da amostra, e também para o espectro em pó. Foi observado⁽²⁴⁾ que a biotita apresenta uma acentuada variação na intensidade relativa dos componentes do dublete de Fe^{+2} com a orientação da amostra. Hogg e Meads⁽²³⁾ dizem ter conseguido eliminar os efeitos de assimetria, usando uma técnica especial para a randomização de silicatos laminares.

Podemos então dizer, que o fenômeno da assimetria tem sua origem principalmente devido a efeitos de orientação entre a direção do gama incidente e o eixo principal do gradiente de campo elétrico (EFG).

A figura 15 mostra que a assimetria do Fe^{+3} é contrária a do Fe^{+2} , o que evidencia que a contribuição de rede do EFG tem sinal contrá-

rio ao da contribuição de valência.

As muscovitas MA16 e MA17 foram submetidas a irradiação com neutrons, não se detectando nenhuma mudança em seus espectros Mössbauer, quando medidos 30 dias após a irradiação. As demais amostras foram submetidas a irradiações com elétrons, cujos resultados passamos a descrever.

1 - FLOGOPITA E TALCO

A flogopita e o talco são minerais trioctaedrais que não apresentam vacâncias na rede octaedral. Os seus espectros Mössbauer mostram a presença de Fe^{+2} em coordenação octaedral cujos parâmetros Mössbauer são dados na tabela I.

As amostras irradiadas (fig. 9 e 10) mostram resultados típicos de defeitos por irradiação (radiation damage), não se observando mudanças nítidas no estado de oxidação do ferro. Em ambas as amostras não se detectou qualquer efeito de recozimento, depois de serem mantidas por dois meses a temperatura ambiente ou tratadas termicamente por 12h a $150^{\circ}C$. Igualmente elas não mostram efeitos de oxidação quando tratadas com H_2O_2 30% por dois dias à luz solar.

TABELA I

Parâmetros Mössbauer de espectros não irradiados a temperatura ambiente (mm/s)

	Fe^{+2}			Fe^{+3}			
	ΔE_q	δ	Γ	ΔE_q	δ	Γ_2	Γ_3
Flogopita R	2,43	0,94	0,41	-	-	-	-
Talco	2,63	0,92	0,28	-	-	-	-
M4	2,96	0,93	0,33	0,70	0,16	0,52	0,69

2 - MUSCOVITAS

As três muscovitas submetidas à irradiação com elétrons (M1, M4, e M64), apresentaram espectros Mössbauer e comportamento frente a irradiação semelhantes e vão ser apresentados aqui apenas os resultados da M4.

O espectro original da M4 (fig. 11a), apresenta espécies de Fe^{+2} e Fe^{+3} onde não há resolução para a ocupação dos dois sítios, mesmo nos espectros a temperatura de nitrogênio líquido. O espectro foi ajustado para dois dubletes cujos parâmetros são dados na tabela I.

A irradiação da amostra provoca a oxidação da espécie de Fe^{+2} , com a formação de uma espécie de Fe^{+3} não identificada, que apresenta desdobramento quadrupolar menor que a do Fe^{+3} original (fig. 11b), e que sofre um recozimento (annealing) após 30 dias a temperatura ambiente para a espécie de Fe^{+3} original (fig. 11c).

Esta amostra foi irradiada tanto no dedo frio como no criostado de irradiações, sendo que os resultados obtidos nos dois casos foram semelhantes. Podemos então dizer, que não existe interferência de agentes externos (ar, humidade) sobre o processo de oxidação, e que ele não é significativamente alterado dentro da faixa de temperatura de $300^{\circ}K$ a $160^{\circ}K$. Devido ao prolongado tempo de medida, a equivalência dos espectros tomados logo após a irradiação, tanto quando medidos a temperatura ambiente como a $80^{\circ}K$, mostra apenas que os efeitos estáveis observados nas duas temperaturas são equivalentes.

No decorrer das irradiações observa-se um decréscimo no fator f devido possivelmente a amorfização do cristal. Entretanto as reflexões (002) do espectro de difração de raios X da amostra, são equivalentes antes e depois da irradiação.

A irradiação da amostra é acompanhada de mudança na sua coloração;

possivelmente devido a formação de centros de cõr e pela mudança do estado de oxidação do ferro.

3 - BIOTITA

A biotita é um mineral que pela sua fórmula ideal é classificado como trioctaedral. A estrutura real entretanto, apresenta uma população de vacâncias octaedrais tanto maior quanto maior for a percentagem de Fe^{+2} presente (ver seção III.3). A amostra analisada, Biotita 1017 (fig. 12a), é rica em Fe^{+2} (absorção de 10%) e podemos esperar uma população de vacâncias da ordem de 0,5 para cada três sítios octaedrais.

A amostra irradiada com 10 $\mu A/35$ min não mostrou efeitos de oxidação, ao contrário do que ocorre com as muscovitas. Irradiada com doses mais altas, (ver fig. 12b e 13a), ocorre um notável efeito de oxidação acompanhada de mudança de cõr da amostra e decrêscimo no fator f.

A amostra mais irradiada medida após ficar 100 dias a temperatura ambiente mostra um efeito de recozimento (fig. 13b) no sentido da reformação do Fe^{+2} .

Igualmente por hidrogenação provoca-se a redução do Fe^{+3} a Fe^{+2} (fig. 13c) com parâmetros próximos aos originais. Isto evidencia que mesmo para doses altas de irradiação, 30 $\mu A/8h$, a simetria dos sítios octaedrais não é significativamente alterada. Aqui também as reflexões (00 l) do espectro de difração de raios X são equivalentes para a amostra original irradiada.

O aquecimento da amostra não irradiada por 7h/600°C em atmosfera de argônio purificado, mostra a oxidação do Fe^{+2} a Fe^{+3} (fig. 12c) a semelhança do processo de oxidação induzido por irradiação.

Os parâmetros Mössbauer da amostra original e das que sofreram tratamento são apresentados na tabela II. O espectro original foi ajustado para dois dubletes de Fe^{+2} . O dublete externo por ter desdobramento quadrupolar maior é associado com o sítio mais simétrico (TRANS), e o interno com o menos simétrico (CIS)^{(23),(7)}. Os demais espectros, onde o Fe^{+3} está presente só foram possíveis de serem ajustados com seis linhas, impondo-se como vínculos a igualdade das larguras de linhas para as componentes de cada dublete de Fe^{+2} . A diminuição do desdobramento quadrupolar do Fe^{+2} , evidencia a ocorrência de um abaixamento de simetria, que é mais notável na amostra aquecida a 600°C . Note a diferença nas larguras de linhas dos componentes do dublete de Fe^{+3} (Γ_3 refere ao pico de velocidade negativa). Os valores do deslocamento isomérico para o Fe^{+3} são 40% superiores aos valores publicados⁽²³⁾. Os parâmetros da tabela II mostram uma flutuação considerável, evidenciando que a decomposição do espectro, quando o Fe^{+3} está presente, deve ser submetida a sérias críticas. No entanto não é nosso objetivo a determinação precisa dos parâmetros das amostras transformadas. A tabela II quer mostrar apenas a semelhança dos seus parâmetros com os da amostra original. A evolução do processo do oxi-redução é acompanhada pela fração $(A_{L5} + A_{L6})/A_T$ onde $(A_{L5} + A_{L6})$ é a área do pico de alta velocidade associada ao Fe^{+2} , que é normalizada pela área total da curva (A_T). Esta fração é uma medida da proporção da espécie reduzida, que não deve ser afetada pela possível incoerência da decomposição dos espectros.

TABELA II

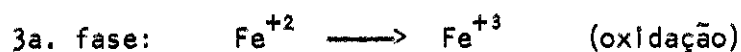
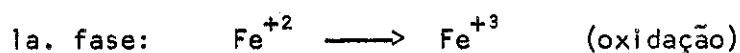
Biotita 1017. Parâmetros de espectros a temperatura ambiente (mm/s).

	Fe ⁺² externo		Fe ⁺² interno		A _{L5+A6} × 100		Fe ⁺³	
	ΔEq	Γ	ΔEq	Γ	ΔEq	Γ	ΔEq	Γ
Original	2,63	0,90	2,22	0,89	32	-	-	-
irradiada 1h 40min/30 μA	2,67	0,88	2,32	0,84	30	0,84	0,31	0,45
irradiada 3h 10min/30 μA	2,53	0,87	2,08	0,83	24	0,78	0,36	0,33
aquecida em Ar 7h/600°C	2,44	0,84	2,07	0,79	22	0,84	0,36	0,43
irrad. 8h/30 μA hidrogenada	2,55	0,88	2,18	0,83	24	0,84	0,32	0,42

4 - FUCHITA

O espectro original da Fuchita Bahia (fig. 14a), apresenta Fe^{+2} e Fe^{+3} e foi ajustado para dois dubletes, ver tabela III, não sendo possível a separação dos dois sítios, a pequena largura de linha do dublete de Fe^{+2} , sugere que este ion está populando apenas um dos dois sítios.

A amostra irradiada apresenta um comportamento de oxí-redução complexo em função da dose de irradiação (fig. 16). A irradiação vai provocando a oxidação do Fe^{+2} a Fe^{+3} até uma certa dose, quando então, uma nova irradiação provoca uma acentuada redução da espécie de Fe^{+3} a Fe^{+2} ; daí por diante o sistema passa novamente a se oxidar com o aumento da dose. O processo pode ser esquematizado pelo sistema de equações:



A evolução da espécie reduzida foi seguida pela área do pico de Fe^{+2} de velocidade maior (A_{L4}), normalizada em relação a área total (A_T), por ser este o pico do espectro que está melhor resolvido. A fração assim definida $X_{L4} = \frac{A_{L4}}{A_T}$, não é uma medida da percentagem total de Fe^{+2} , mas apenas a medida de sua proporção em uma escala relativa. Os resultados obtidos pelo processamento dos dados são apresentados na tabela III e fig. 17.

