

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

C876e Costa, Tereza Verônica Vieira.
Espectroscopia Mossbauer em minerais de serpentina / Tereza Verônica Vieira Costa. –
1981.
84 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa
de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 1981.

Orientação: Prof. Dr. Francisco Flávio Tôrres de Araújo.

1. Mossbauer, Espectroscopia de. 2. Serpentinó. I. Título.

CDD 530

"ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER EM MINERAIS DE SERPENTINA"

Tereza Verônica Vieira Costa

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Comissão Julgadora:

Francisco Flávio Tôrres de Araújo (UFC)
Orientador

Adalberto Vasquez (UFRS)

José Evangelista de Carvalho Moreira (UFC)

Aprovada em, 14 de Agosto de 1981.

ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER EM MINERAIS DE SERPENTINA

Tereza Verônica Vieira Costa

TESE DE MESTRADO APRESENTADA AO DEPARTAMENTO DE FÍSICA
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

UFC/BU/BCF 02/06/1997



R606359 Espectroscopia Mossbauer em
C349666 minerais de
530 C276e

FORTALEZA, Agosto de 1981

Aos irmãos amigos

Beto e Nizinha

Agradecimentos:

Ao prof. Flávio, pela valiosa orientação

Ao prof. Jens Martin Knudsen, pela sugestão do trabalho

Aos professores

J. Evangelista Moreira

Julio Auto

Lindberg Lima Gonçalves

Orville W. Day

Ao professor Joaquim Haroldo Ponte

Ao professor J. Irineu Kunrath, pela medida a hélio líquido e obtenção do espectro de raios X.

À professora Elisa Saitovitch, pelas discussões

Ao Walmick, pela grande contribuição na parte experimental, sugestões e discussões.

Aos colegas, Heliomar, Parente e Miguel pelas sugestões e discussões.

À Vera, ao Barreto e Antonio Barros, pelo apoio da biblioteca e oficina.

Ao Sr. João Lopes e ao geólogo L. Almeida Melo Júnior pela obtenção das amostras.

À Beth pelo trabalho de datilografia

Aos meus pais, irmãos e amigos pelo apoio recebido.

Esta tese foi financiada, em parte, pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq e Financiadora de Estudos e Projetos, Finep.

RESUMO

Neste trabalho, a espectroscopia Mössbauer foi aplicada para caracterizar algumas rochas de serpentinito da região de Novo Oriente, Ceará. As amostras, após a pulverização, permitiram uma separação prévia em uma parte paramagnética e uma parte magnética. A fração da rocha paramagnética foi interpretada como sendo o mineral serpentina $[(Mg,Fe)_6Si_4O_{10}(OH)_8]$, com o ferro apresentando-se nos estados de oxidação Fe^{2+} e Fe^{3+} . A parte magnética foi identificada como sendo a hematita (αFe_2O_3) e a magnetita (Fe_3O_4). Uma inversão nas intensidades dos picos da magnetita, observada nas amostras, foi explicada em termos das teorias existentes baseadas na transição de Verwey e na ocorrência de impurezas ou vacâncias nas amostras naturais.

A parte paramagnética de uma amostra representativa foi submetida a um tratamento térmico em atmosfera oxidante. A complexa evolução do espectro com a temperatura de calcinação não permitiu uma caracterização dos produtos finais após a queima. Na amostra calcinada a $1000^\circ C$ a quase totalidade do ferro encontra-se na forma de hematita (αFe_2O_3) e maguemita (γFe_2O_3).

ABSTRACT

A Mössbauer study of some rocks of Serpentinite from the region of Novo Oriente, Ceará, has been made. The samples, after being grinded, have been magnetically separated in magnetic and paramagnetic fractions.

The paramagnetic fraction of the rock has been interpreted as being the mineral serpentine $[(\text{Mg},\text{Fe})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8]$. The iron was found in the oxidation states Fe^{2+} and Fe^{3+} .

The magnetic part has been identified as hematite ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) and magnetite (Fe_3O_4). The observed inversion in the intensities of the lines of the magnetite has been explained in terms of the Verwey transition and the occurrence of impurities or vacancies in the natural samples.

The paramagnetic part of a representative sample has been submitted to a heat treatment at an oxidizing atmosphere. The complexity of the spectra hasn't allowed a definite identification of the final products. In the sample burned at 1000°C the great majority of the iron was found in the form of hematite ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) and maghemite ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$).

ÍNDICE

Introdução	i
I - Revisão do Efeito Mössbauer	1
— Absorção Ressonante - Efeito Mössbauer	1
— Interações Hiperfinas	10
II - Parte Experimental	26
— Equipamento	26
— Ajuste dos Espectros	28
— Procedência e Preparação das Amostras	29
III - Propriedades do Mineral Serpentina	31
IV - Resultados Obtidos	35
— Amostras Naturais	35
— Medidas a Baixa Temperatura	36
— Amostra Submetida a Tratamento Térmico	37
V - Discussão	67
— Parte Paramagnética	67
— Material Magnético	71
— Amostra Submetida a Tratamento Térmico	78
VI - Conclusões	80
Referências	83

INTRODUÇÃO

A espectroscopia Mössbauer utilizando o ^{57}Fe é muito usada no estudo de minerais devido a grande abundância do ferro nestes materiais. O ferro constitui cerca de 5%, em peso, da crosta terrestre e poucos são os minerais onde o mesmo não está presente.

Dados importantes, como estado de oxidação, número de coordenação e simetria dos sítios de ferro em minerais, são importantes para compreender a história geoquímica do mineral e podem ser obtidos por espectroscopia Mössbauer. Uma contribuição importante para a compreensão do magnetismo das rochas pode ser também obtida através da identificação dos sítios magnéticos presentes no mineral, feita pela espectroscopia Mössbauer.

No presente trabalho foram estudadas amostras de serpentinito, rocha rica em serpentina $[\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8]$. A serpentina é classificada como um filossilicato ou silicato de camada. Este mineral tem interesse econômico uma vez que cerca de 95% dos asbestos usados no mundo são uma variedade da serpentina denominada crisotila. Sendo uma rocha básica, formada no processo de alteração hidrotérmica de rochas ultra básicas é também importante no estudo de formação das montanhas [VEBLEN e BUSECK, 1979]. A presença de serpentina em meteoritos, torna importante o seu estudo na obtenção de maiores informações sobre o processo de formação desses meteoritos e conseqüentemente sobre a origem da terra [MASON,

1962|.

Os filossilicatos, de uma maneira geral, contêm bastante água estrutural e por isso têm um papel importante nas discussões sobre a origem da água na terra. Estudos recentes de meteoritos por espectroscopia Mössbauer |ROY-POULSEN et al. , 1981| observam a presença de filossilicatos e sugerem que toda a água do nosso planeta foi trazida por meteoritos na forma destes silicatos hidratados. Este tipo de mineral tem ainda uma grande importância pelo fato de que os elementos constituintes do solo têm, na maioria das vezes, esse tipo de estrutura. A liberação e a retenção dos alimentos no solo, assim como o armazenamento de água entre as estações úmida e seca, dependem largamente das propriedades dos filossilicatos |DANA-HURLBUT, 1976|.

I - REVISÃO DO EFEITO MÖSSBAUER

1 - Absorção Ressonante - Efeito Mössbauer

A transição de núcleos fixos, de um estado excitado para o estado fundamental é acompanhada pela emissão de raios γ com energia média E_0 , igual à diferença de energia entre os dois estados. A distribuição de probabilidades para a energia dos gamas emitidos no processo de desintegração é dada pela expressão |GOLDANSKII e MAKAROV, 1968|:

$$W(E_\gamma) = I_0 \frac{(\Gamma/2)^2}{(E_\gamma - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (1)$$

onde Γ , largura da linha na meia altura, representa a incerteza no valor de energia do estado excitado e está relacionada com a vida média τ , $\Gamma = \frac{\hbar}{\tau}$ de acordo com o princípio de incerteza de Heisenberg. (v. fig. 1). A distribuição de probabilidades para a absorção de raios γ por núcleos idênticos é também dada pela equação 1. As curvas de emissão e absorção se superpoem. A radiação emitida por um núcleo fixo pode ser absorvida por um outro núcleo idêntico, também fixo, que esteja no estado fundamental. A desintegração do núcleo excitado pode se dar por:

- a) reemissão de um gama de mesma energia; temos nesse caso o que se chama de fluorescência de ressonância nuclear;

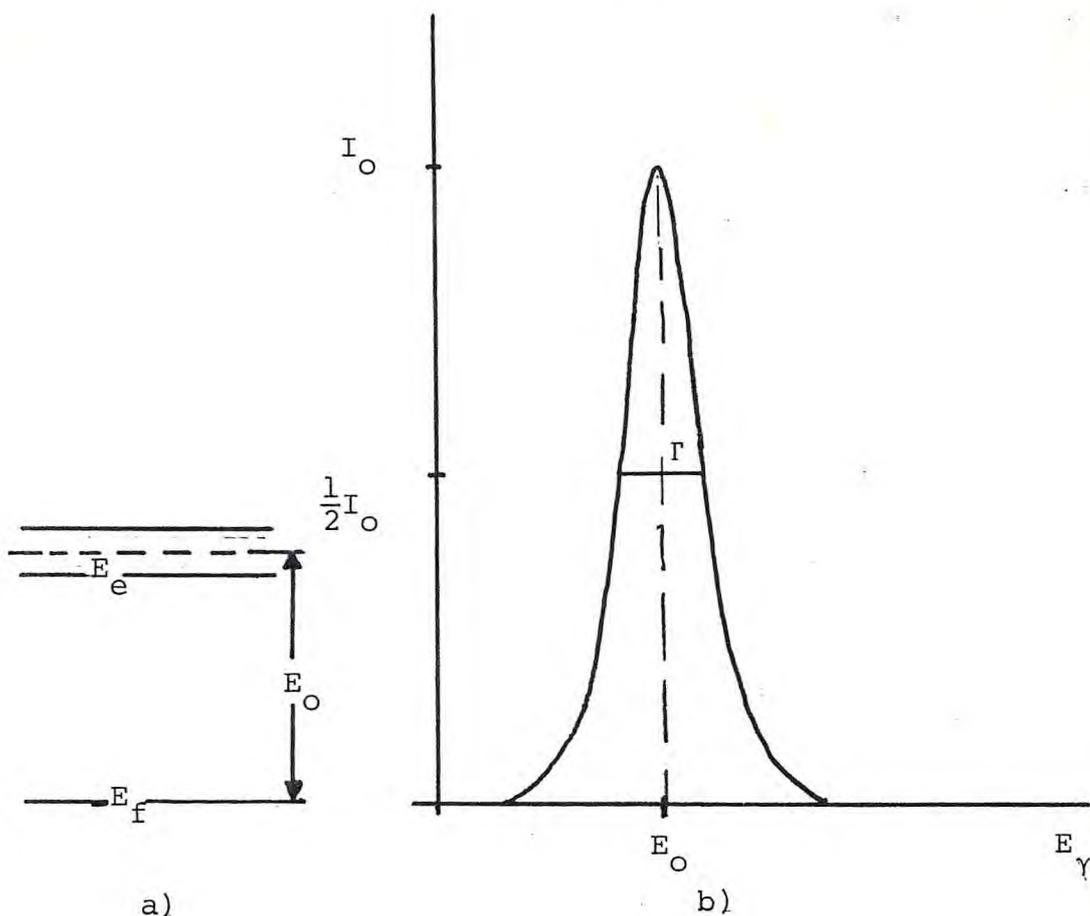


Fig. 1- a) Níveis de energia de um núcleo fixo.

b) Largura natural de linha de um estado excitado de energia E_e .

b) conversão interna, processo no qual a energia de excitação do núcleo é transferida diretamente para as camadas eletrônicas que envolvem o núcleo e posteriormente um elétron é emitido.

A análise feita até agora é válida para o caso de núcleos fixos.

No caso da emissão de raios gama por núcleos livres, deve-se levar em conta:

i) Energia de Recuo

Devido a conservação do momentum, quando há emissão de um gama, o núcleo recua. A radiação emitida terá uma energia menor que E_0 |GOLDANSKII e MAKAROV, 1968|:

$$E_{\gamma} = E_0 - E_R$$

onde $E_R = \frac{E_0^2}{2Mc^2}$ é a energia perdida no recuo.

Por outro lado, um núcleo no estado fundamental só poderá passar para o estado excitado pela absorção de um gama com energia $E_{\gamma} = E_0 + E_R$. As curvas de emissão e absorção estão mostradas na Fig. 2.

Para um gama de 100 keV e um núcleo com número de massa 100 a energia perdida no recuo é da ordem de 10^{-4} eV. Esta energia é grande comparada com a largura de linha $\Gamma \approx 10^{-8}$ eV, para estados com vida média da ordem de 10^{-7} s (um valor típico). A perda de energia por recuo é, portanto suficiente para destruir a ressonância.

ii) Energia do Efeito Doppler

A energia de um gama emitido por um núcleo com velocidade \vec{v} so-

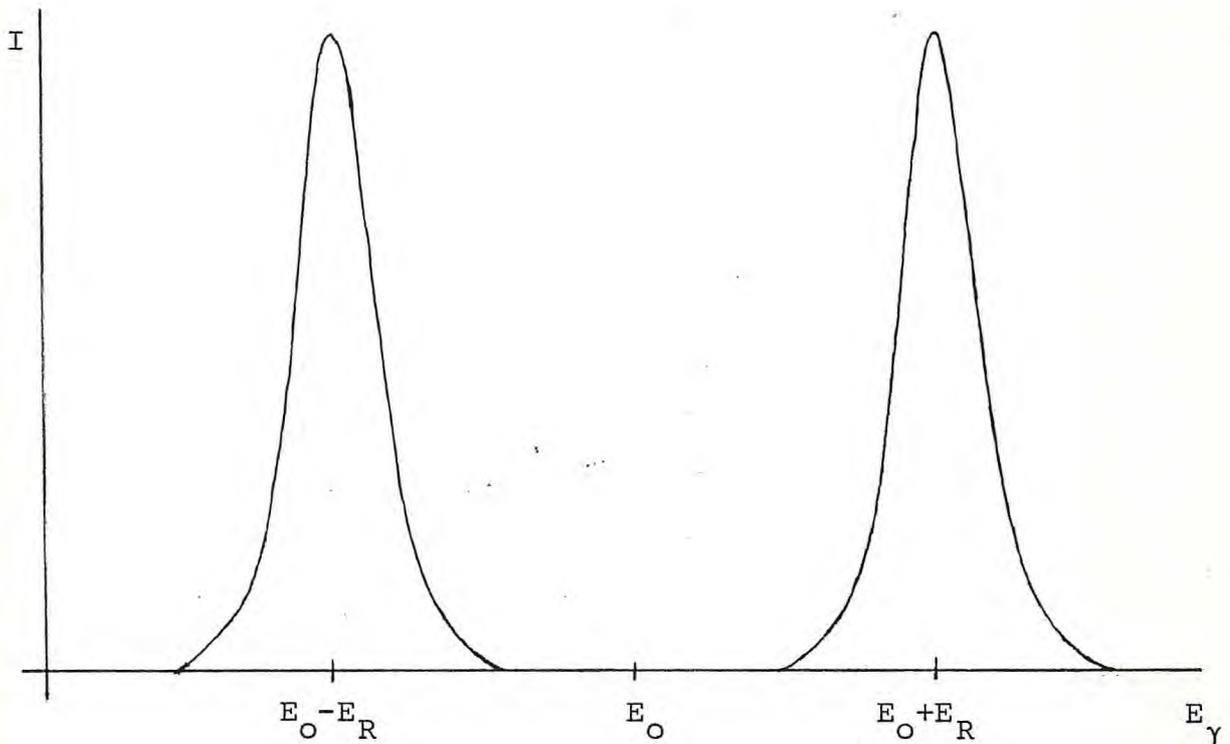


Fig. 2 - Curvas de emissão e absorção para núcleos livres

fre uma variação $\delta E = v_0 \frac{E_\gamma}{c}$, onde v_0 é a componente da velocidade do núcleo emissor na direção do gama emitido (efeito Doppler de primeira ordem). Em núcleos com uma distribuição estatística de velocidades (caso de átomos em um gás) o efeito Doppler causa um alargamento das linhas de emissão e absorção dado por:

|GREENWOOD e GIBB, 1971|:

$$\Delta E = (E_R k T)^{1/2} \quad (2)$$

É possível, em princípio, se obter uma superposição parcial das linhas de emissão e absorção através de agitação térmica devido ao alargamento das linhas por efeito Doppler.

A energia de recuo pode ainda ser compensada dando-se à fonte uma certa velocidade na direção de emissão, sendo que este processo envolve velocidades da ordem de 10^5 mm/s.

O fenômeno observado por Rudolf Mössbauer em 1957 foi um aumento da absorção ressonante de raios gama emitidos por núcleos de ^{191}Ir , e absorvidos por irídio metálico, ao baixar a temperatura de 300 K para 88 K. Este resultado é contrário ao que é previsto quando se considera somente o alargamento das linhas devido a agitação térmica (eq. 2). Este fato pode ser explicado levando-se em conta que, na emissão de raios gama por núcleos imersos em uma rede cristalina, uma fração f destes núcleos emite sem recuo. Utilizando o modelo de Debye para sólidos é possível obter uma expressão quantitativa para f . Neste modelo um sólido é descrito como um conjunto de osciladores harmônicos independentes cuja frequência de oscilação varia discretamente de zero até $\omega_D = \frac{k}{\theta_D}$ (k , constante de Boltzmann e θ_D , temperatura de Debye do sólido). Assim, o estado de energia de um sólido é caracterizado pelos números quânticos de seus osciladores, e o mesmo não pode ser excitado de forma arbitrária. Um átomo só perderá energia por recuo se essa energia for suficiente para mudar o estado quântico da rede. Caso contrário, a energia de recuo torna-se desprezível uma vez que a con-

servação do momentum deverá ser satisfeita por todo o sistema (átomo + rede). A mesma análise é válida para absorção. A probabilidade de ocorrer emissão ou absorção sem recuo é conhecida como fator de Debye-Waller (ou fator Lamb-Mössbauer). Na aproximação de Lamb-Mössbauer, utilizando o modelo de Debye, f é dado por [GREENWOOD e GIBB, 1971]:

$$f = \exp \left[- \frac{E_R}{k\theta_D} \left(3/2 + \frac{\pi^2 T^2}{\theta_D^2} \right) \right], \quad T \ll \theta_D$$

Da expressão acima temos que o fator f

— aumenta com a diminuição de temperatura

— é tanto maior quanto maior for a temperatura de Debye, ou seja quanto mais rígida for a ligação do átomo à rede,

— se torna muito pequeno para energias muito altas; a maior energia com que o fenômeno foi observado foi 155 keV [DANON, 1968].

Uma análise alternativa, baseada num modelo semi-clássico, fornece a seguinte expressão para f :

$$f = \exp (- 4\pi^2 \langle x^2 \rangle / \lambda^2),$$

onde λ é o comprimento de onda do gama emitido e $\langle x^2 \rangle$ é a ampli-

tude quadrática média de vibração do átomo em torno de sua posição de equilíbrio. Nos sólidos em que x varia para as diferentes direções do cristal, o fator f é anisotrópico (Efeito Karyagin-Goldanskii) [GOLDANSKII e MAKAROV, 1968].

Uma das formas de observação de efeito Mössbauer utiliza uma fonte, um detetor e um absorvedor entre eles. O espectro é obtido variando-se a velocidade da fonte (v_f) e medindo-se o número de gamas que chegam ao detetor como função de v_f . A energia dos gamas emitidos sem recuo será dada por:

$$E_{\gamma} = E_0 + E_0 \frac{v_f}{c}$$

Para a faixa de valores de v_f que fazem coincidir as curvas de emissão e absorção, os gamas emitidos sem recuo serão absorvidos ressonantemente, reemitidos em todas as direções, portanto não são contados no detetor. Para valores de v_f fora da região de ressonância, diminui o número de gamas absorvidos e cresce, portanto, a intensidade da radiação detetada. A curva de transmissão será também uma lorentziana só que de largura 2Γ (Fig. 3). Para varrer toda a região de ressonância é necessário dar à fonte uma velocidade máxima de somente alguns milímetros por segundo, ou no máximo alguns centímetros por segundo.

A seção de choque para absorção de raios gama por um núcleo no

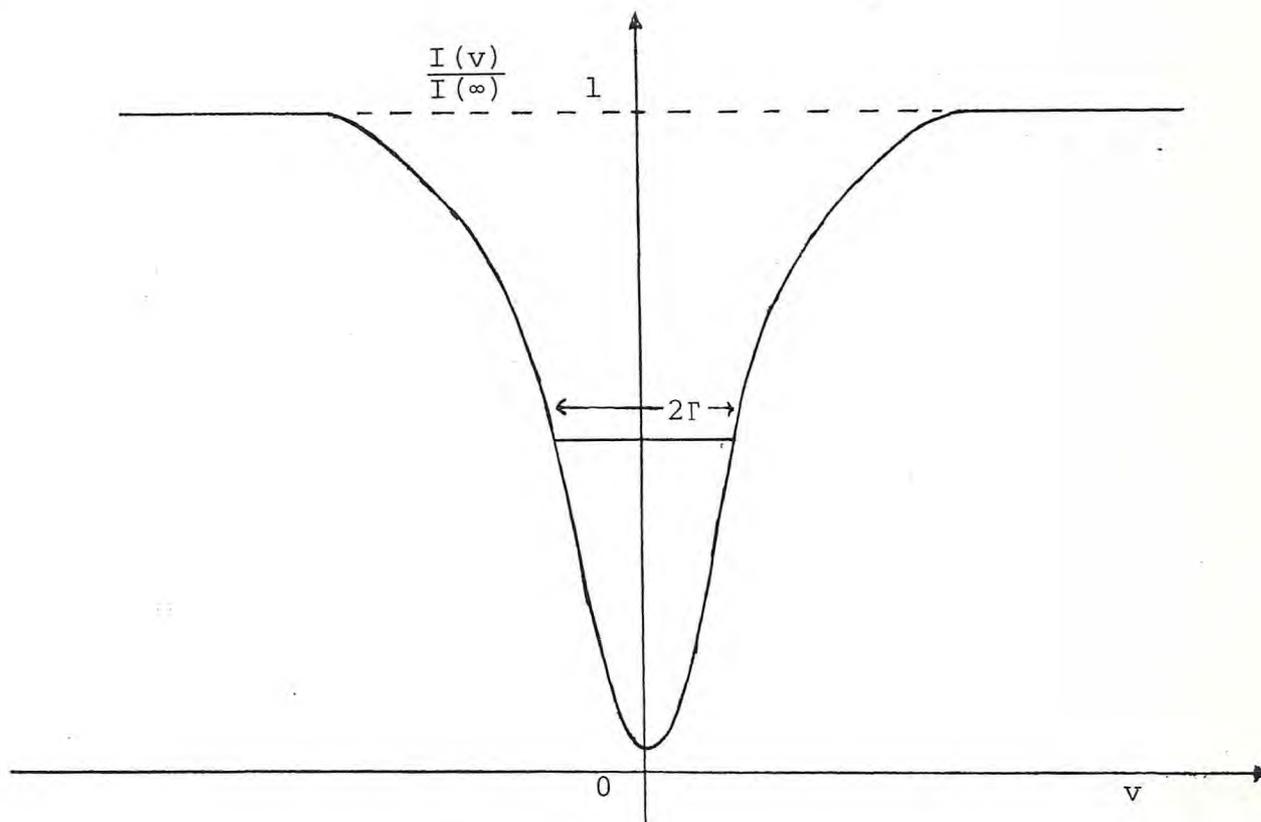


Fig. 3 - Espectro de transmissão através de um absorvedor ressonante.

estado fundamental é dada por |GOLDANSKII e MAKAROV, 1968|:

$$\sigma = \sigma_0 W (E) ,$$

onde $W (E)$ é dada pela equação (1) e σ_0 é dado por:

$$\sigma_0 = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{h^2 c^2}{E_0^2} \cdot \frac{2I_e + 1}{2I_g + 1} \cdot \frac{1}{1 + \alpha}$$

I_e e I_g são spins nucleares dos estados excitado e fundamental, respectivamente, e α é o parâmetro que mede a intensidade relativa entre desintegração por emissão gama e por conversão interna.

A intensidade da ressonância é função da chamada espessura efetiva do absorvedor que é dada por

$$t_a = \sigma_0 f_a n$$

onde f_a é o fator de Debye-Waller para o absorvedor e n é o número de átomos que absorvem sem recuo, por cm^2 e σ_0 é dado pela expressão acima.

A área de absorção é dada por:

$$A = f_s \int_{-\infty}^{\infty} dE [1 - \exp\{-\sigma(E) f_a n\}],$$

onde f_s é o fator de Debye-Waller para a fonte.

Para $t_a \ll 1$ a intensidade da linha é aproximadamente proporcio-

nal a t_a e as curvas têm a forma Lorentziana. Para $t_a \gg 1$ a linha é alargada devido a efeitos de auto-absorção. A relação entre a largura de linha experimental e a espessura do absorvedor foi estudada por Visscher [VISSCHER, 1960]. Para $t_a < 5$ a relação encontrada é:

$$\Gamma_{\text{exp}} = (2,00 + 0,27t_a)\Gamma$$

2 - Interações Hiperfinas

As linhas de absorção no espectro Mössbauer são linhas bastante estreitas. Devido a esse fato, pequenas variações na energia da radiação gama, provocadas por interações do núcleo com a vizinhança, podem ser observadas no espectro Mössbauer.

As principais interações que modificam o espectro Mössbauer são:

- Deslocamento Isomérico
- Interação Quadropolar
- Interação Magnética

a) Deslocamento Isomérico

A interação eletrostática do núcleo com os eletrons que penetram na região nuclear provoca uma modificação nos níveis de energia

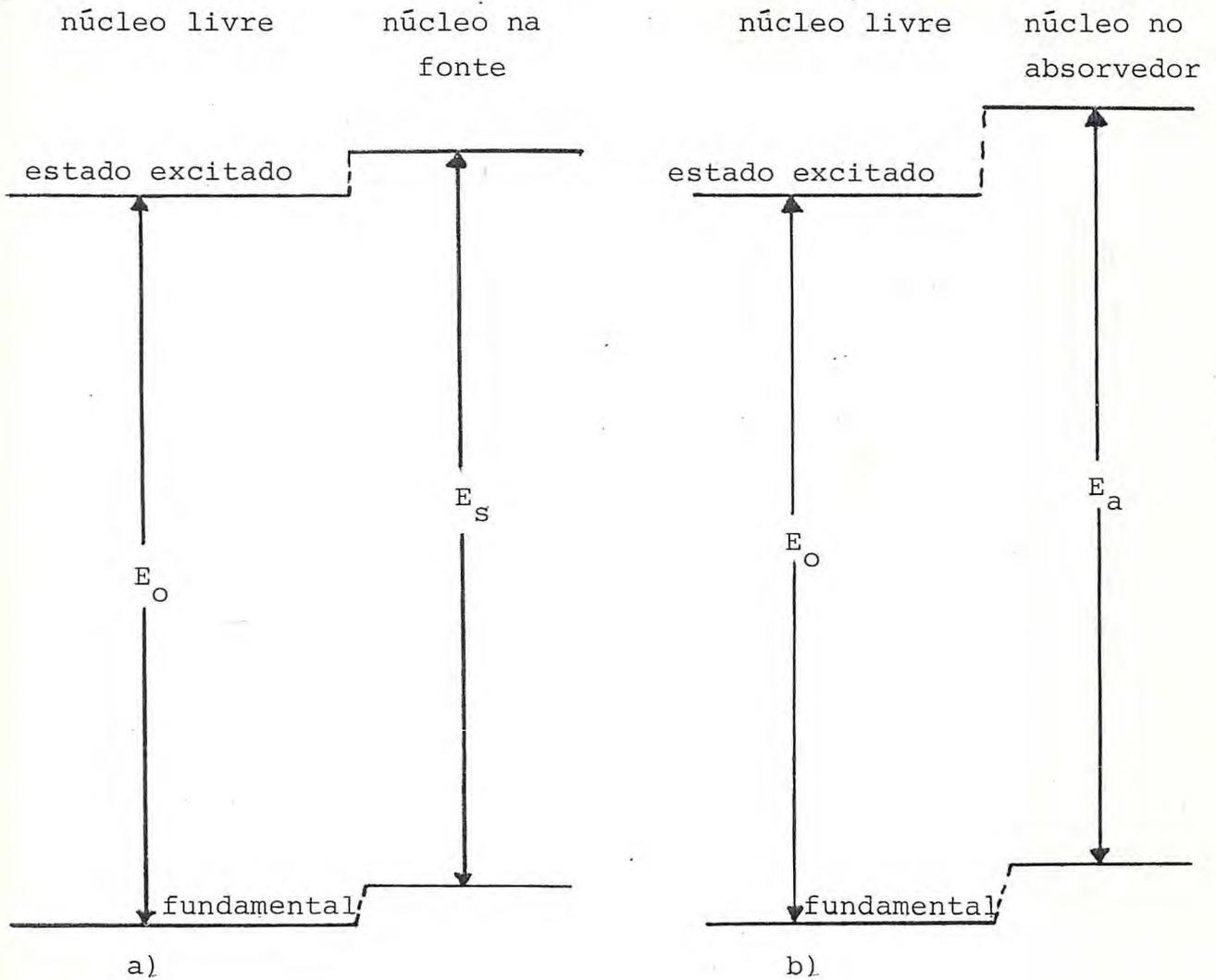


Fig. 4 - Alterações nos níveis de energia do núcleo, provenientes de sua interação eletrostática com os eletrons. a) fonte b) absorvedor

Obs.:

E_0 = energia de transição do núcleo livre

E_s = energia de transição do núcleo na fonte

E_a = energia de transição do núcleo no absorvedor

$$\delta = E_a - E_s$$

do núcleo. Considerando o núcleo como uma esfera de raio R , a energia de interação é dada por |WERTHEIM, 1964|:

$$\delta E = \frac{2\pi}{5} z e^2 |\psi(0)|^2 R^2$$

onde $-e|\psi(0)|^2$ é a densidade eletrônica no núcleo.

Como o raio nuclear do estado excitado difere do raio nuclear do estado fundamental, a energia de transição ($E_e - E_f$) será diferente de E_0 . A Fig. 4 ilustra a mudança nos níveis nucleares da fonte e do absorvedor, devido a interação eletrostática do núcleo com a nuvem eletrônica.

A diferença $E_a - E_s$, chamada de deslocamento isomérico, é dada por |WERTHEIM, 1964|:

$$\delta = \text{I.S.} = E_a - E_s = \frac{2\pi}{5} z e^2 \left[|\psi_a(0)|^2 - |\psi_s(0)|^2 \right] \left[R_e^2 - R_g^2 \right] \quad (3)$$

onde, R_e e R_f - são os raios nucleares nos estados excitado e fundamental, respectivamente e

$\psi(0)$ é o valor da função de onda dos eletrons no núcleo.

O efeito desta interação no espectro Mössbauer está mostrado na

na figura 5.b.

A contribuição eletrônica para para o I.S. é dada pela densidade de eletrons s no núcleo. No entanto a população de eletrons s no núcleo depende da população da camada 3d. A razão é que um aumento na população da camada 3d provoca uma expansão na função de onda 3s, diminuindo a densidade de eletrons s no núcleo. Podemos dizer que há uma blindagem dos eletrons s pelos eletrons 3d.

Analisando a eq. (3) para o caso do ^{57}Fe , no qual o raio nuclear do estado excitado é menor que o do estado fundamental, temos que o I.S. do ferro em relação a uma fonte padrão será tanto maior quanto menor for a densidade eletrônica no núcleo. Isto justifica o fato de os compostos de Fe^{2+} terem em geral um I.S. maior que os compostos de Fe^{3+} : a presença de mais um eletron na camada 3d diminui a densidade de eletrons s aumentando o I.S.