TABELA III

Fuchita Bahia irradiada. Espectros à temperatura ambiente (mm/s).

Tempo de irradiação com 10 μ A	Fe ⁺²			$\frac{A_{L4}}{A_T} \times 100$	Fe ⁺³			
	ΔE_q	δ	Γ		ΔE_q	δ	Γ_2	Γ_3
Não irradiada	3,09	0,95	0,32	17	0,72	0,16	0,57	0,76
30 min.	3,10	0,95	0,38	13	0,76	0,15	0,56	0,86
1h 30 min.	3,10	0,95	0,40	11	0,72	0,10	0,53	1,13
4h 30 min.	3,10	0,95	0,44	8	0,89	0,09	0,60	1,01
8h	3,03	0,96	0,32	13	0,73	0,17	0,50	0,80
12h 30 min.	3,04	0,94	0,33	12	0,95	0,11	0,70	0,78
16h 15 min.	3,09	0,95	0,39	8	0,87	0,11	0,72	0,96

É notável a discrepância nos parâmetros Mössbauer para a espécie de Fe⁺³ ao longo da cinematografia obtida pela irradiação sucessiva da amostra. A irradiação provoca o alargamento das linhas do espectro com a consequente indefinição maior na posição dos picos; observa-se também um decréscimo no fator f. A incoerência nos parâmetros Mössbauer, que aparece também na não conservação do fator de assimetria das linhas componentes de um dublete, mostra que não temos unicidade na decomposição dos espectros irradiados, e é por isso que a análise do comportamento de oxidação-redução é feita usando a fração X_{L4} .

Esta amostra foi irradiada tanto no dedo frio, onde a temperatura durante cada irradiação pode chegar ao limite máximo de 370°K , como no criostato de irradiações onde a temperatura durante a irradiação pode ser mantida abaixo de 180°K . Mostra-se então, que a 1a. e a 3a. fase da reação ocorrem a temperaturas inferiores a 180°K . Entretanto a 2a. fase da reação ($\text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{Fe}^{+2}$), aparentemente só ocorre quando a temperatura durante a irradiação sobe a valores não bem determinados, sendo porém inferior a 340°K . Parando o processo no ponto em que deve ocorrer a redução e aquecendo a amostra irradiada a 420°K , verifica-se que após dezessete horas, ocorre uma redução, ainda que pequena. Isto sugere que a 2a. fase da reação ocorre por efeito de ambos os fatores, irradiação e temperatura - o que por si só indica que o processo deve ser complexo.

A hidrogenação ($16\text{h}/400^{\circ}\text{C}$) da amostra oxidada por irradiação, provoca a redução do Fe^{+2} a Fe^{+3} , reconstituindo a forma do espectro original; o que mostra que a irradiação não destrói significativamente o sistema. Igualmente as reflexões (00ℓ) da difração de raios X, são equivalentes antes e depois da irradiação.

A hidrogenação da amostra original por 16h a 400°C não mostra mudanças no seu espectro Mössbauer.

O aquecimento da amostra original por 18h/ 600°C em atmosfera de argônio purificado, mostra a formação de Fe^{+3} que tem os mesmos parâmetros do original; pondo em evidência que o aquecimento em atmosfera inerte, imita o processo de oxidação (1a. fase) causado por irradiação.

A amostra original tratada com H_2O_2 30% irradiada com luz mostra uma nítida oxidação após poucas horas de tratamento.

5 - VERMICULITAS

5.1 - Vermiculita R

A amostra original contém apenas Fe^{+3} . A irradiação da amostra provoca o aparecimento de um dublete característico de Fe^{+2} em coordenação octaédrica, (ver fig. 18b). O aumento da dose de irradiação até um valor três vezes maior não aumenta a proporção da espécie reduzida, indicando que o processo atinge rapidamente a saturação.

O aquecimento da amostra original a $600^{\circ}C/18h$ em atmosfera de argônio purificado, mostra também a formação de Fe^{+2} com aproximadamente os mesmos parâmetros do que é formado por irradiação, (ver fig. 18c). Conclui-se que o aquecimento a $600^{\circ}C$ em atmosfera inerte imita o processo de redução provocado por irradiação.

A hidrogenação da amostra original por $16h/400^{\circ}C$ provoca uma drástica redução com a formação de uma espécie de Fe^{+2} , que tem parâmetros semelhantes ao Fe^{+2} formado pelos processos de irradiação e aquecimento, (fig. 18d). A amostra hidrogenada medida após ficar 70 dias a temperatura ambiente (fig. 18e), mostra um "annealing" no sentido de recompor a sua forma estável, que é aquela em que o ferro está no estado de oxidação +3.

A irradiação desta amostra foi feita tanto no dedo frio, onde a temperatura durante a irradiação pode atingir até $240^{\circ}K$, como no criostato sob vácuo de 10^{-6} torr, onde a temperatura durante a irradiação é mantida abaixo de $140^{\circ}K$, sendo os resultados semelhantes nos dois casos. Com isso mostra-se que não há interferência de um agente externo (p. ex. humidade do ar) sob o processo de redução da vermiculita, e também que ele não é sensível à temperatura dentro da faixa de $240^{\circ}K$ a $140^{\circ}K$.

5.2 - Vermiculita RGS

A Vermiculita RGS mostra em seu espectro original (fig. 19a) ainda a presença de Fe^{+2} , o que sugere que ela deva constituir uma fase intermediária do processo de alteração da biotita à vermiculita.

A amostra irradiada mostra um comportamento de oxi-redução complexo em função da dose de irradiação, (ver fig. 19b, c, d). No início, ocorre a redução do Fe^{+3} (a semelhança do que ocorre com a amostra Vermiculita R). Com o aumento da dose de irradiação o sistema passa a se oxidar com a transformação quase total do Fe^{+2} a Fe^{+3} .

A oxidação da amostra por irradiação é acompanhada pela mudança de sua coloração. Assim, a amostra original que apresenta cor preta (igual a da biotita não irradiada), passa a ter no estágio da fig. 19d coloração amarelo dourado (igual a da Vermiculita R não irradiada). Somos levados a sugerir que a irradiação conclui o processo de transformação biotita \rightarrow vermiculita, imitando um estágio que na natureza é realizado pelo intemperismo.

A irradiação desta amostra foi feita apenas no dedo frio onde a temperatura durante cada irradiação pode atingir até $300^{\circ}K$; entretanto mostrou-se no caso da Vermiculita R, que o processo de redução nas vermiculitas ocorre mesmo a temperaturas inferiores a $140^{\circ}K$.

Os espectros foram ajustados apenas com 4 linhas, que são associadas com um dublete de Fe^{+2} e outro de Fe^{+3} . Os parâmetros obtidos pelo processamento dos dados, estão na tabela IV. A evolução do processo de oxi-redução é acompanhado pela área normalizada do pico de Fe^{+2} de alta velocidade (A_{L4}/A_T), (ver fig 20)

TABELA IV

Vermiculita RGS. Parâmetros Mössbauer de espectros a temperatura ambiente (mm/s)

Tempo de irradiação com 15 μ A	Fe^{+2}		Fe^{+3}		$(A_{L4}/A_T) \times 100$
	ΔE_q	δ	ΔE_q	δ	
Não irradiada	2,58	0,89	0,87	0,24	5,1
50 min.	2,58	0,88	0,82	0,24	9,9
110 min.	2,55	0,90	0,79	0,23	7,8
170 min.	2,53	0,87	0,79	0,20	8,6
270 min	2,67	0,87	0,90	0,22	1,5