A densidade de eletrons s no ion livre é modificada nos compostos por |DANON, 1968|:

a) ocupação do orbital 4s;

b) covalência entre eletrons d e orbitais cheios do ligante, aumentando a densidade de eletrons d o que provoca um aumento no valor do I.S.;

c) ligação de eletrons d com orbitais vazios do ligante o que diminui a densidade de eletrons d, diminuindo portanto o valor do

I.S.

b) Desdobramento Quadrupolar

Os núcleos, em geral, tem distribuição não esférica de cargas. O momento de quadrupolo de um núcleo é uma medida de sua deformação em relação à simetria esférica e é definido como o valor médio da componente Q_{zz} do tensor momento de quadrupolo num estado $I_z = I$ |GOLDANSKII e MAKAROV, 1968|:

$$Q = \frac{1}{e} \int \psi_{II}^* \left[\sum_{i=1}^A r_i^2 (3 \cos^2 \theta - 1) \right] \psi_{II} dr_1 \dots dr_A,$$

onde ψ_{II} é a função de onda de um núcleo com A nucleons e spin I. A expressão acima fornece valores de $Q \neq 0$ para $I > \frac{1}{2}$.

A interação do momento de quadrupolo com o gradiente de campo elétrico na região do núcleo faz com que os níveis nucleares sejam desdobrados. A separação entre os níveis, causada por essa interação, é chamada de desdobramento quadrupolar (Fig. 5).

A hamiltoniana que descreve essa interação é dada por |GREENWOOD e GIBB, 1971|:

$$H = \frac{eQ}{2I(2I - 1)} (V_{zz} I_z^2 + V_{xx} I_x^2 + V_{yy} I_y^2),$$

onde V_{xx} , V_{yy} , V_{zz} são as componentes diagonais do tensor gradiente de campo elétrico e satisfazem a equação de Laplace

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 ,$$

uma vez que a densidade eletrônica no núcleo é diferente de zero somente para os elétrons s e os mesmos tem simetria esférica, não contribuindo assim, para a interação quadrupolar.

Para o caso mais simples em que o campo tem simetria axial

($V_{xx} = V_{yy}$) os autovalores de energia são dados por:

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I - 1)} [3m^2 - I(I + 1)],$$

onde $eq = V_{zz}$. Da expressão acima, observamos que a interação quadrupolar introduz uma dependência com m^2 nos níveis nucleares, quebrando em parte a degenerescência, uma vez que os estados cujos valores de m diferem apenas pelo sinal continuam degenerados.

O diagrama da figura 5.a ilustra o caso do Fe^{57} ($I_e = \frac{3}{2}$, $I_g = \frac{1}{2}$, com $qQ > 0$),

Temos então seis transições possíveis entre o estado excitado e o

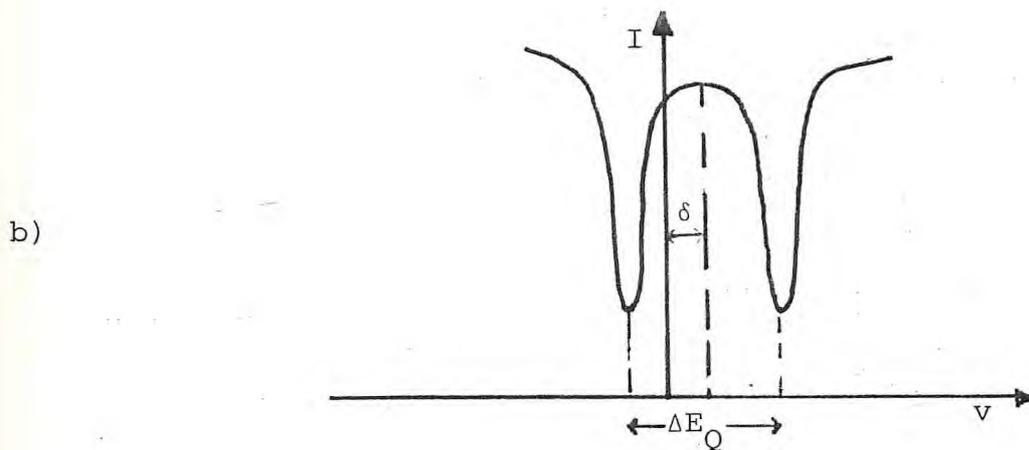
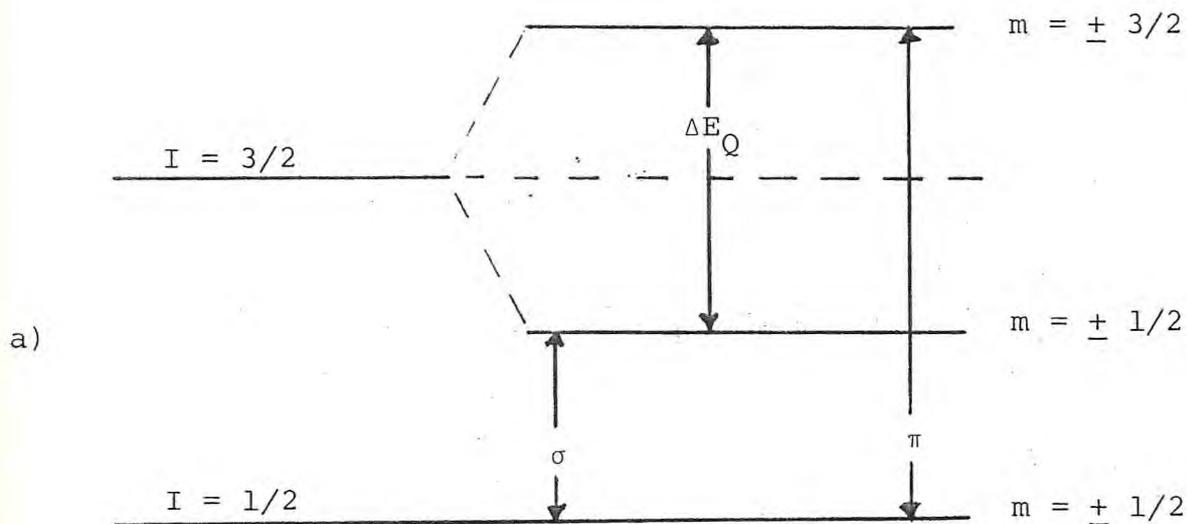


Fig. 5 - a) desdobramento quadrupolar dos níveis de energia do núcleo de ^{57}Fe , no caso de $V_{zz} > 0$. b) espectro de absorção correspondente, onde δ = deslocamento isomérico e ΔE_Q = desdobramento quadrupolar.

estado fundamental, dando origem somente a duas linhas de absorção

$$I_{3/2} (m \pm 3/2) \rightarrow I_{1/2} (m \pm 1/2) - \text{linha } \pi \text{ (2 transições)}$$

e

$$I_{3/2} (m \pm 1/2) \rightarrow I_{1/2} (m \pm 1/2) - \text{linha } \sigma \text{ (4 transições)}.$$

O espectro Mössbauer apresenta portanto duas linhas de absorção separadas entre si pelo valor do desdobramento quadrupolar:

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} e^2 q Q. \quad (\text{v. Fig. 5.b}).$$

Os autovalores de energia para o caso mais geral ($V_{xx} \neq V_{yy} \neq V_{zz}$) podem ainda ser obtidos exatamente para $I = \frac{3}{2}$ [GREENWOOD e GIBB, 1971]:

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I - 1)} \left[3I_z^2 - I(I + 1) \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \right],$$

onde $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$ é o parâmetro de assimetria e o sistema de eixos é escolhido de tal modo que $|V_{zz}| > |V_{xx}| > |V_{yy}|$, o que implica em $0 < \eta < 1$.

A razão de intensidades entre a linha π e a linha σ é dada por
|GOLDANSKII e MAKAROV, 1968|:

$$\frac{M_{\pi}}{M_{\sigma}} = \frac{3(1 + \cos^2 \theta)}{5 - 3\cos^2 \theta}$$

onde θ é o ângulo entre a direção de emissão dos raios γ e o eixo gradiente de campo elétrico. Para amostras policristalinas temos:

$$\frac{M_{\pi}}{M_{\sigma}} = \frac{\int f(\theta) 3(1 - \cos^2 \theta) \sin \theta d\theta}{\int f(\theta) (5 - 3\cos^2 \theta) \sin \theta d\theta}$$

Se o fator f for isotrópico, a expressão acima nos dá: $\frac{M_{\pi}}{M_{\sigma}} = 1$.

A contribuição para o gradiente de campo elétrico no núcleo é dada por:

- a) camadas de valência incompletas do próprio ion;
- b) ions vizinhos com simetria menor que cúbica;
- c) polarização das camadas internas pelas camadas mais externas ou por ions vizinhos.

O resultado das três contribuições para o gradiente de campo elétrico pode ser resumido na expressão abaixo |GOLDANSKII e MAKAROV, 1968|:

$$V_{zz}(0) = (1 - R)q_{zz}(0) + (1 - \zeta)q'_{zz}(0) ,$$

onde $V_{zz}(0)$ é o gradiente de campo elétrico na região do núcleo, $q_{zz}(0)$, o gradiente de campo elétrico devido a assimetria dos elétrons de valência,

$Rq_{zz}(0)$, o gradiente de campo elétrico induzido pela polarização causada nas camadas internas pelas camadas mais externas (R é chamado "fator de blindagem de Sternheimer"),

$q'_{zz}(0)$, o gradiente de campo elétrico do campo cristalino e $\zeta q'_{zz}(0)$, o gradiente de campo elétrico induzido pela polarização das camadas internas pelo campo cristalino (ζ é chamado "fator de antiblindagem de Sternheimer").

c) Desdobramento Magnético

A hamiltoniana de interação de um núcleo de momento magnético $\vec{\mu}$ com um campo magnético \vec{H} é dada por

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -g_i \mu_N \vec{I} \cdot \vec{H}$$

cujos autovalores são

$$E_m = -m \left(\frac{\mu}{I} \right) H = -mg_i \mu_N H ,$$

onde μ_N é o magneton nuclear e g_i é o fator g do estado nuclear i .

Uma vez que os autovalores de energia são proporcionais ao número quântico magnético m , essa interação é responsável pela quebra da degenerescência dos $2I + 1$ níveis nucleares. As transições possíveis entre os vários níveis são determinadas pelas regras de seleção e estão mostradas na Fig. 6 para o caso do ^{57}Fe . A separação entre os subníveis do estado, $\Delta E_m = |\mu H/I|$, só será observada no espectro Mössbauer se $|\mu H/I| > 2 \Gamma$. A intensidade relativa das linhas no espectro magnético é dada por [GOLDANSKII e MAKAROV, 1968]:

$$I_1 : I_2 : I_3 : I_4 : I_5 : I_6 = \frac{3}{4} (1 + \cos^2 \theta) : \text{sen}^2 \theta : \frac{1}{4} (1 + \cos^2 \theta) : \\ : \frac{1}{4} (1 + \cos^2 \theta) : \text{sen}^2 \theta : \frac{3}{4} (1 + \cos^2 \theta),$$

onde θ é o ângulo entre a direção do gama emitido e o campo magnético. Para amostras policristalinas, com fator f isotrópico, a intensidade relativa das linhas se torna:

$$I_1 : I_2 : I_3 : I_4 : I_5 : I_6 = 3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3$$

As várias origens de campo magnético no núcleo podem ser resumi-

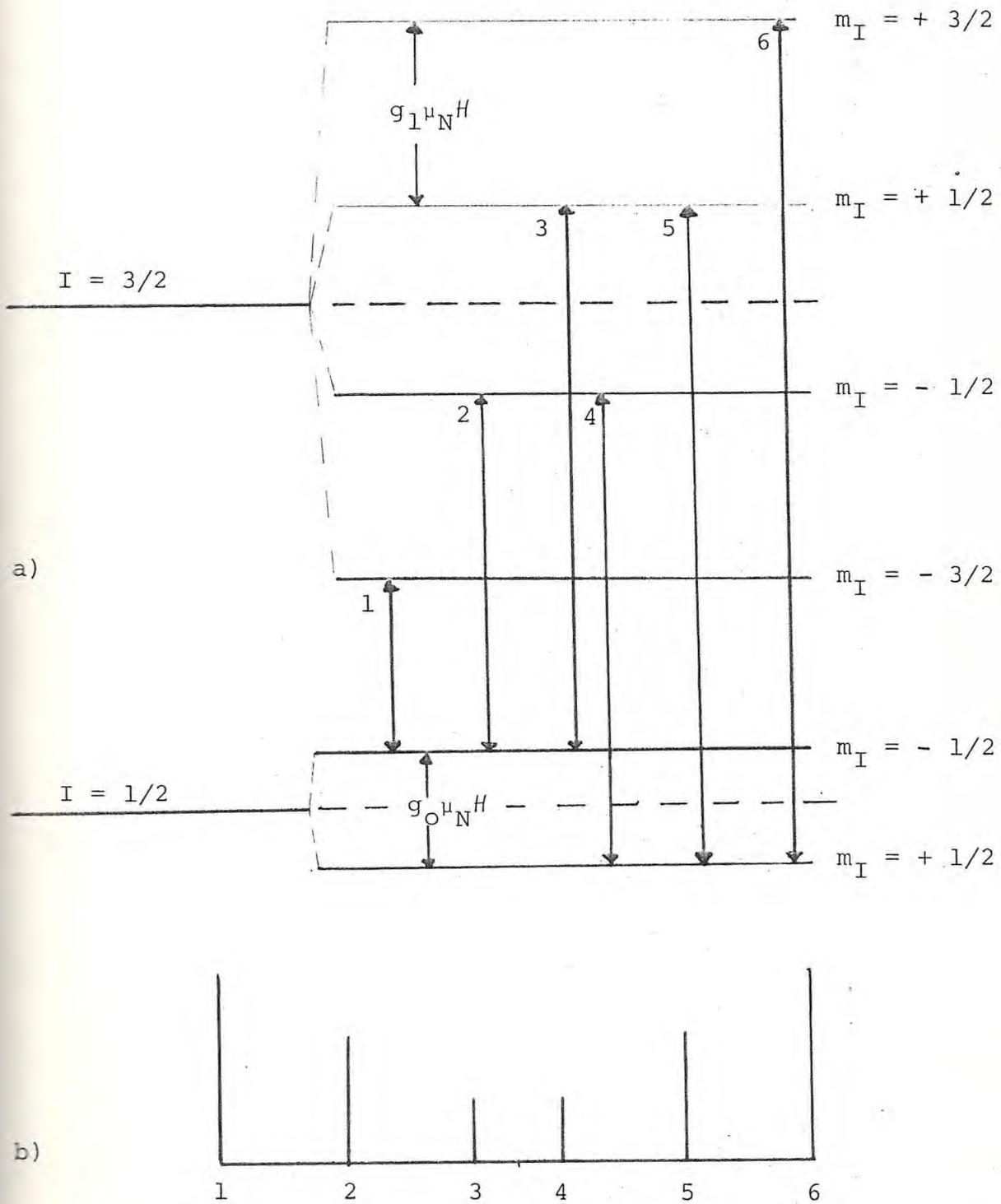


Fig. 6 - a) desdobramento magnético dos níveis de energia do núcleo de ^{57}Fe . b) Intensidade relativa das linhas de transição.

das na expressão abaixo [GREENWOOD e GIBB, 1971]:

$$H = H_0 - DM + \frac{4}{3} \pi M + H_S + H_L + H_D ,$$

onde H_0 é o campo externo aplicado,

DM , o campo de demagnetização

$\frac{4}{3} \pi M$, o campo de Lorentz,

H_S , o campo resultante da interação do núcleo com os elétrons s ,
chamada de interação de contato de Fermi, dado por

$$H_S = - \frac{8}{3} \mu_0 \sum_s \{ |\psi_{\uparrow}^s(0)|^2 - |\psi_{\downarrow}^s(0)|^2 \} ,$$

H_L , o campo gerado pelo momento magnético orbital, dado por

$$H_L = 2\mu_0 \langle r^{-3} \rangle \langle L \rangle \quad e$$

H_D é o resultado da interação dipolar do núcleo com o momento de spin do átomo:

$$H_D = 2\mu_0 \langle 3\vec{r} (\vec{S} \cdot \vec{r}) r^{-5} - \vec{S} r^{-3} \rangle ,$$

d) Interações Magnética e Quadrupolar Combinadas

Os níveis de energia de um núcleo sujeito a um gradiente de campo elétrico e na presença de um campo magnético, não podem, de uma maneira geral, ser obtidos analiticamente. No caso mais simples em que o gradiente de campo elétrico tem simetria axial e é paralelo ao campo magnético os autovalores de energia são dados por:

$$E_m = \mu m H + (-1)^{|m|+1/2} \cdot \frac{e^2 q Q}{4}$$

O espectro Mössbauer apresenta seis linhas só que não igualmente espaçadas. Os níveis nucleares para este caso estão mostrados na figura 7.a. A figura 7.b mostra o deslocamento das linhas de um espectro magnético devido a "perturbação" causada pela interação quadrupolar.