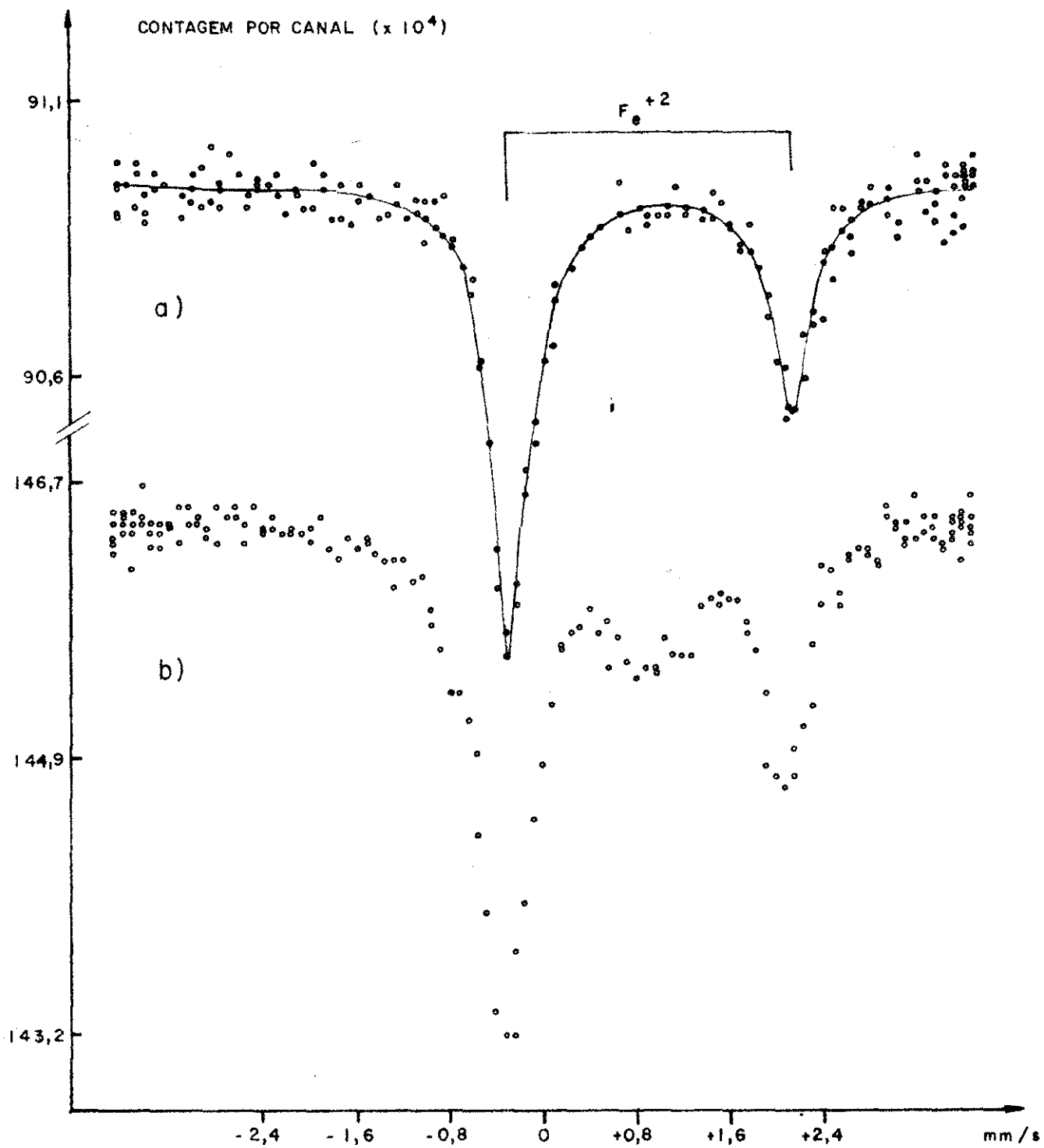


FIG. 9 - Espectros Mössbauer da Flogopita R a 295°K :

a) Não irradiada

b) Irradiada com $20 \mu\text{A}/60 \text{ min}$

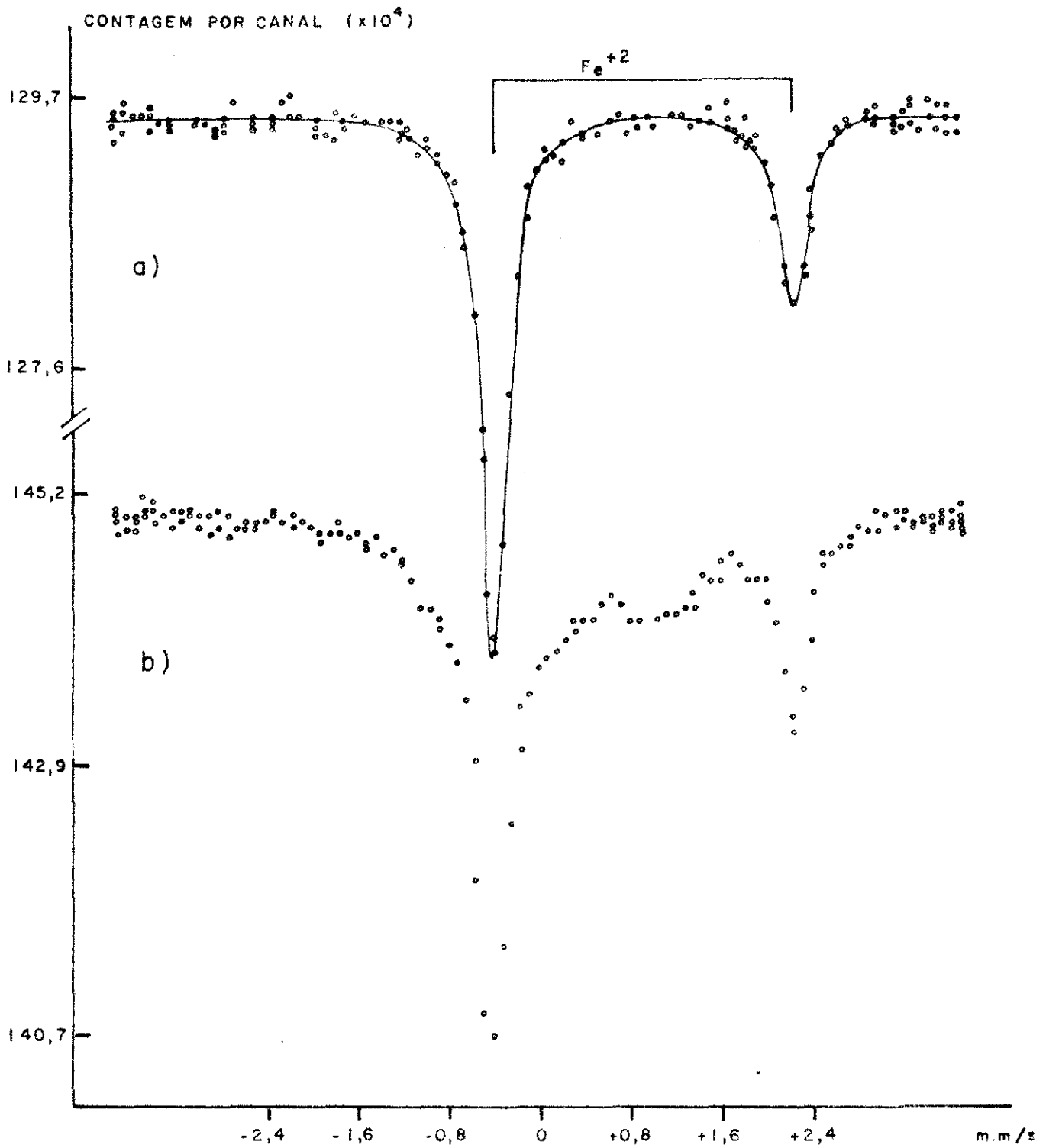


FIG. 10 - Espectros Mössbauer do talco a 295°K:

a) Não irradiado

b) Irradiado com 15 μ A/4 h

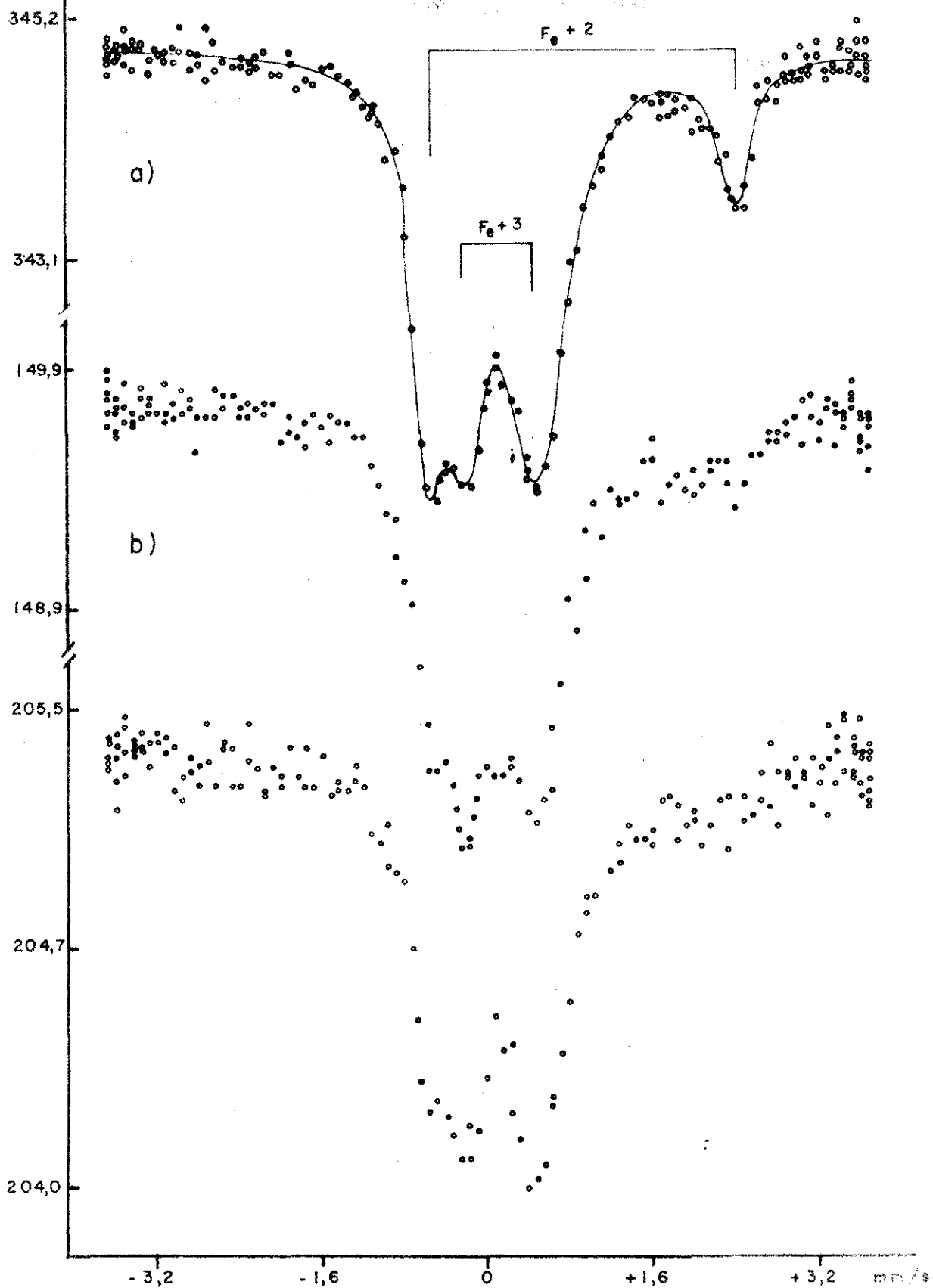


FIG. 11 - Espéctros Mössbauer a $295^{\circ}K$ da M4:
 a) Não irradiada b) Irradiada com $15 \mu A/3h$
 c) Mesmo o que b, após 100 dias a $295^{\circ}K$.