Quando o campo magnético e o eixo principal do gradiente de campo elétrico têm direções arbitrárias, a dificuldade em definir o eixo principal de quantização torna impossível a solução analítica para os níveis de energia. Os autovalores não são mais autofunções $|I_z\rangle$ puras e sim combinações lineares. Os autovalores só podem ser obtidos por processos numéricos. No entanto, para $I = \frac{3}{2}$ na aproximação $\frac{e^2 q Q}{\mu H} \ll 1$ é possível uma solução analítica para os níveis de energia e os autovalores são dados pela equação

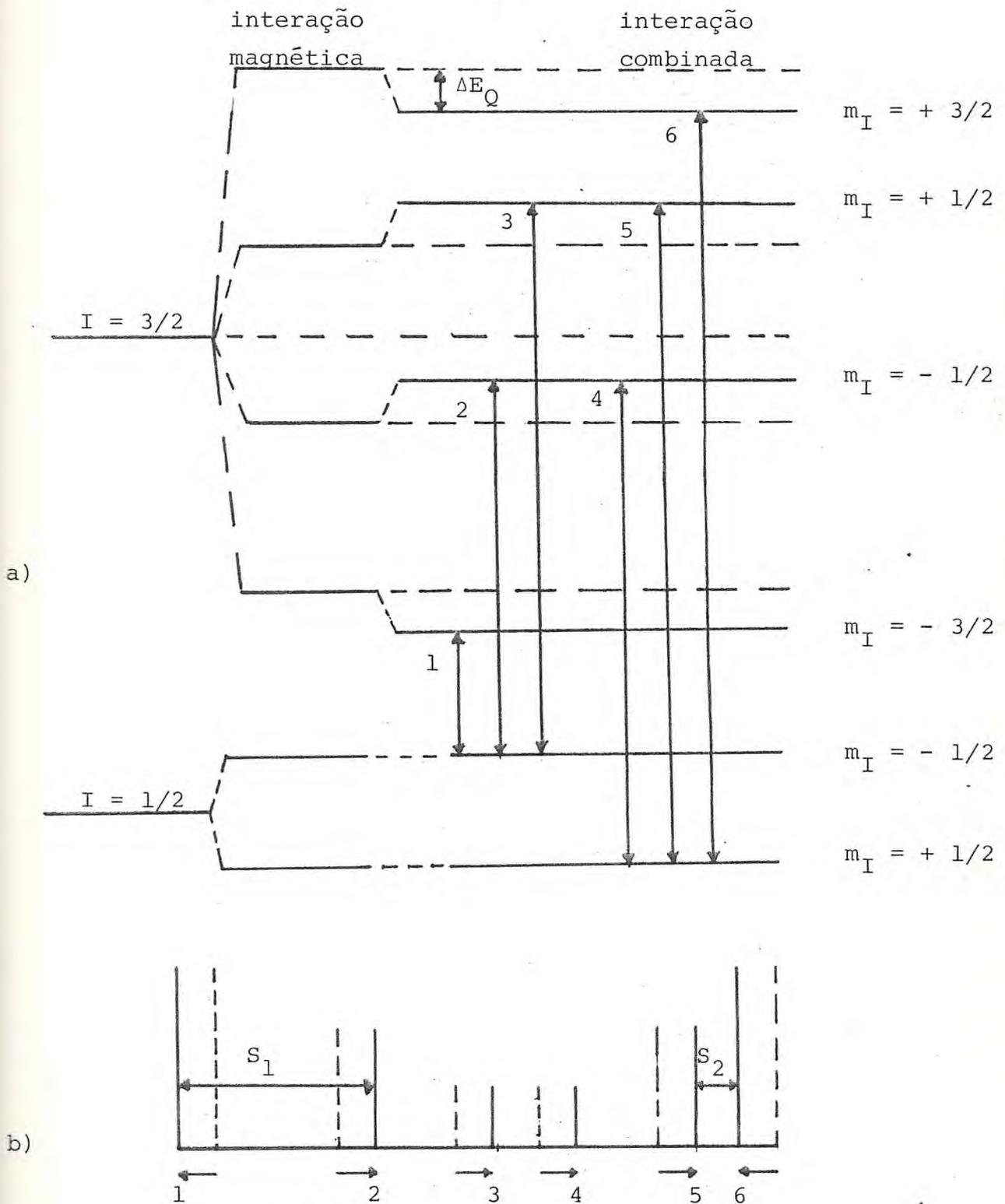


Fig. 7 - a) desdobramento magnético e quadrupolar combinados. b) deslocamento das linhas de transição. $S_1 - S_2 > 0$, quando $V_{zz} > 0$.

|WERTHEIM, 1964|:

$$E_m = - \mu m H + (-1)^{|m|+1/2} \frac{e^2 q Q}{4} \cdot \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} ,$$

onde θ é o ângulo entre o campo magnético e o eixo de simetria do gradiente de campo elétrico. A equação acima é formalmente idêntica a que é obtida quando o campo magnético e o eixo do gradiente de campo elétrico são paralelos.

Um aspecto importante da interação combinada é observado em amostras policristalinas. Neste caso, se $H = 0$ e o fator f é isotrópico as linhas π e σ têm a mesma intensidade e não é possível obter o sinal de ΔE_Q . A aplicação de um campo magnético externo tal que $\mu H \ll e^2 q Q$ pode produzir, diferentes desdobramentos nas linhas π e σ . Um estudo detalhado do desdobramento destas linhas, com a aplicação de um campo externo paralelo à direção dos gamas incidentes, para diferentes valores de η , Γ , H e ΔE_Q foi feito por Collins e Travis |COLLINS e TRAVIS, 1970|.

II - PARTE EXPERIMENTAL

a) Equipamento

O equipamento usado na obtenção das medidas foi um espectrômetro Mössbauer padrão, com o gerador de função operando no modo triangular, a fonte sob aceleração constante e o multicanal operando com 512 canais. Os componentes básicos mostrados no diagrama de blocos da Fig. 8, são:

— "Drive Transducer" - MWE, modelo MR250 - suporte da fonte radioativa, executa o movimento vibratório.

— Gerador de Função MWE, modelo FG2 - sincroniza o movimento da fonte com a varredura dos canais, de modo que o movimento vibratório tenha período igual ao tempo de varredura completa dos canais.

— Contador Proporcional - REUTER-STOKES, com mistura gasosa de Kriptônio e Dióxido de Carbono.

— Fonte de Alta Tensão - ELSCINT, modelo HV-N-1A.

— Pré Amplificador - ELSCINT, modelo CAN-1.

— Amplificador - ELSCINT, modelo CAV-N-1.

— Discriminador - ELSCINT, modelo SCA-N-3, com janela ajustada para radiação de 14.4 keV.

— Multicanal - TRACOR NORTHERN, modelo TN1705, armazena os pulsos eletrônicos provenientes do discriminador.

— Fonte de ^{57}Co em paládio com atividade inicial (novembro, 1978) de 25 mC.

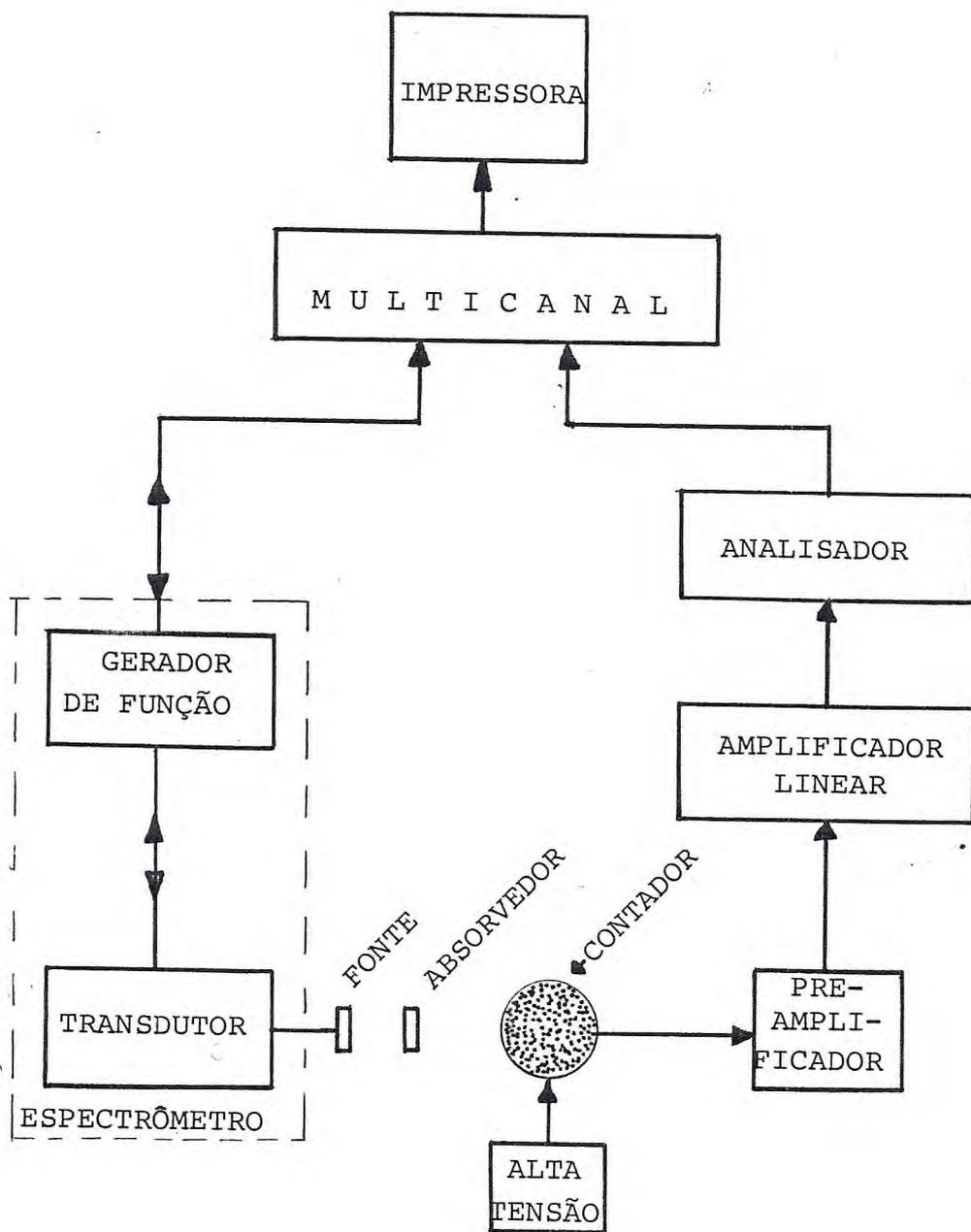


Fig. 8 - Equipamento Mössbauer típico

O equipamento foi calibrado utilizando-se como absorvedor uma folha de ferro metálico, fornecida pela New England Nuclear, com espessura de $2,5 \times 10^{-3}$ mm. O espectro apresenta largura de linha, $\Gamma = 0,26$ mm/s.

b) Ajuste dos Espectros

Foi utilizado, no ajuste dos espectros, o método dos mínimos quadrados, as curvas experimentais sendo ajustadas como soma de Lorentzianas. O critério de melhor ajuste é fornecido pela função χ^2 que é definida como:

$$\chi^2 = \frac{\sum (Y_i - Y_i^0)^2}{\sum Y_i^0}$$

onde Y_i e Y_i^0 são os pontos teóricos e experimentais, respectivamente.

Os parâmetros fornecidos são intensidade, largura e posições das linhas, Os dubletos são ajustados como duas Lorentzianas sujeitas à restrição de terem a mesma intensidade e largura de linha. Todas as linhas de um sexteto são ajustadas com a mesma largura de linha. Nas figuras, as barras verticais indicam as posições das linhas e seu comprimento é proporcional à área das curvas. O valor do desdobramento quadrupolar para os sextetos é dado pela

diferença:

$$\Delta E_Q = C_i - C_e,$$

onde C_i é o centro de gravidade das quatro linhas internas e C_e o centro de gravidade das duas linhas externas.

Os valores de deslocamento isomérico são relativos ao ferro metálico.

c) Procedência e Preparação das Amostras

Foram estudadas cinco amostras de serpentinito (rocha rica em serpentina) da região de Novo Oriente, sertão do Ceará. As medidas foram feitas em amostras pulverizadas retiradas da parte interior da rocha.

O espectro Mössbauer permitiu observar a presença de material magnético. Este material foi separado da amostra com o auxílio de um ímã e foi identificado como sendo principalmente magnetita. Em algumas amostras o material magnético contém também uma pequena quantidade de hematita. As partículas de hematita (que têm momento magnético nulo), devem estar fortemente agregadas à magnetita e por isso são também retiradas com o ímã. O material magnético representa menos de 10% em peso da amostra total.

O material paramagnético é bastante pobre em ferro. Um bom espectro foi obtido utilizando-se amostras com espessura de 100 mg/cm². Na parte magnética, que é rica em ferro, a espessura utilizada foi de 40 mg/cm².

O material paramagnético de uma das amostras (amostra 4) foi queimado a temperaturas de 200°C, 400°C, 600°C, 800°C e 1000°C em atmosfera oxidante, durante vinte horas e depois resfriado rapidamente. Foi usada nas medidas da amostra queimada a mesma espessura das amostras naturais, cerca de 100 mg/cm².

III - PROPRIEDADES DO MINERAL SERPENTINA

A serpentina, $[\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8]$ ou $[3\text{MgO}.2\text{SiO}_2.2\text{H}_2\text{O}]$, é classificada como um filossilicato ou silicato de camadas. Em todos os silicatos os átomos de Si estão ligados a 4 oxigênios em coordenação tetraédrica. Nos filossilicatos os tetraedros SiO_4 se organizam formando camadas planas as quais se ligam a outras camadas também planas formadas por cátions (alumínio, magnésio, ferro, etc) com coordenação octaédrica de oxigênio ou hidroxila. Em alguns filossilicatos (caolinita, serpentina, etc) estas camadas são arranjadas de modo que uma face da camada octaédrica compartilha oxigênio (ou hidroxila) com a camada tetraédrica. Estes são chamados filossilicatos 1:1. Em outros (montmorilonita, talco, etc), as duas faces da camada octaédrica compartilham átomos com camadas tetraédricas (filossilicatos 2:1) (v. Figs. 9 e 10) |MASON e BERRY, 1968|.

Podem ocorrer modificações importantes na estrutura da serpentina que facilitam o acoplamento entre as camadas. As principais são:

- a) Substituição de Si por ions maiores e/ou de Mg por ions menores.
- b) Distorção dos sítios tetraédrico e octaédrico em relação a simetria ideal.
- c) Curvatura das camadas |DEER, et al. , 1971|.