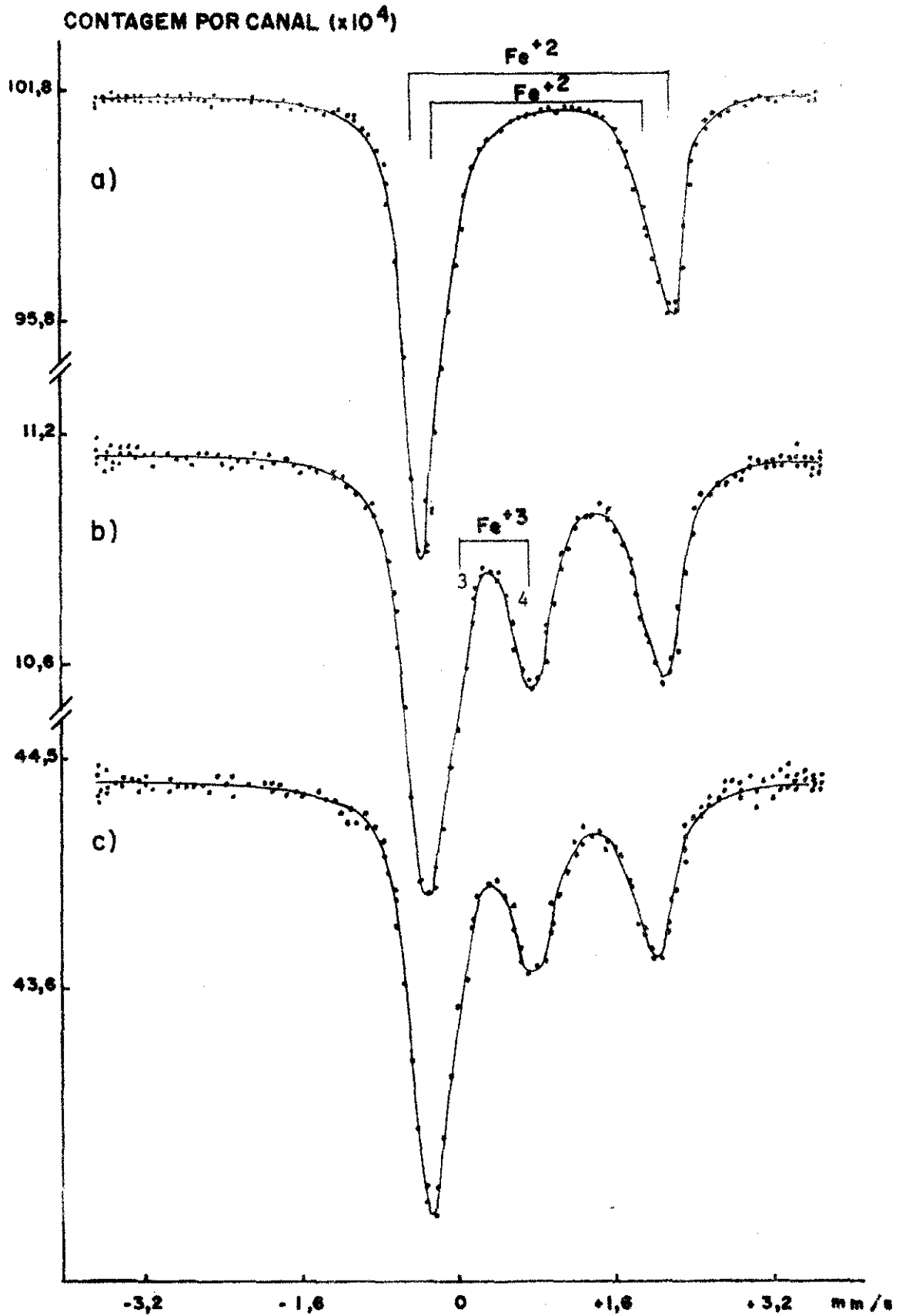


FIG. 12 - Espectros Mössbauer a 295°K da Biotita 1017:

a) Não irradiada

b) Irradiada com 3h 10 min/30 μA

c) Aquecida em atmosfera inerte por 7h/600 $^{\circ}\text{C}$.

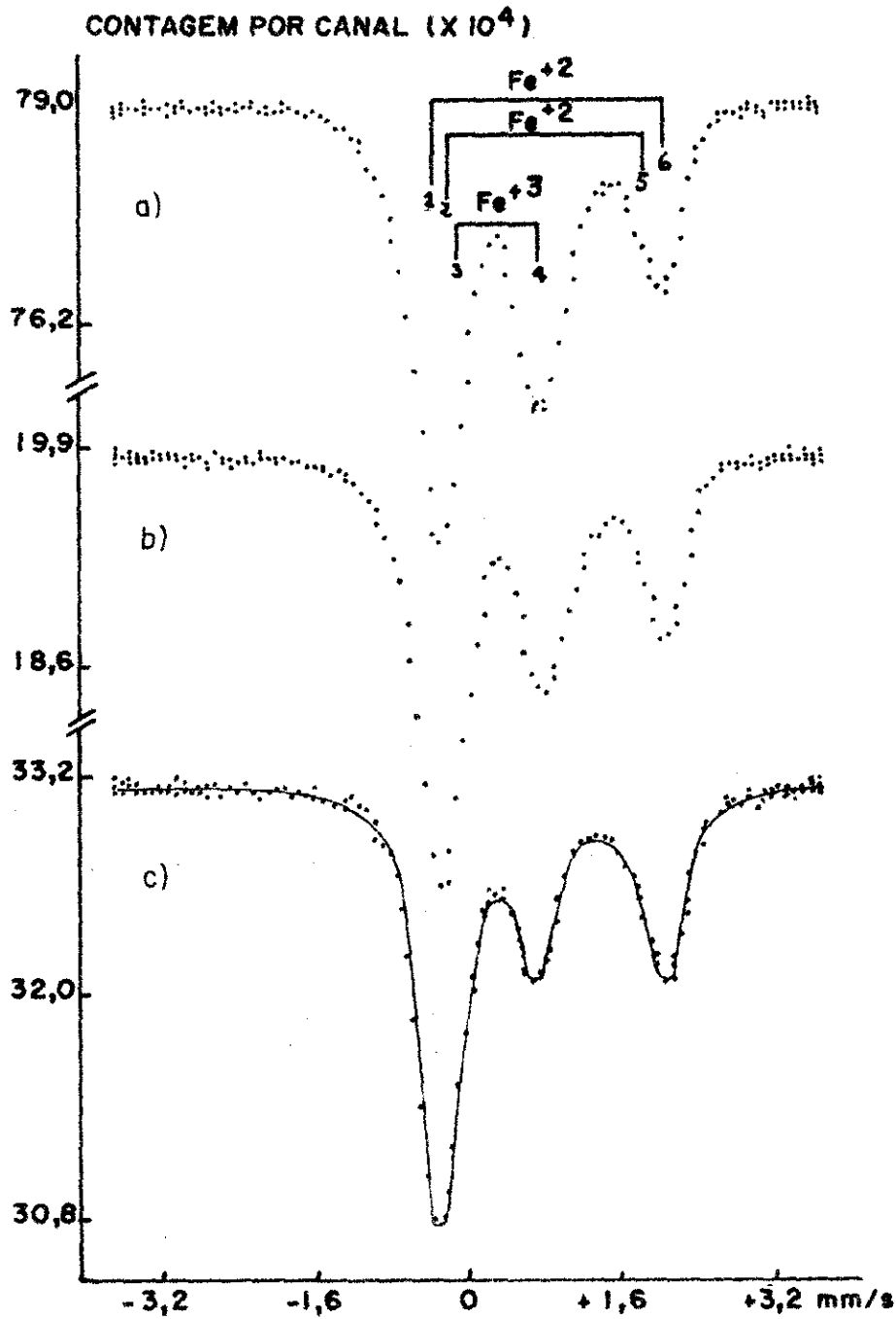
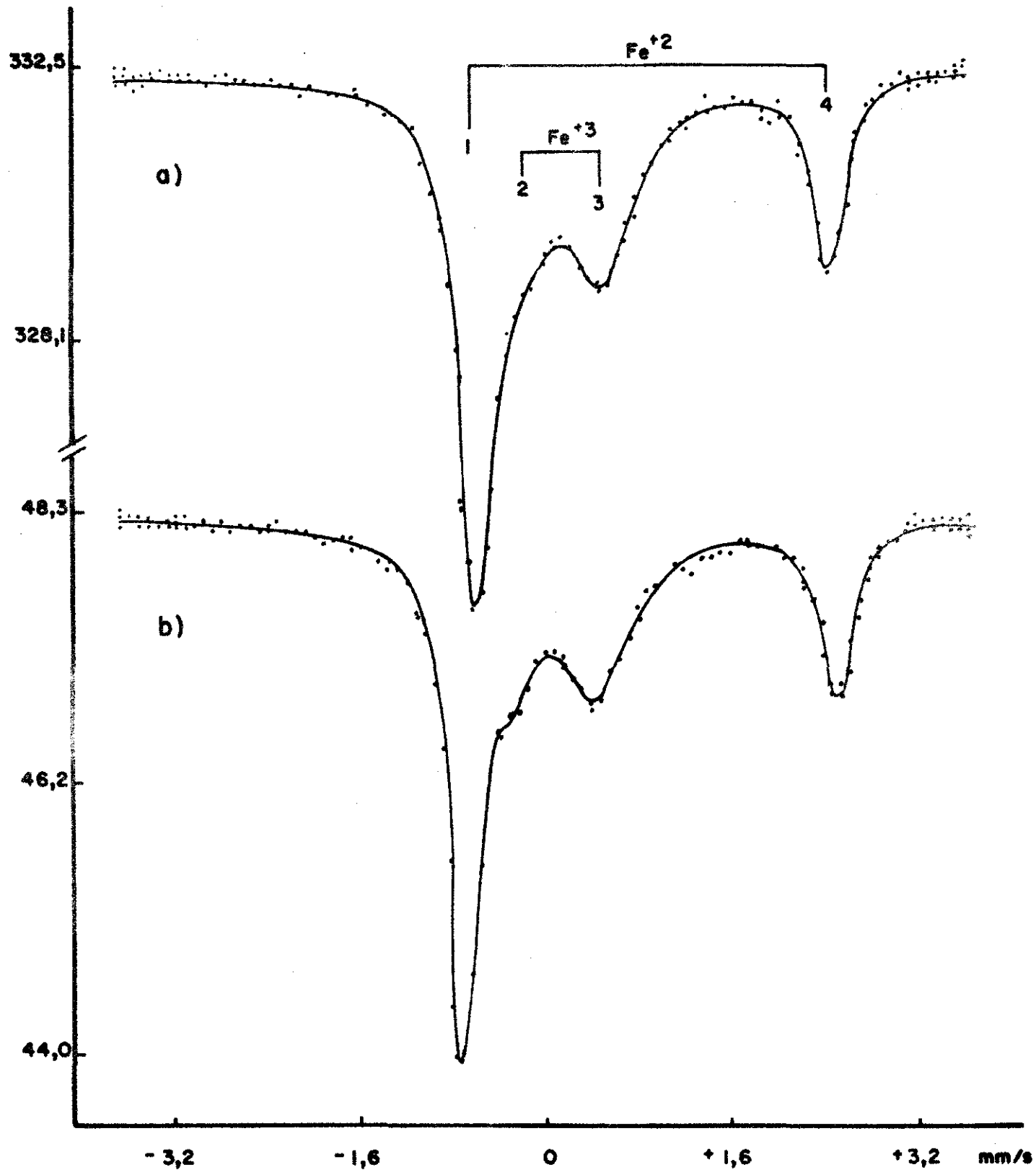