Os minerais de serpentina se dividem em três grupos principais -

Fig. 9 - Filossilicato
do tipo 1:1

[DANA - HURLBUT, 1976]

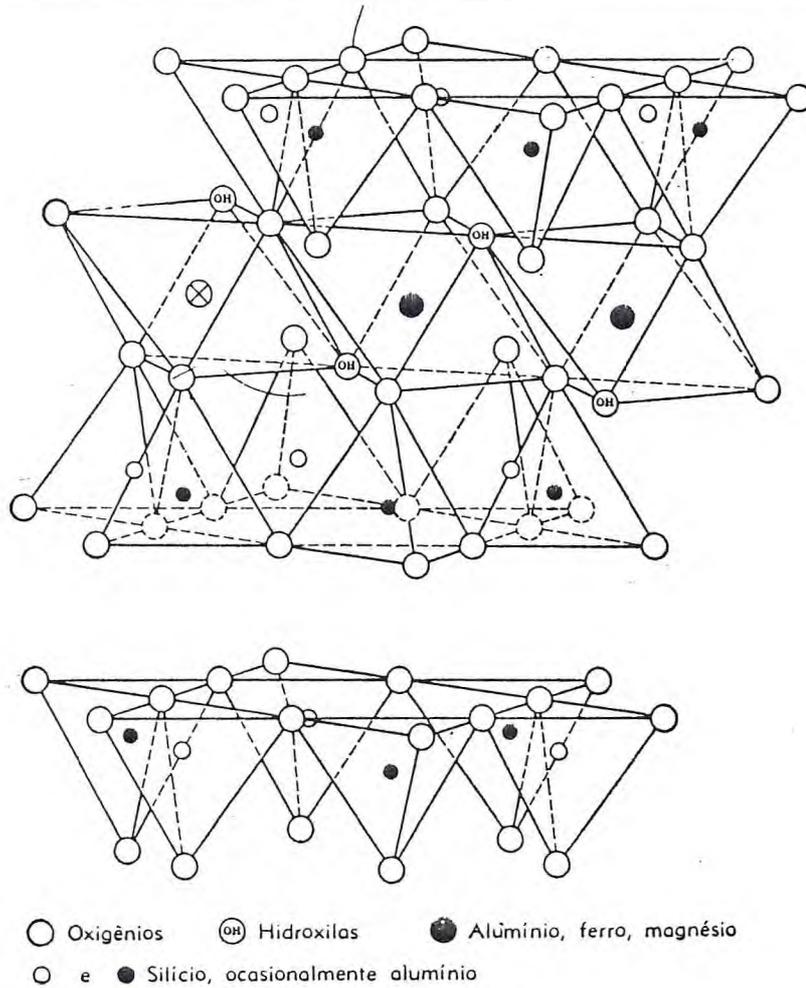
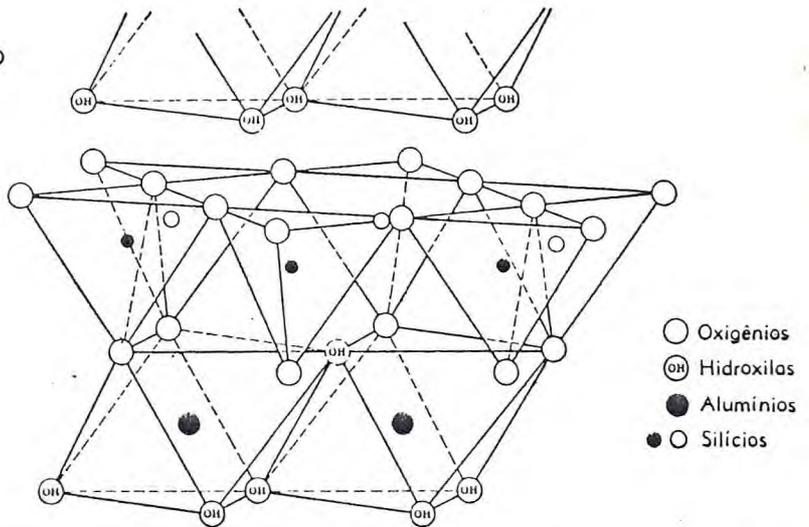


Fig. 10 - Filossilicato do tipo 2:1. [DANA - HURLBUT, 1976]

- antigoritas, crisotilas e lizarditas que diferem entre si pela forma de acoplamento entre as camadas octaédrica e tetraédrica. Nas antigoritas há um enrugamento das camadas, nas crisotilas há formação de camadas cilíndricas e nas lizarditas, camadas planas [ROZENSON et al. , 1979]. O aspecto fibroso de certo tipo de serpentina é devido à espécie crisotila.

Em geral os filossilicatos apresentam dois sítios octaédricos (M_1 , M_2) com distorções diferentes, na razão 1:2. Esses dois sítios são distinguíveis nas crisotilas e lizarditas mas são indistinguíveis nas antigoritas [ROZENSON et al. , 1979].

Os minerais de serpentina se formam no processo de alteração hidrotérmica de rochas ultrabásicas principalmente as ricas em olivina (dunita e peridotita). As serpentinas naturais se desviam pouco da composição ideal $[Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8]$. São observadas substituições de silício por alumínio e de magnésio por ferro (Fe^{2+} ou Fe^{3+}) ou níquel. Embora a porcentagem dessas substituições seja geralmente pequena são encontradas na natureza serpentinas ricas em níquel (garnieritas) e existe também o silicato de ferro isomorfo da serpentina, a greenalita. No processo de formação da serpentina a maior parte do ferro presente na olivina ou no piroxeno original é incorporada sob a forma de hematita ou magnetita.

D.R. Veblen [VEBLEN et al. , 1979], estudou os mecanismos das reações de formação da serpentina e verificou que esses mecanismos

são bastante complexos. Foi observado um intercrescimento das três variedades de serpentina (crisotila, lizardita e antigorita) e ainda de um outro mineral originado do piroxeno, o talco $[Mg_3Si_4O_{10}(OH)_4]$. Foram observadas novas variações na estrutura da serpentina e o aparecimento de regiões mistas com camadas alternadas de talco e serpentina.

As variedades de serpentina (crisotila, antigorita e lizardita), apresentam entre si algumas diferenças de composição química, como quantidade de H_2O , MgO e SiO_2 , maior ou menor substituição de Mg por ions Fe^{2+} , Fe^{3+} e Al e, diferentes razões Fe^{2+}/Fe^{3+} . A antigorita, por exemplo, é mais rica em SiO_2 e mais pobre em MgO e H_2O enquanto que as crisotilas e lizarditas têm uma quantidade de SiO_2 e MgO próximo da serpentina ideal e contêm H_2O em excesso. A antigorita é em geral a variedade mais rica em Fe^{2+} e a crisotila e a lizardita contêm em geral mais ions Fe^{3+} e Al |WHITTAKER e WICKS, 1970|.

IV - RESULTADOS OBTIDOS

a) Amostras Naturais

Os minerais de serpentina analisados apresentam, todos, pequena porcentagem (menos de 10%) de material magnético associado à serpentina. Utilizando um ímã, foi possível, após pulverização, separar cada amostra natural em uma parte paramagnética e outra magnética.

As figuras 11, 12, 13, 14 e 15 mostram os espectros obtidos para a parte paramagnética das cinco amostras naturais. A linha contínua representa uma tentativa de ajuste com um sítio de Fe^{2+} e um sítio de Fe^{3+} . Nas figuras 16, 17 e 18 as linhas contínuas indicam o resultado de um ajuste supondo-se agora dois sítios de Fe^{2+} e um sítio de Fe^{3+} nas amostras 2, 3 e 4. Nas amostras 1 e 5 o melhor ajuste foi conseguido supondo-se a existência de dois sítios de ferro, não havendo nenhuma melhora com a introdução de mais um sítio de Fe^{2+} . As tabelas 1 e 2 mostram os parâmetros Mössbauer correspondentes aos dois ajustes: um, com um sítio de Fe^{2+} e um sítio de Fe^{3+} , outro, com dois sítios de Fe^{2+} e um sítio de Fe^{3+} .

No ajuste com um sítio de Fe^{2+} e um sítio de Fe^{3+} o valor do desdobramento quadrupolar do sítio de Fe^{3+} varia entre $\Delta E_Q = 0,65$ mm/s e $0,73$ mm/s e o deslocamento isomérico entre $\delta=0,27$ mm/s

e $\delta = 0,34$ mm/s nas diferentes amostras. No sítio de Fe^{2+} os valores encontrados variam entre $\Delta E_Q = 2,45$ mm/s e $\Delta E_Q = 2,74$ mm/s e o deslocamento isomérico, entre $\delta = 1,04$ mm/s e $\delta = 1,32$ mm/s.

Os espectros da parte magnética das amostras 1, 3 e 5 foram ajustados com três sítios. Os parâmetros coincidem com os da magnetita e da hematita. Os espectros das amostras 2 e 4 foram ajustados com somente dois sítios da magnetita. Os espectros estão mostrados nas figuras 19 , 20 , 21 , 22 e 23. A tabela 3 mostra os resultados obtidos. O campo do sítio A da magnetita varia entre 490kOe a 494kOe para as diferentes amostras e do sítio B entre 451kOe e 456kOe. Os sítios A e B apresentam desdobramento quadrupolar praticamente nulos em todas as amostras, o deslocamento isomérico do sítio A variando entre $\delta = 0,26$ mm/s e $\delta = 0,31$ mm/s e do sítio B entre $\delta = 0,63$ mm/s e $0,69$ mm/s. O campo da hematita varia entre 513kOe e 515kOe; o desdobramento quadrupolar é da ordem de $\Delta E_Q = 0,17$ mm/s e o deslocamento isomérico é de $0,37$ mm/s nas amostras 3 e 5 e $0,34$ mm/s na amostra 1. A participação do sítio correspondente à hematita é de no máximo 16% (amostra 5). A razão $\text{Fe(B)}/\text{Fe(A)}$ varia entre 0,36 e 1,00. (v. tabela 2).

b) Medidas a Baixa Temperatura

Foi feito o espectro Mössbauer do material magnético de uma das amostras (amostra 4) à temperatura de 100 K. O ajuste tentado inicialmente para o espectro supunha somente dois sítios de fer-

ro: um correspondendo ao Fe^{3+} nos dois sítios da magnetita e outro ao Fe^{2+} octaédrico (Fig. 24). O ajuste é muito pobre e sugere a existência de mais um sítio de ferro. Conseguiu-se um bom ajuste com três sítios de ferro (Fig. 25): um sítio de Fe^{2+} , um sítio de Fe^{3+} e um outro sítio possivelmente de ferro ainda com valência intermediária (Fe^{2+} , Fe^{3+}) no sítio B. Os parâmetros obtidos nos dois ajustes estão mostrados na tabela 3.

Foram feitos na UFRS espectros Mössbauer do material paramagnético da amostra 4 à temperatura de nitrogênio líquido e hélio líquido não tendo sido observada nenhuma transição magnética.

c) Amostra Submetida a Tratamento Térmico

As figuras 26, 27, 28, 29 e 30 mostram a evolução do espectro do material paramagnético da amostra 4 em função da temperatura de queima, medido à temperatura ambiente. Os parâmetros estão mostrados na tabela 5. Na amostra queimada a 200°C cerca de metade do Fe^{2+} contido na amostra foi oxidado e aparece um novo sítio de Fe^{3+} com contribuição de 31% do ferro total. Na amostra queimada a 400°C a contribuição deste sítio é bem maior (64%), todo o Fe^{2+} foi oxidado e a participação do sítio de Fe^{3+} original é de 33%. Um terceiro sítio de ferro aparece com contribuição muito pequena (cerca de 3%). A participação deste último sítio aumenta na amostra queimada a 600°C e 800°C mas é ainda menor que 10% (v. tabela 4). Na amostra queimada a 1000°C , cerca

de 80% do ferro se apresenta sob a forma magnética. O espectro foi ajustado com dois sítios magnéticos e dois sítios paramagnéticos.

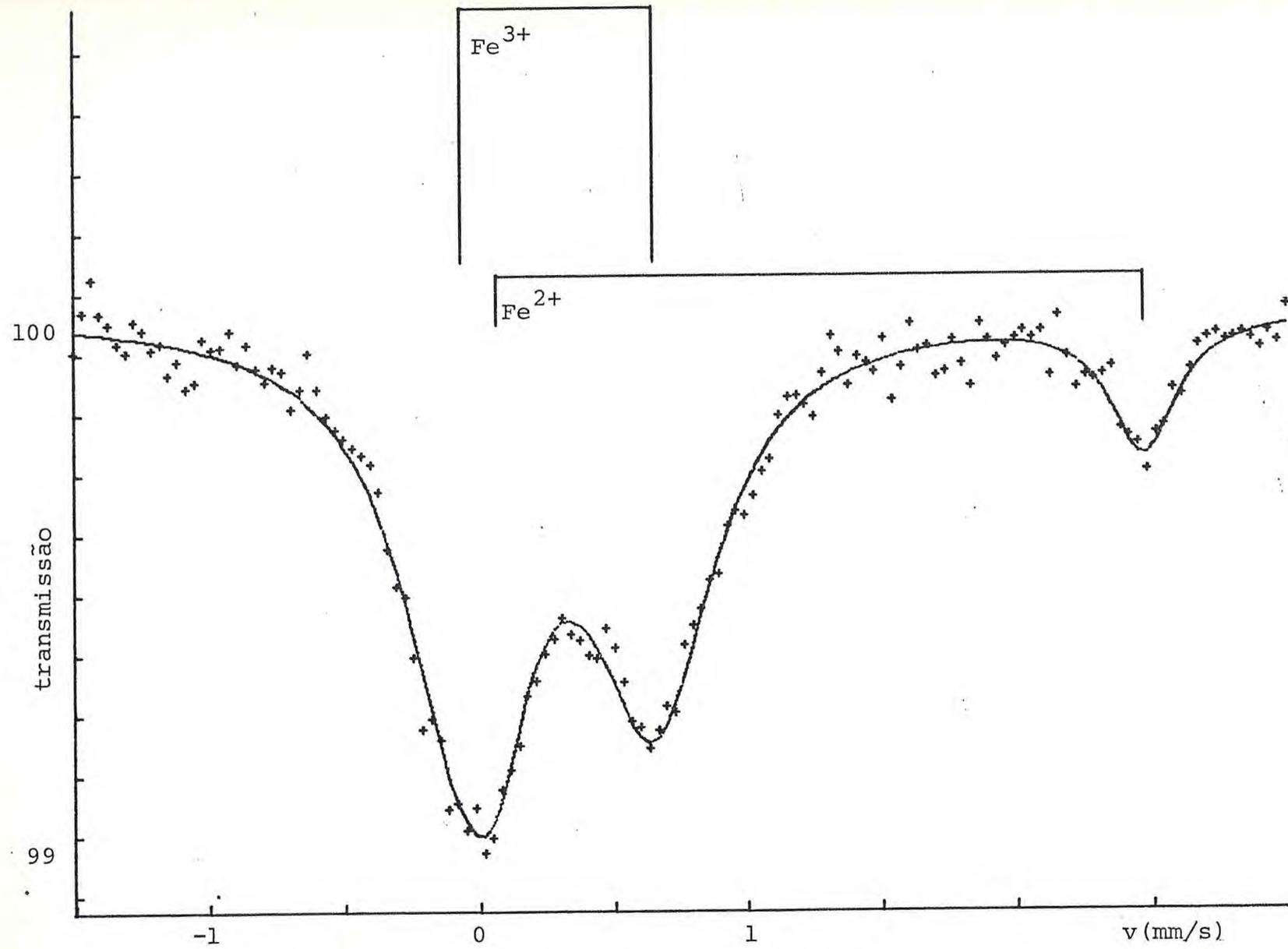


Fig. 11 - Serpentina 1 - natural - 1º ajuste ($\chi^2 = 0,87$)

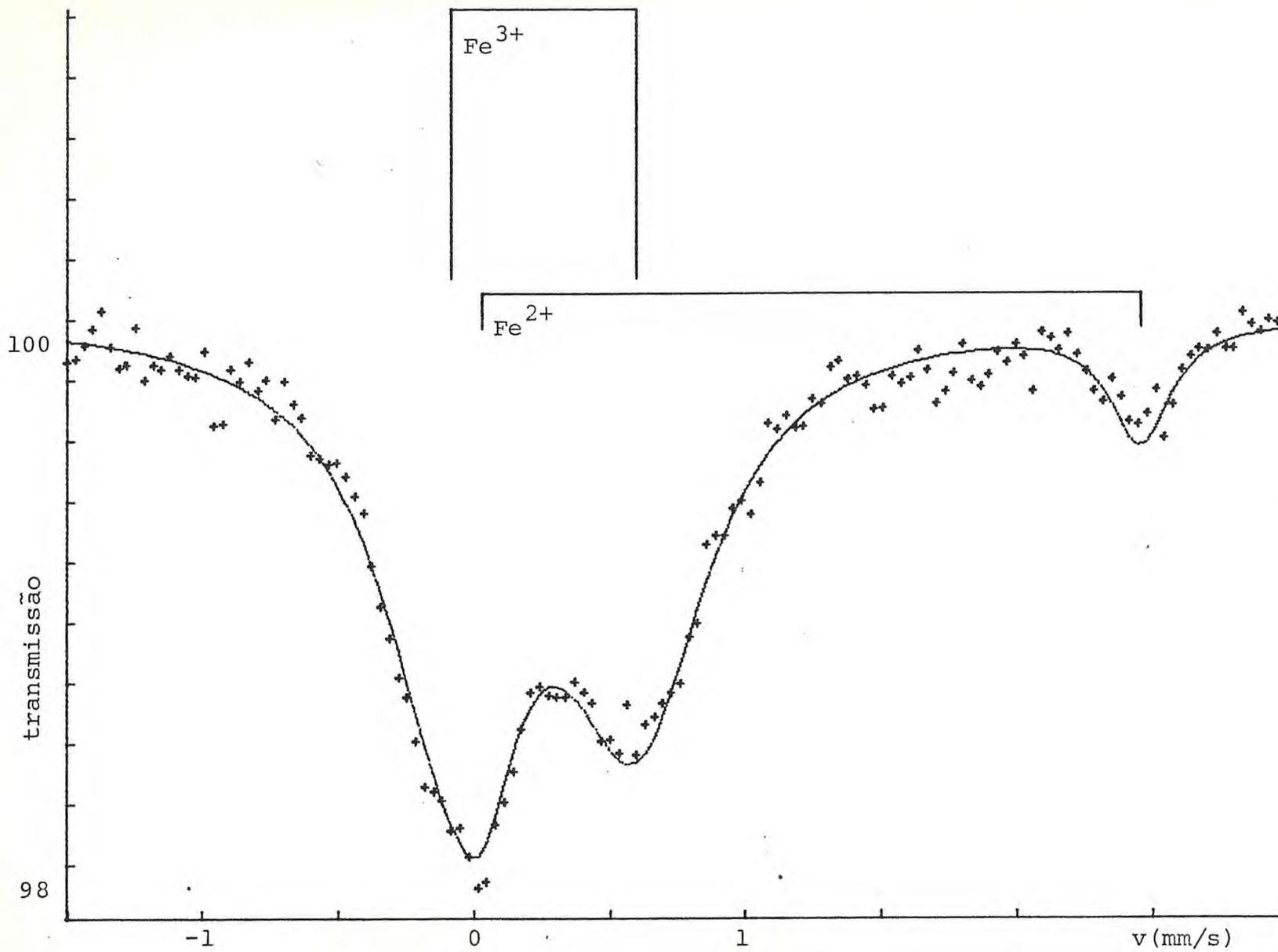


Fig. 12 - Serpentina 2 - natural - 1 ϕ ajuste ($\chi^2 = 0,85$)

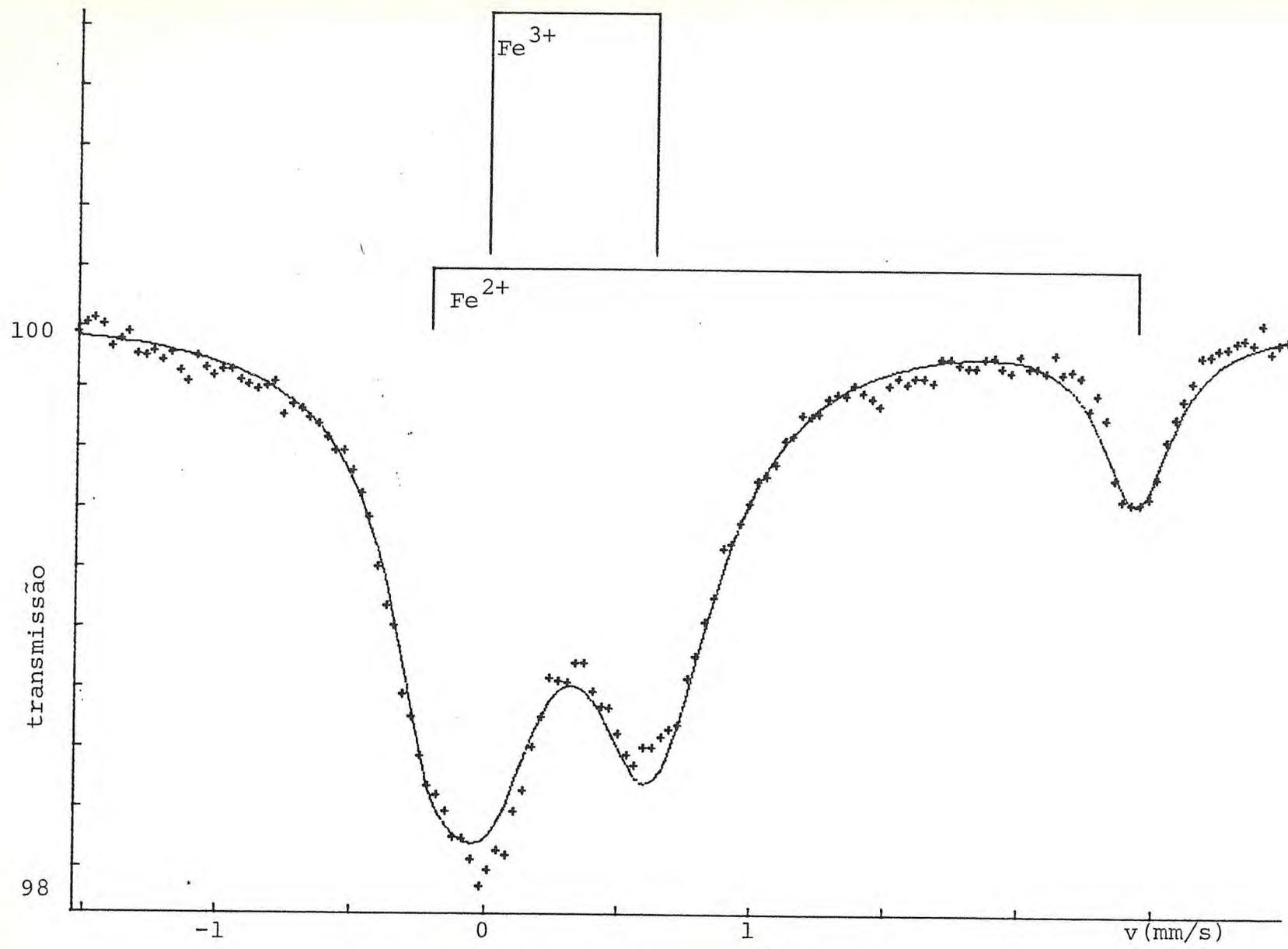


Fig. 13 - Serpentina 3 - natural - 1º ajuste ($\chi^2 = 1,52$)

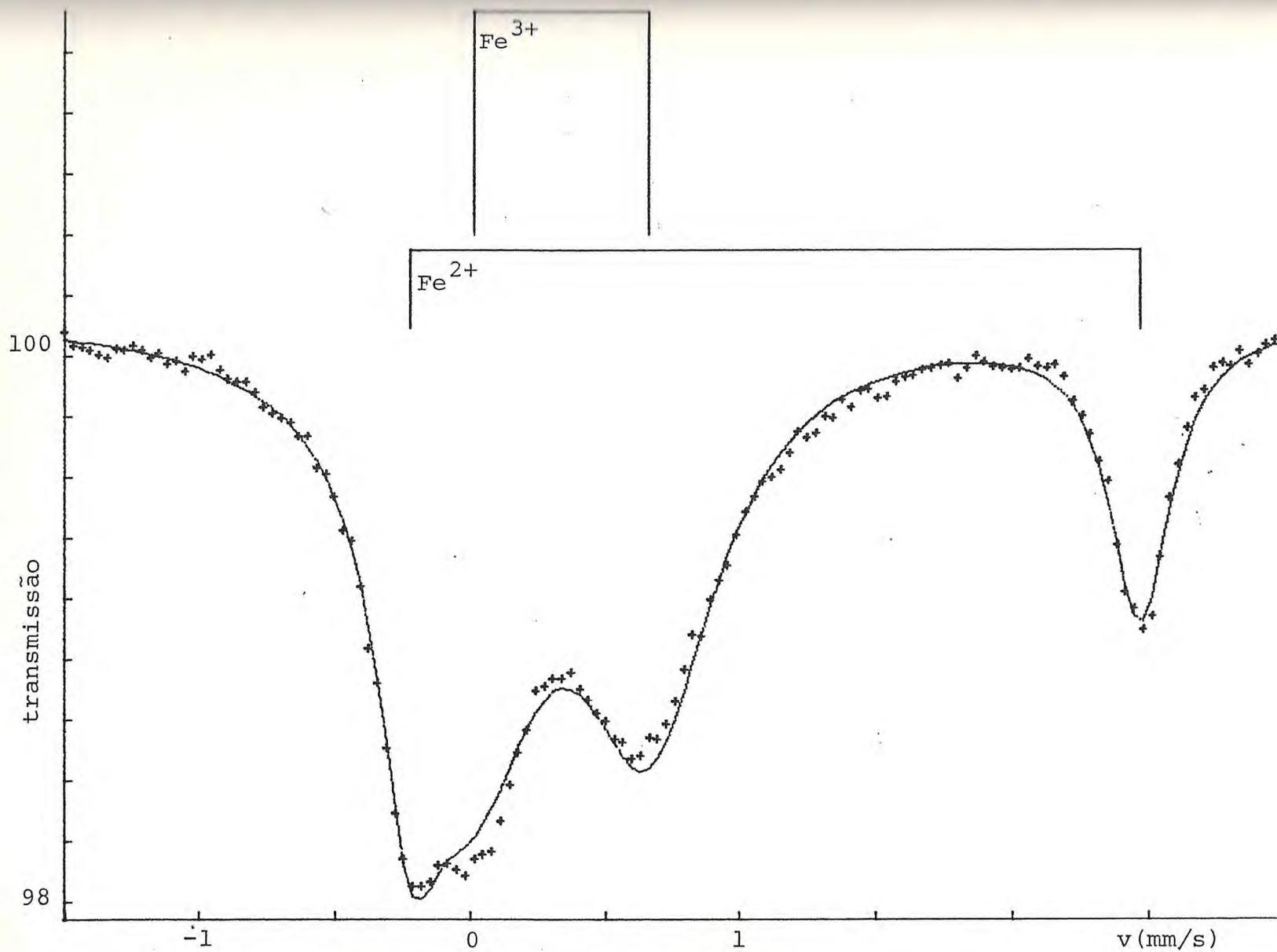


Fig. 14 - Serpentina 4 - natural - 1º ajuste ($\chi^2 = 1,36$)

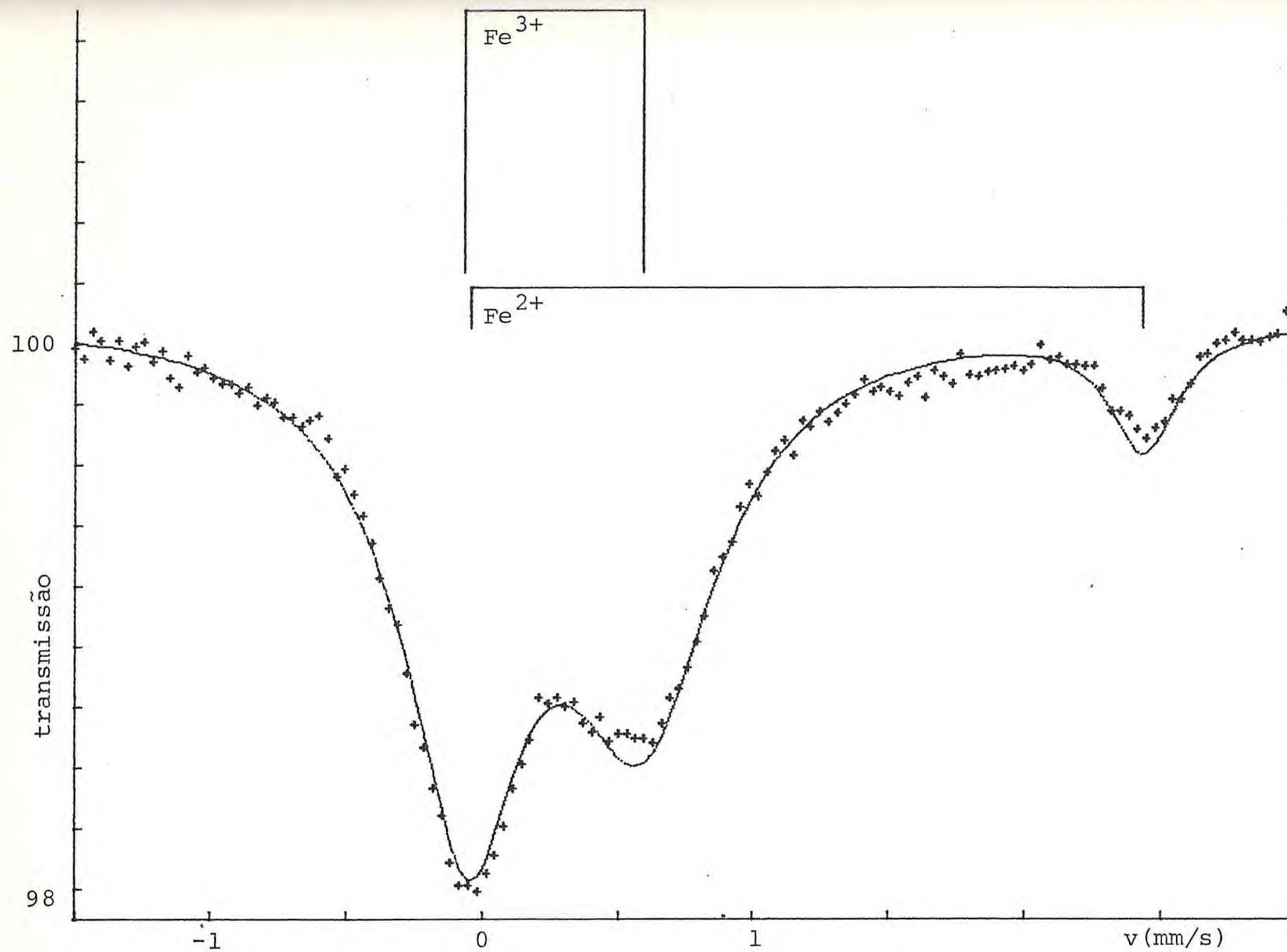


Fig. 15 - Serpentina 5 - natural - 1º ajuste ($\chi^2 = 1,21$)

Tabela 1 — Amostras Naturais - Parte Paramagnética
(1º Ajuste, com um sítio de Fe²⁺ e um sítio de Fe³⁺)

AMOSTRA	SÍTIO	δ^+ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Γ (mm/s)	Fe ²⁺ /Fe ³⁺
Serpentina 1	Fe ³⁺	0,30	0,73	0,56	0,19
	Fe ²⁺	1,29	2,45	0,30	
Serpentina 2	Fe ³⁺	0,26	0,70	0,64	0,13
	Fe ²⁺	1,27	2,47	0,28	
Serpentina 3	Fe ³⁺	0,32	0,65	0,58	0,25
	Fe ²⁺	1,13	2,70	0,34	
Serpentina 4	Fe ³⁺	0,34	0,66	0,62	0,35
	Fe ²⁺	1,14	2,74	0,28	
Serpentina 5	Fe ³⁺	0,27	0,67	0,68	0,15
	Fe ²⁺	1,22	2,53	0,32	