FIG. 13 - Espectros Mossbauer a 295°C da Biotita 1017:

- a) Irradiada com $30 \mu\text{A}/8 \text{ h}$
- b) Mesmo que a, após 100 dias a 295°C
- c) Mesmo que a, hidrogenada por $16\text{h}/400^{\circ}\text{C}$

CONTAGEM POR CANAL ($\times 10^4$)

FUCHITA BAHIA NÃO IRRADIADA

a) SP-TA

b) SP 4,2 °K

FIG. 14

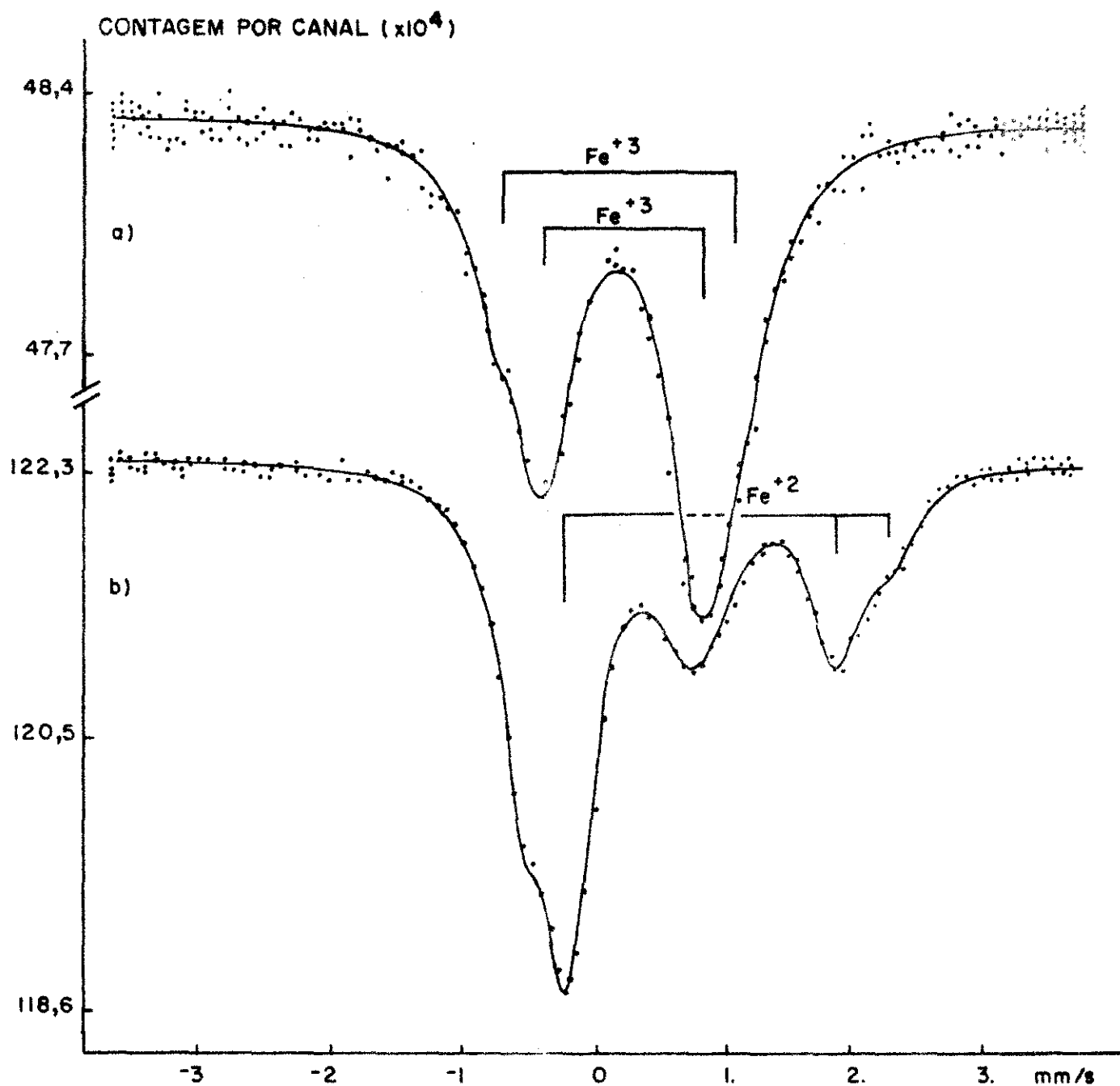


FIG. 15 - Espectros Mössbauer de Fuchita Bahia a $295^{\circ}K$:

a) aquecida 8h/ $600^{\circ}C$ ao ar.

b) após hidrogenada 17h/ $500^{\circ}C$.

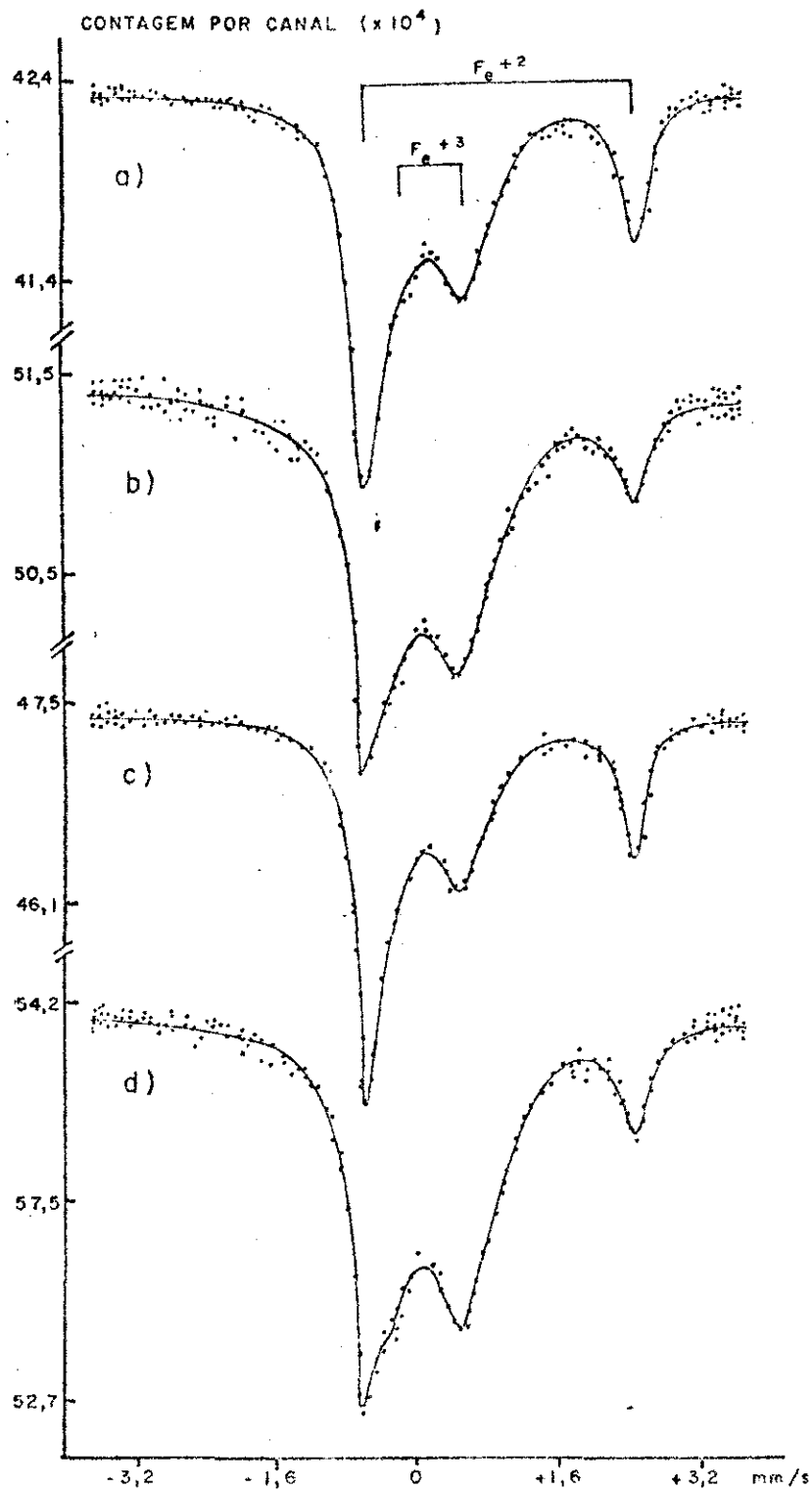


FIG. 16 - Espectros Mössbauer a $295^{\circ}K$ na Fuchita Bahia irradiada:

- a) com $10 \mu A/30 \text{ min}$; b) com $10 \mu A/4h \ 30min$
 c) com $10 \mu A/8hh$; d) com $10 \mu A/16h \ 15min$

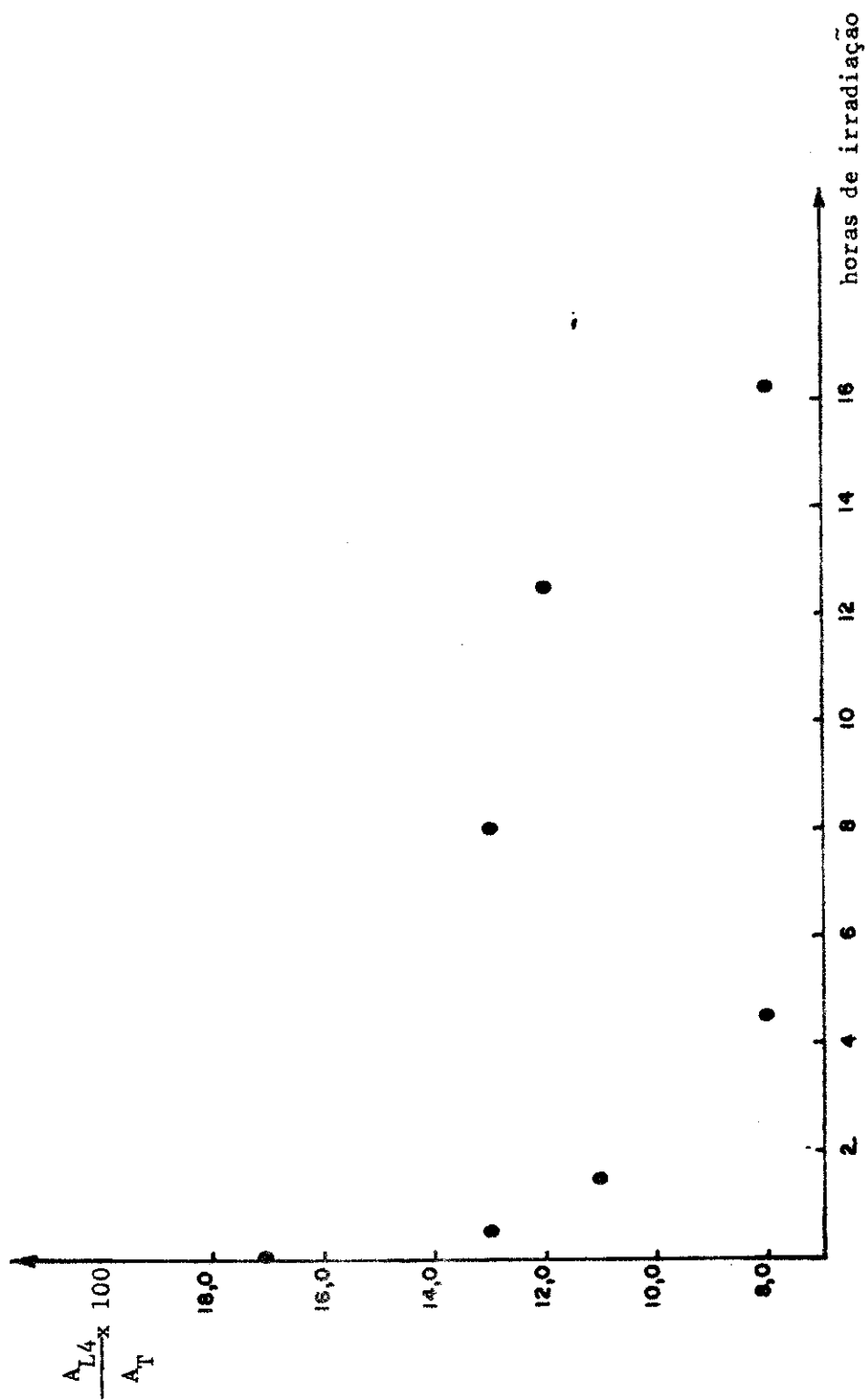


FIG. 17 - Fuchita Bahia. Proporção de Fe^{+2} contra dose de irradiação (em horas com 10 μA).

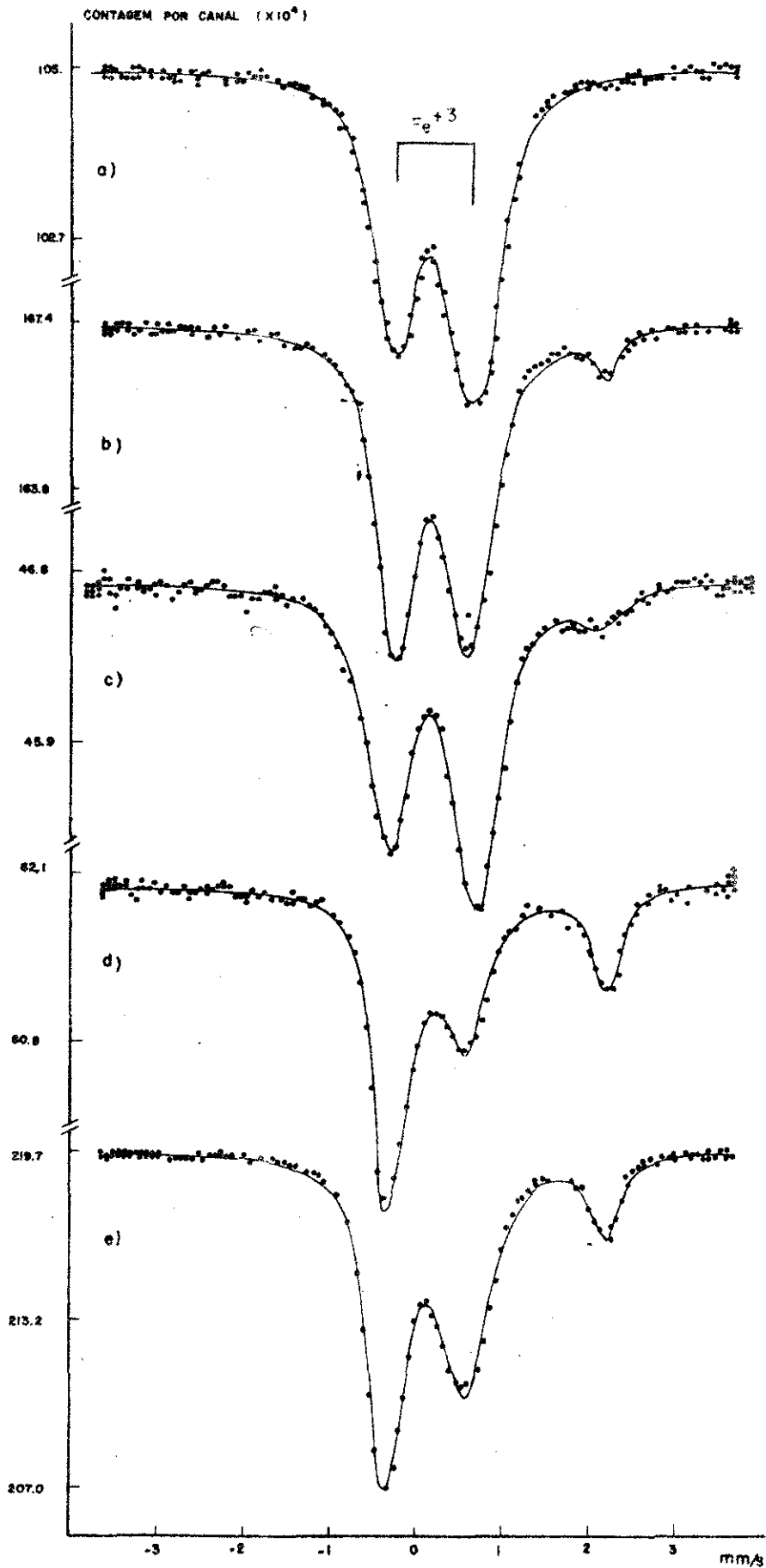


FIG. 18 - VERMICULITA R

a) NÃO IRRADIADA

b) IRRADIADA 1H/15 mA

c) AQUECIDA 18H/600 °C EM ARGÔNIO

d) HIDROGENADA 16 H/400 °C

e) MESMO QUE d), APÓS 70 DIAS A TEMP. AMB.