(+) em relação ao ferro metálico

maior erro no valor de δ : 0,03 mm/s

maior erro no valor de ΔE_Q : 0,01 mm/s

maior erro no valor de Γ : 0,03 mm/s

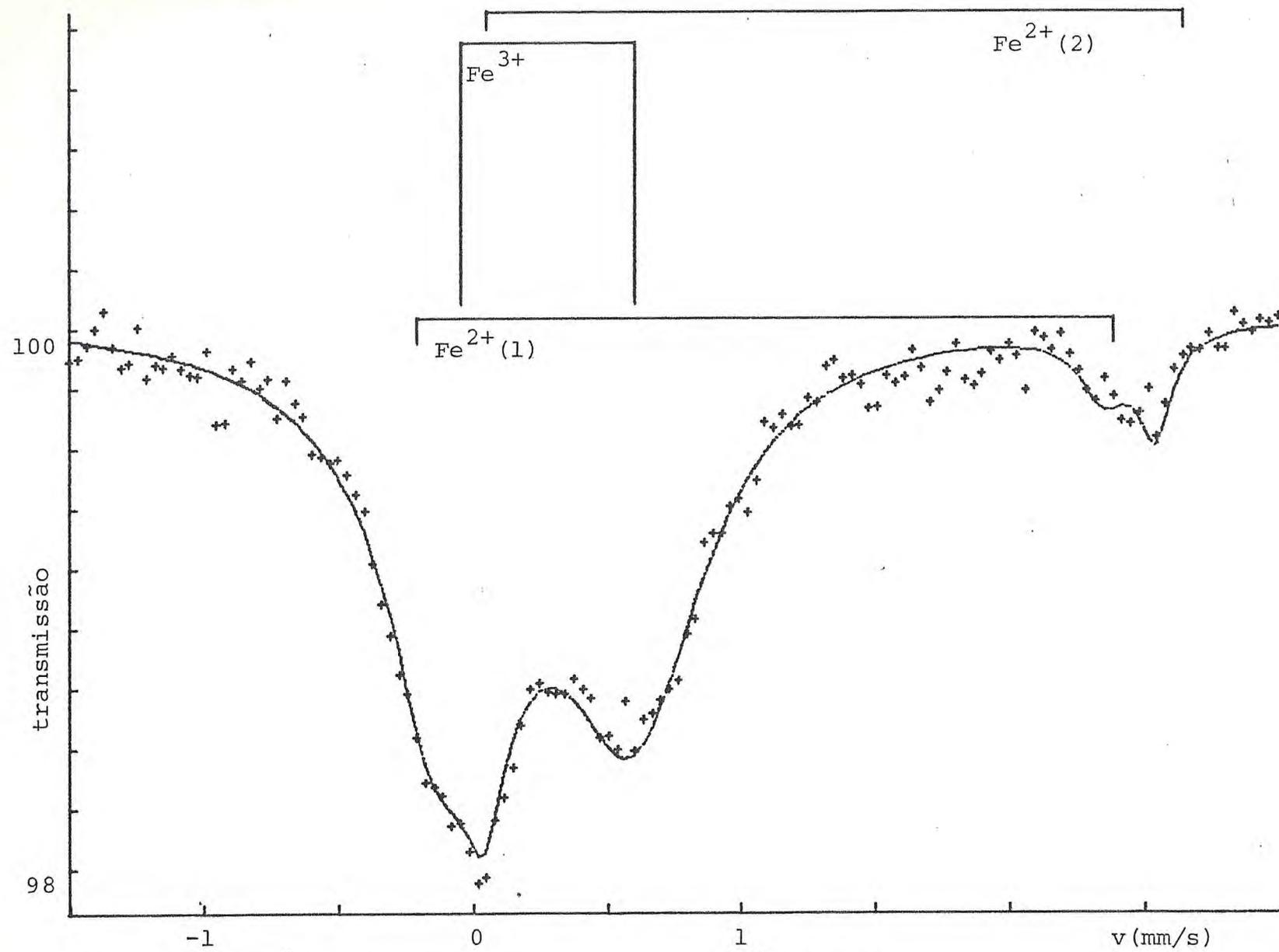


Fig. 16 - Serpentina 2 - natural - 2 ϕ ajuste ($\chi^2 = 0,81$)

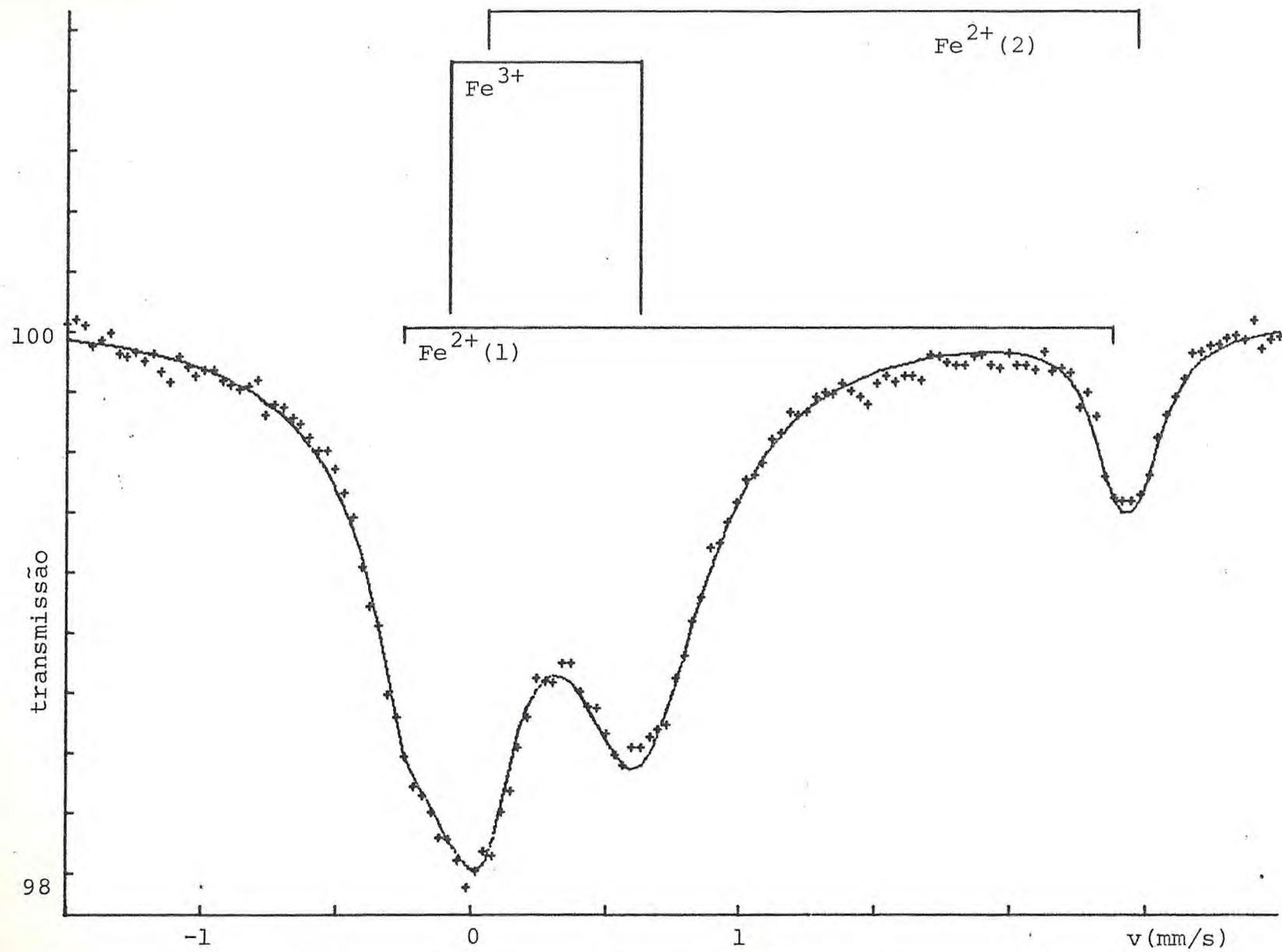


Fig. 17 - Serpentina 3 - natural - 2 φ ajuste ($\chi^2 = 0,94$)

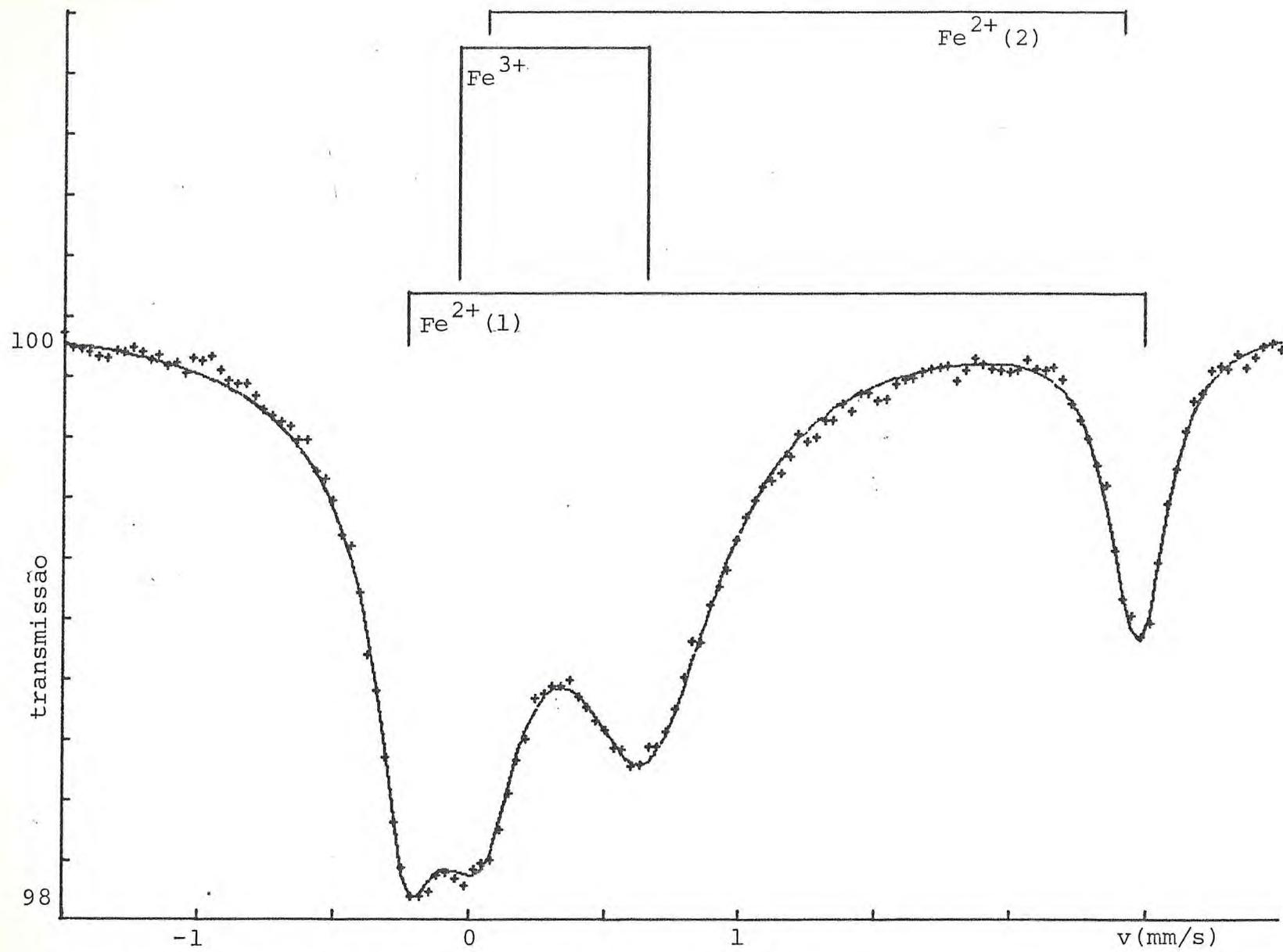


Fig. 18 - Serpentina 4 - natural - 2 ϕ ajuste ($\chi^2 = 0,86$)

Tabela 2 — Amostras Naturais - Parte Paramagnética
(2º ajuste, com dois sítios de Fe²⁺ e um sítio Fe³⁺)

AMOSTRA	SÍTIO	δ^+ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Γ (mm/s)	S*
Serpentina 2	Fe ³⁺	0,28	0,67	0,66	0,89
	Fe ²⁺ (1)	1,11	2,57	0,24	0,06
	Fe ²⁺ (2)	1,32	2,54	0,15	0,05
Serpentina 3	Fe ³⁺	0,28	0,72	0,62	0,83
	Fe ²⁺ (1)	1,08	2,68	0,19	0,05
	Fe ²⁺ (2)	1,29	2,46	0,26	0,12
Serpentina 4	Fe ³⁺	0,31	0,71	0,67	0,77
	Fe ²⁺ (1)	1,15	2,77	0,23	0,16
	Fe ²⁺ (2)	1,26	2,39	0,24	0,07

(+) em relação ao ferro metálico

maior erro no valor de δ : 0,05 mm/s

maior erro no valor de ΔE_Q : 0,04 mm/s

maior erro no valor de Γ : 0,08 mm/s

(*) S = área do sítio/área total

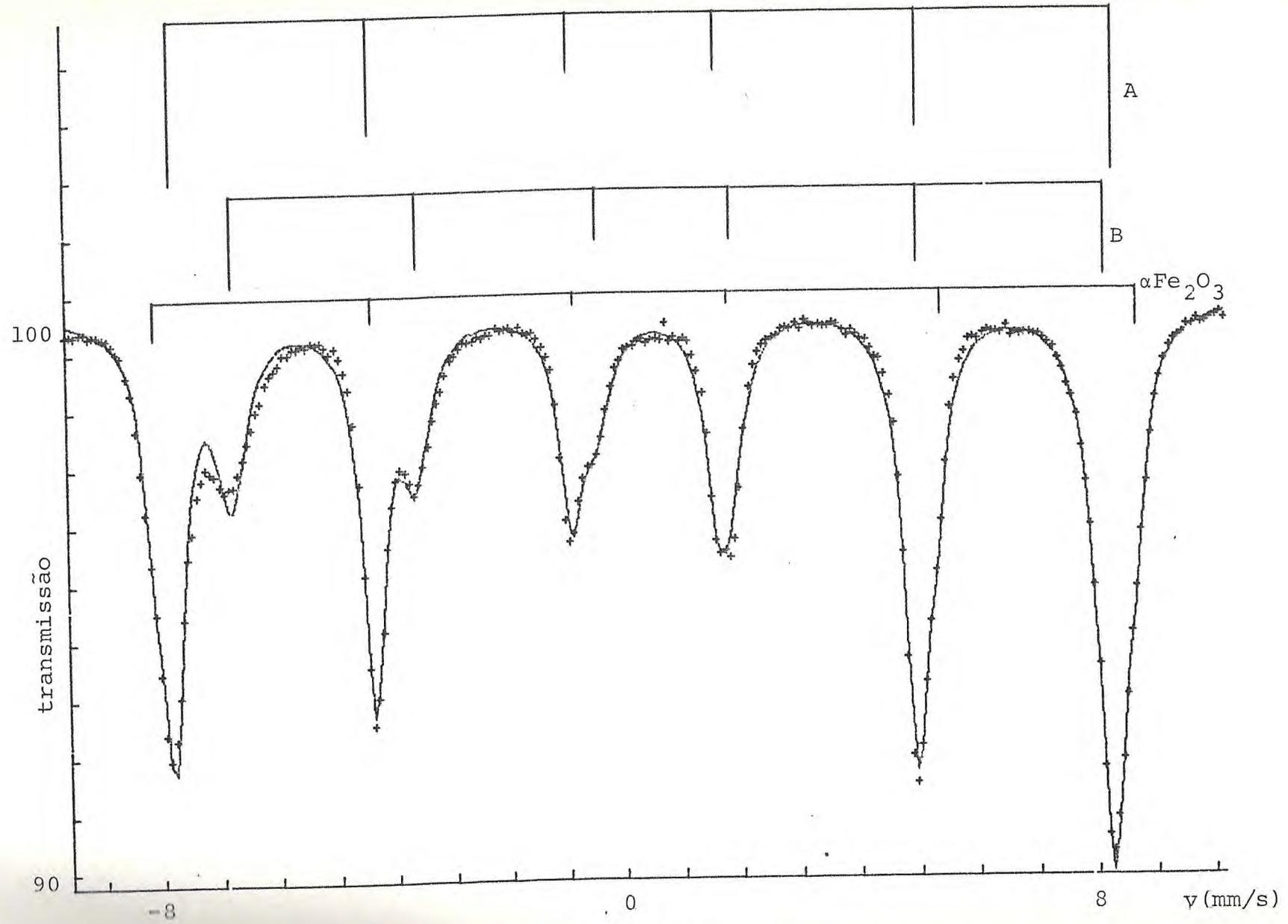


Fig. 19 - Serpentina 1 - Parte magnética ($\chi^2 = 17,11$)