- TODOS OS ESPECTROS SÃO A TEMPERATURA AMBIENTE

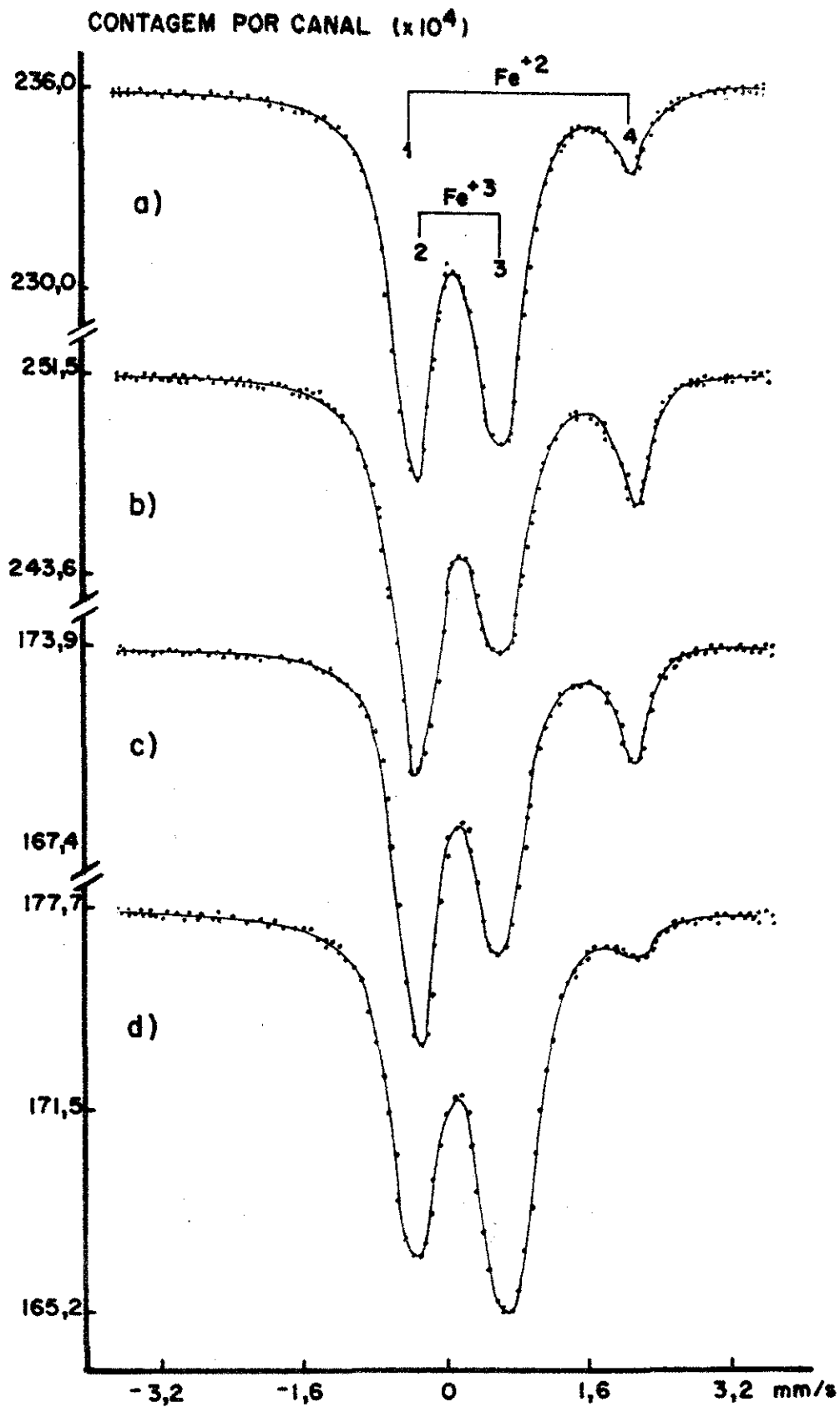


FIG. 19 - Espectros Mössbauer da Vermiculita RGS a 295°K:

- a) Não irradiada
- b) Irradiada com 15 μ A/50 min
- c) Irradiada com 15 μ A/170 min
- d) Irradiada com 15 μ A/270 min

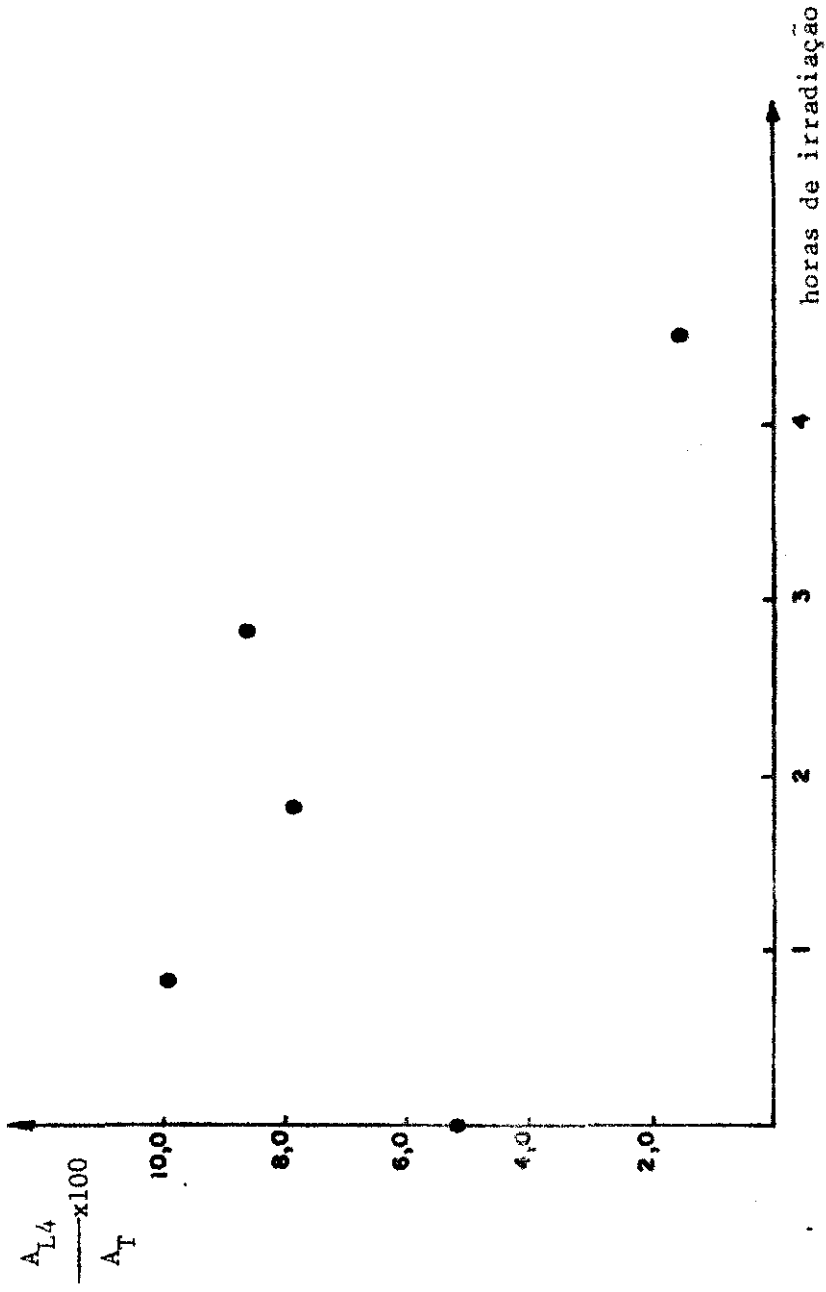
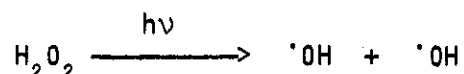


FIG. 20 - Vermiculita RGS. Proporção de Fe^{+} contra dose de irradiação (em horas com 15 μ/A).

B) INTERPRETAÇÃO

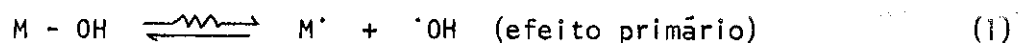
O processo de oxidação.

Observamos que a irradiação com elétrons de vários silicatos laminares, provoca efeitos de oxi-redução principalmente nas amostras que apresentam vacâncias octaédricas. Estas, são vacâncias catiônicas e portanto devem ser capazes de estabilizar grupos atômicos eletrôn-deficientes. Os sistemas que não apresentam vacâncias (como o talco e a flogopita) não são oxidados por H₂O₂ 30% irradiada com luz, ao contrário do que se passa com as demais amostras. A água oxigenada nestas condições⁽²⁵⁾ libera radicais $\cdot\text{OH}$ através da reação:



As amostras de fuchita e biotita quando aquecidas em atmosfera inertes, sofrem um processo de oxidação semelhante ao que é provocado pela irradiação. Foi observado, que a muscovita e a biotita quando aquecidas a temperaturas próximas de 600°C liberam radicais $\cdot\text{OH}$ originados de oxidrilas ligadas, vizinhas a uma vacância; já a flogopita não perde oxidrilas até a temperatura de 1.080°C quando ocorre a destruição de sua estrutura⁽¹⁶⁾. Estes resultados nos levam a identificar o radical $\cdot\text{OH}$ como sendo o agente oxidante, tanto no processo irradiação como no de aquecimento em atmosfera inerte.

Com bases nestas informações podemos propor que a irradiação provoca a radiólise dos ligantes dos sítios octaédricos com a liberação de radicais $\cdot\text{OH}$, que dão origem a reações de oxi-redução, levando à oxidação do íon ferroso, segundo as equações



(M é um cátion da camada octaédrica)



É condição necessária para a ocorrência de processo de oxidação, que o radical oxidante $\cdot OH$ formado na equação (1) migre do sítio onde ele é formado a um sítio vizinho. Somos levados a propor portanto, que a presença de vacâncias proporciona a difusão dos radicais $\cdot OH$ na rede, possibilitando a efetivação da reação expressa na equação (2).

Foi observado⁽¹⁶⁾ que para lâminas muito finas (da ordem de $4 \mu m$), a muscovita perde totalmente suas oxidrilas a $730^{\circ}C$, enquanto que para biotita isto só ocorre a temperaturas acima de $1000^{\circ}C$. Pode-se então explicar a observação de a biotita só ser oxidada por irradiação com doses superiores às muscovitas, pelo fato de que na biotita as oxidrilas têm energia de ligação média maior que nas muscovitas. Nas trioctaédricas (considerando a fórmula ideal) cada OH está coordenado a três cátions octaédricos enquanto que nas dioctaédricas elas têm número de coordenação dois. Então para uma dada dose de irradiação, a probabilidade de libertar um $\cdot OH$ deve ser menor nas trioctaédricas que nas dioctaédricas.

O processo de redução nas vermiculitas

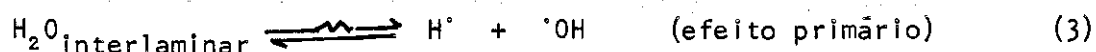
A espectroscopia Mössbauer nos permitiu observar no caso da Vermiculita R, a formação de espécies reduzidas de Fe^{+2} a partir das espécies de Fe^{+3} originalmente presentes, quando a amostra é submetida tanto à ação da irradiação com elétrons, como ao aquecimento em atmosfera inerte ou à hi-

drogenação.

A vermiculita possui uma estrutura muito específica (ver seção III.4), que apresenta uma quantidade de águas estruturais da ordem de 20% em peso⁽¹⁷⁾, localizadas nas camadas interlaminares a uma distância de 6,04Å⁰ dos sítios octaedrais que podem estar ocupados pelo ferro.

Foi observado⁽³⁾ em compostos do tipo hexacianetos de ferro hidratados, a formação do radical H[•] como produto da radiólise das águas de cristalização, provocada por elétrons de 2 MeV e também por decomposição térmica das mesmas.

Com base nestes dados, podemos explicar o processo de redução nas vermiculitas, propondo a formação do radical redutor H[•] como produto da radiólise das águas interlaminares, através do mecanismo:



Este mecanismo é viável, porque a geração dos radicais H[•] e [•]OH ocorre a 6,04Å⁰ do sítio do ferro, sendo que os radicais H[•] possuem mobilidade na fase sólida muito maior que os radicais [•]OH⁽³⁾.

Esta afirmação não é inconsistente com o mecanismo proposto para o processo de oxidação, equações (1) e (2), porque neste caso os radicais oxidantes [•]OH são formados muito próximos ao sítio do ferro e têm a sua mobilidade aumentada pela presença das vacâncias catiônicas.

O comportamento complexo da Vermiculita RGS

A Vermiculita RGS apresentou um comportamento de oxí-redução depen-

dente da dose de irradiação como mostra fig. 20. Para baixas doses de irradiação, é dominante um processo de redução que leva à formação de espécies de Fe^{+2} , com parâmetros semelhantes aos do Fe^{+2} original. Com o aumento da dose de irradiação, a espectroscopia Mössbauer nos permite observar que os íons de Fe^{+2} presentes, passam a sofrer predominantemente um processo de oxidação. Este comportamento, tem características de envolver um processo competitivo entre duas espécies de radicais, um redutor outro oxidante, formados simultaneamente como produtos de radiólise. Por associação com os resultados anteriores somos levados a propor que estes radicais devam ser: o H^{\cdot} como o responsável pelo mecanismo de redução através das equações (3) e (4); e o $\cdot OH$ como o responsável pelo mecanismo de oxidação de acordo com as equações (1) e (2).

A presença de um mecanismo radicalar competitivo, nos indica a necessidade de realizar o experimento com controles rígidos de dose e temperatura, condições estas, difíceis de se realizar atualmente em nosso laboratório, em vista das altas doses de irradiação envolvidas. Portanto os resultados da Vermiculita RGS aqui apresentados, tem apenas um carácter qualitativo.

O comportamento complexo da Fuchita Bahia

O comportamento de oxi-redução da Fuchita Bahia em função da dose de irradiação, apresentado na fig. 17, não pode ser completamente interpretado com os dados de que dispomos.

O comportamento de oxidação para baixas doses de irradiação, é explicável pelos mecanismos das equações (1) e (2). A segunda fase da reação (a de redução) não está ainda bem entendida. Mostrou-se que ela ocorre por efeito de dois fatores, irradiação e temperatura, o que sugere que o processo deva ser complexo, devendo ser determinado necessariamente, pelas concentra-

ções de Fe^{+3} (aparentemente uma concentração crítica) e de OH^- .

A repetição da experiência onde se observa o comportamento do sistema para doses até 21h/15 μA , mostrou a ocorrência de uma nova fase de redução, e portanto a presença de um fenômeno periódico. A natureza cíclica do processo de oxi-redução, nos leva a propor que a 3a. fase da reação seja uma retomada à 1a. fase, e assim por diante.

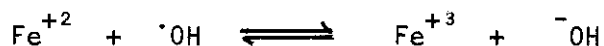
Acreditamos que estes processos de oxi-redução devam ocorrer também para outros tipos de cátions polivalentes (ex. Cr^{+3}) em sítios octaédrais. Portanto, sugerimos que a análise por outra técnica como Espectroscopia Óptica, menos restritiva e mais sensível que a Espectroscopia Mossbauer, possa dar maiores esclarecimentos sobre o problema.

CONCLUSÃO

Estudou-se o comportamento de vários silicatos laminares frente a irradiação com elétrons e com neutrons. Mostrou-se que a irradiação com neutrons não produz mudanças estáveis nos espectros Mössbauer. A irradiação com elétrons provoca efeitos de oxidação-redução nos compostos que possuem em suas estruturas vacâncias octaédricas próximas ao sítio do ferro. Quando estas vacâncias estão ausentes como na flogopita e no talco, detecta-se principalmente efeitos de "radiation damage" que devem estar associados à amorfização da estrutura⁽²⁾. As reflexões (00 ℓ) da difração de raios X são insensíveis a esta amorfização. As amostras que sofrem efeitos de oxidação-redução também mostram efeitos de "radiation damage" que se manifestam no decréscimo acentuado do fator de Lamb-Mössbauer e no alargamento das linhas do espectro, sem no entanto apresentar os efeitos drásticos que ocorrem na flogopita e no talco. Este fato nos leva a propor que os mecanismos de oxidação-redução promovem a proteção radiolítica dos sistemas onde eles operam.

O processo de oxidação ou de redução provocado pela irradiação pode ser imitado pelo aquecimento das amostras em atmosfera inerte.

O comportamento de oxidação é explicado propondo-se a formação de radicais $\cdot\text{OH}$, originados da radiólise das oxidrilas ligadas aos cátions de coordenação octaédrica, que atuam segundo a equação:



A biotita é mais resistente que as muscovitas ao processo, de oxidação induzido por irradiação.

A redução que ocorre nas vermiculitas é interpretada propondo-se a formação do radical $\cdot\text{H}$, formado pela radiólise das moléculas de água inter-

laminares, através da equação



Duas das amostras analisadas, a Fuchita Bahia e a Vermiculita RGS , mostraram um comportamento de oxí-redução complexo, dependente da dose e que não está inteiramente elucidado.

As mudanças do estado de oxidação do ferro são acompanhadas de intensos efeitos óticos, o que sugere a possibilidade de estes compostos serem usados como dosímetros para altas doses de irradiação.

◊ ◊ ◊

REFERÊNCIAS

- (1) G.M. Bancroft, "Mössbauer Spectroscopy", Mc Graw-Hill (1973).
- (2) D. Schroerer, R.L. Lambe and C.D. Spencer, "Mössbauer Effect Methodology",
vol. 7, pág. 3, (1973).
- (3) E.M.B. Saitovitch, Tese, C.B.P.F. (1973).
- (4) G.K. Wetheim, "Mössbauer Effect: principles and applications", Acad.
Press., (1964).
R.H. Herber, V.I. Goldanskii, "Chemical Application of Mössbauer
Spectroscopy", Acad. Press., (1968).
N.N. Greenwood, T.G. Gibb, "Mössbauer Spectroscopy", Chapman and
Hall Ltd., London (1971).
- (5) R.H. Golding, "Applied Wave Mechanics", Cap. 9, Van Nostrand (1970).
- (6) G.M. Bancroft and A.G. Maddock, Geoch. et Cosmoch. Acta, 31, 2219 (1967).
- (7) R. Ingalls, Phys.Rev., 133, A787, (1964).
- (8) W.A. Deer; R.A. Howie and J. Zussman, "An Introduction to the Rock
Forming Minerals", pág. 195, Longmans (1969).
- (9) E.W. Radoslovich, Nature, 183, 253 (1959).
- (10) E.W. Radoslovich, Acta Cryst., 13, 919, (1960).
- (11) G. Donnay; N. Morimoto; H. Takeda and J.D.H. Donnay, Acta Cryst. 17,
1369 (1964).
- (12) L.G. Veitch and E.W. Radoslovich, Am. Mineral., 48, 62 (1963).
- (13) E.W. Radoslovich, Am. Mineral, 48, 348 (1963).
- (14) E.W. Radoslovich, Am. Mineral., 48, 76 (1963).

- (15) E.W. Radoslovich, *Nature*, 191, 67, (1961).
- (16) W. Vedder and R.W.T. Wilkins, *Amer. Mineral.*, 54, 482, (1969).
- (17) A. McL. Mathieson and G.F. Walker, *Amer. Mineral.*, 39, 231, (1954).

- (18) A. McL. Mathieson, *Amer. Mineral.*, 43, 216, (1958).
- (19) C.S. Hurlbut Jr., "Dana's Manual of Mineralogy", 18th edition, John Wiley, (1971).
- (20) H.S. Yoder and H.P. Eugster, *Geoch. et Cosmoch. Acta*, 8, 225, (1955).
- (21) E. Mattievich - Comunicação privada.
- (22) S.L. Ruby, "Mössbauer Effect Methodology", vol. 8, 263, (1973).
- (23) C.S. Hogg and R.S. Meads, *Mineral. Mag.*, 37, 606, (1970).
- (24) L. Häggstrom; R. Wäppling and H. Annersten, *Phys. Stat. Sol.*, 33, 741, (1969).
- (25) N.A. Vysotskaya, *Russian Chem.Rev.*, 42, 851, (1973).

* * *