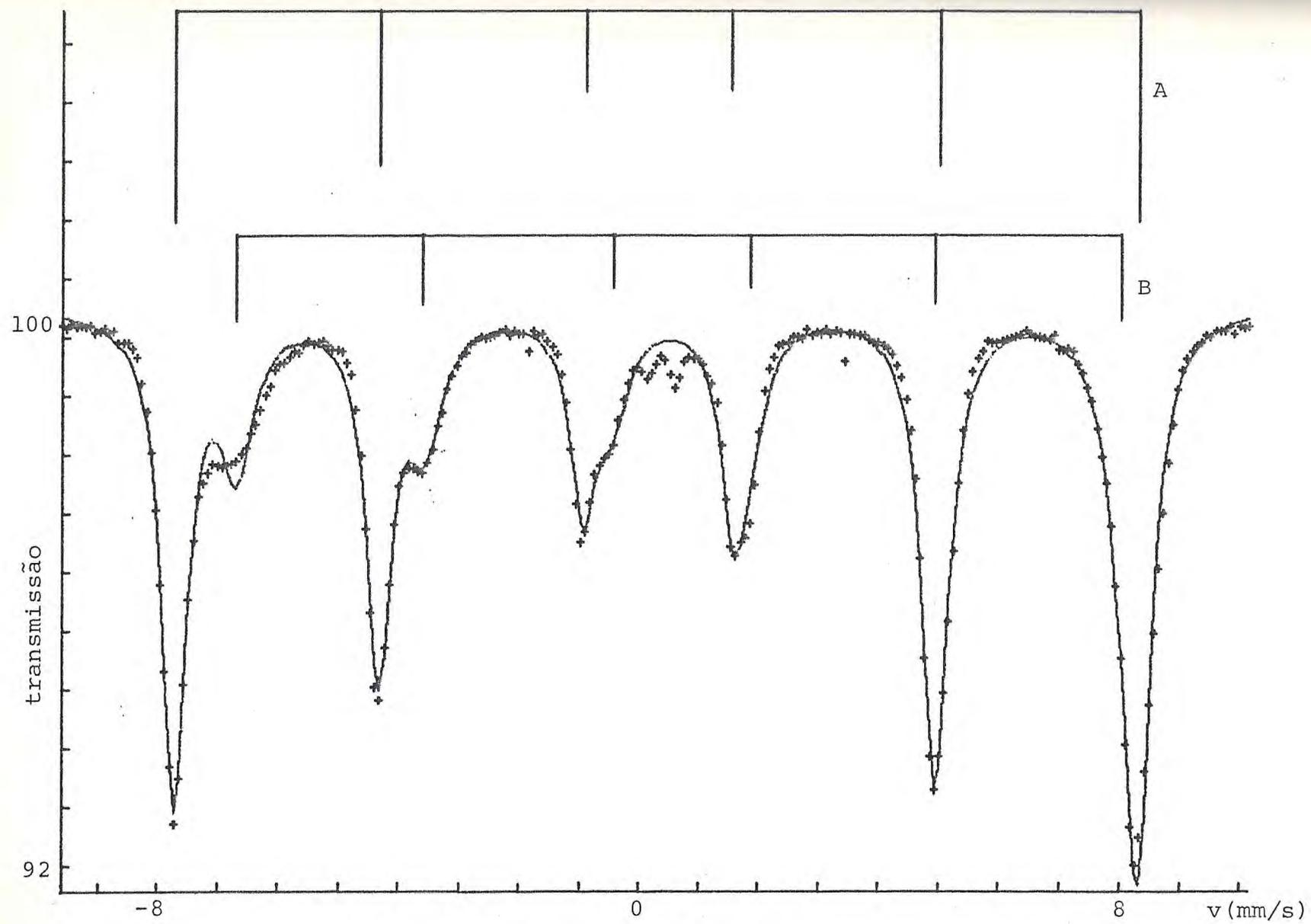


Fig. 20 - Serpentina 2 - Parte magnética ($\chi^2 = 24,85$)

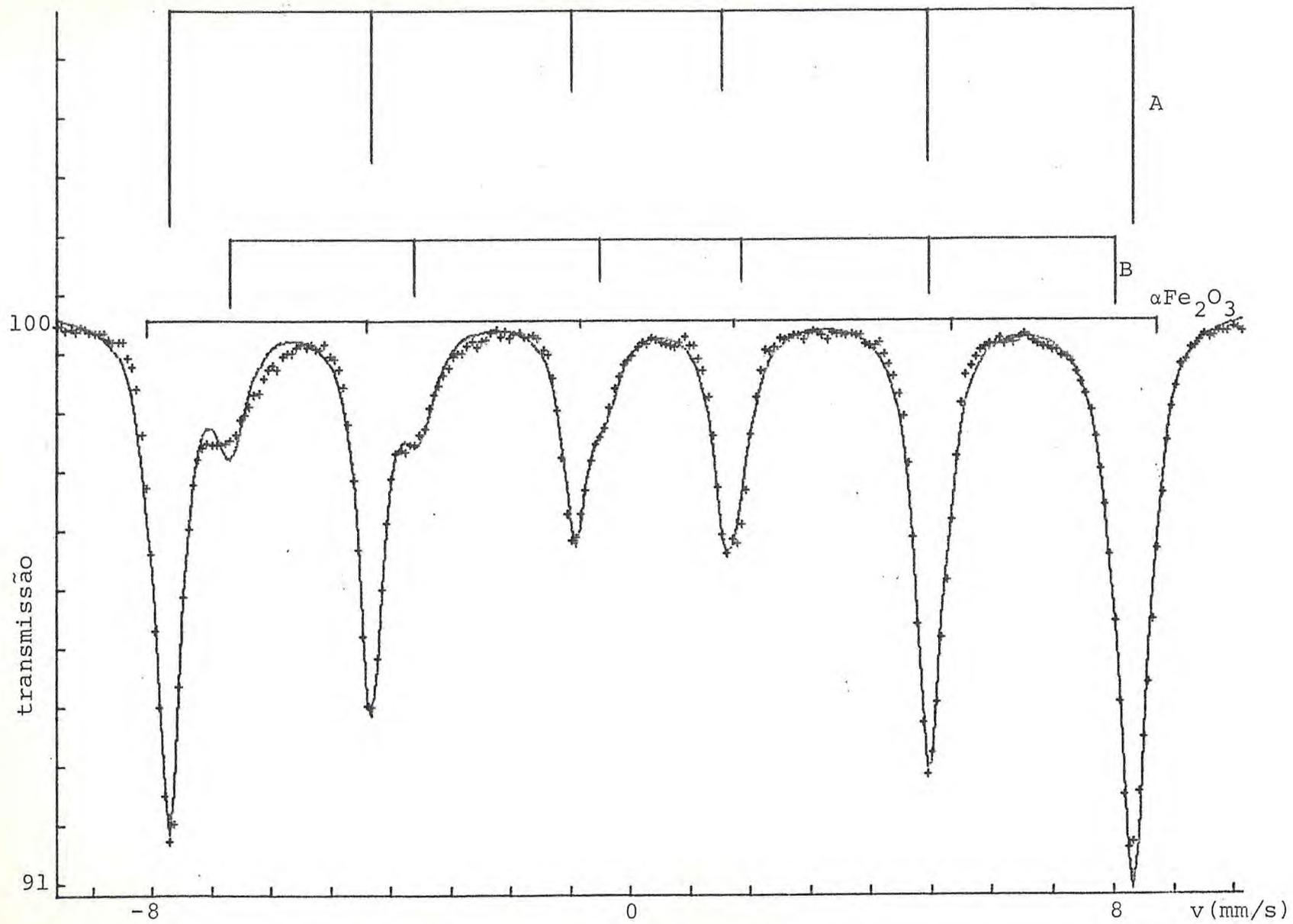


Fig. 21 - Serpentina 3 - Parte magnética ($\chi^2 = 13,45$)

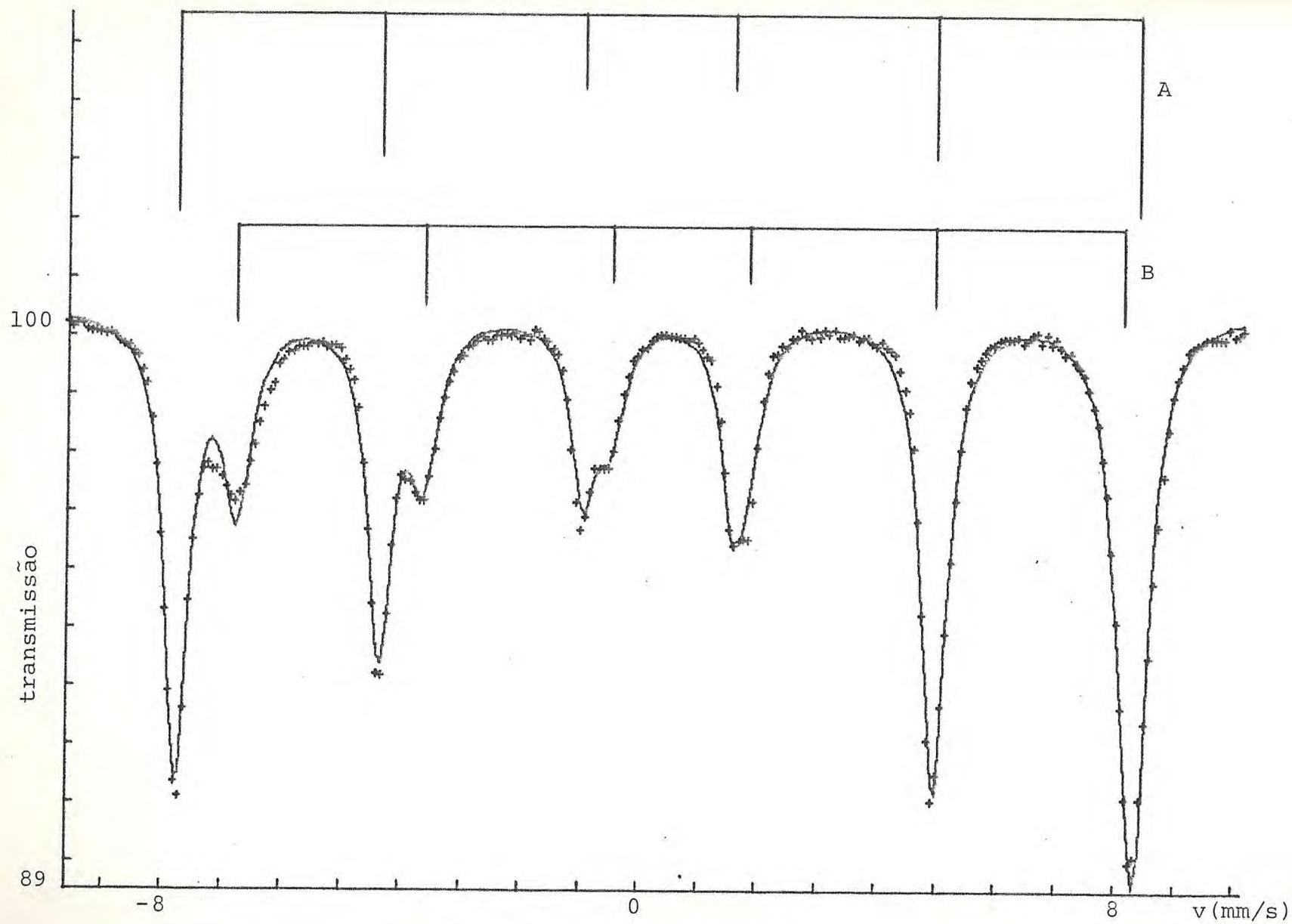


Fig. 22 - Serpentina 4 - Parte magnética ($\chi^2 = 13,23$)

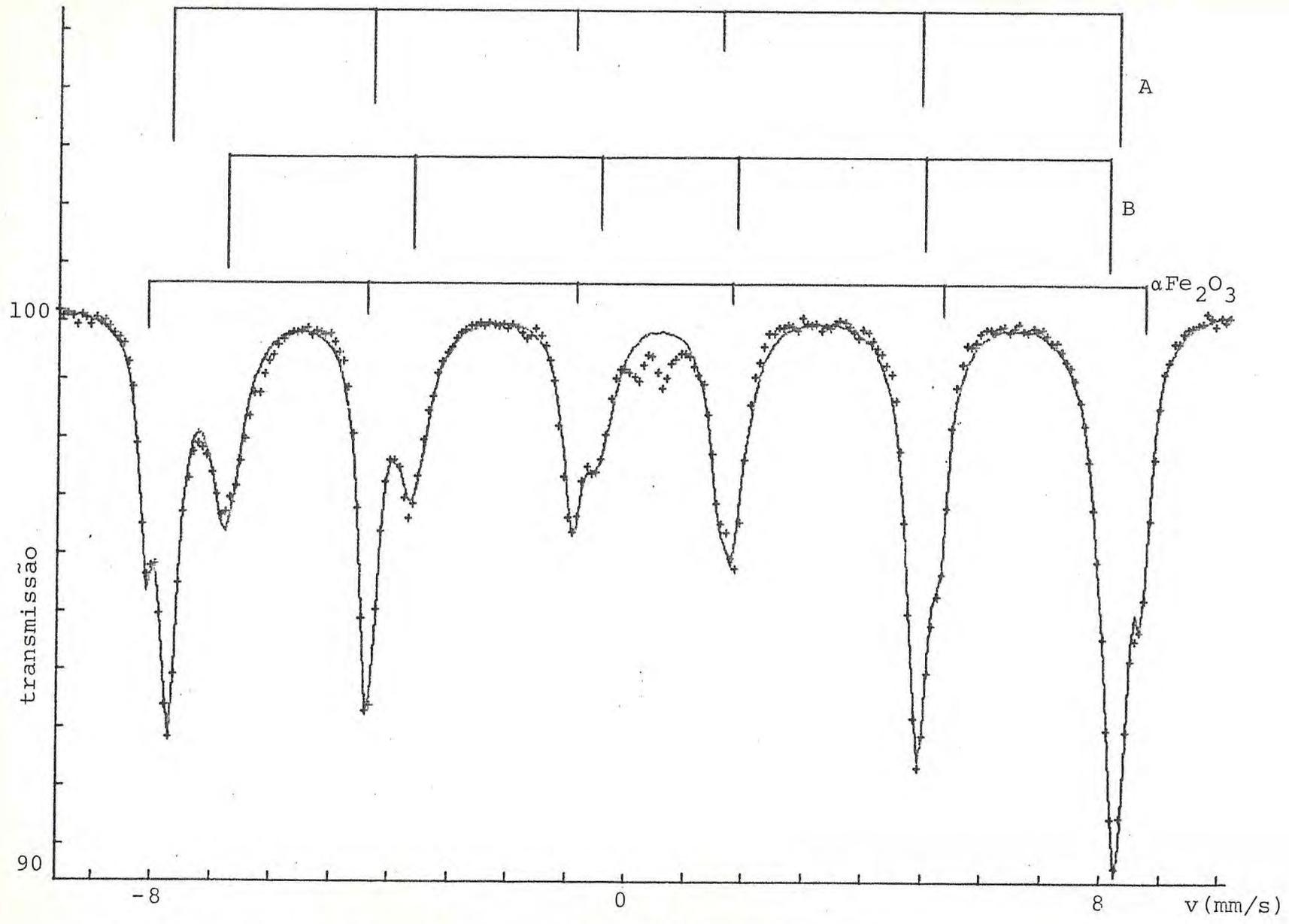


Fig. 23 - Serpentina 5 - Parte magnética ($\chi^2 = 8,47$)

Tabela 3 - Amostras Naturais - Parte Magnética

AMOSTRA	SÍTIO	δ^+ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Γ (mm/s)	Hi (kOe)	S*
Magnetita 1	Fe ³⁺ (A)	0,26	0,05	0,48	493	0,54
	Fe ^{2+,3+} (B)	0,63	0,00	0,62	455	0,34
Hematita 1	—	0,34	0,18	0,34	513	0,12
Magnetita 2	Fe ³⁺ (A)	0,31	0,01	0,50	491	0,69
	Fe ^{2+,3+} (B)	0,68	0,01	0,66	451	0,31
Magnetita 3	Fe ³⁺ (A)	0,31	0,01	0,49	491	0,70
	Fe ^{2+,3+} (B)	0,69	0,04	0,65	450	0,25
Hematita 3	—	0,37	0,17	0,28	515	0,05
Magnetita 4	Fe ³⁺ (A)	0,31	0,01	0,48	494	0,65
	Fe ^{2+,3+} (B)	0,67	-0,01	0,57	455	0,35
Magnetita 5	Fe ³⁺ (A)	0,29	0,01	0,39	490	0,41
	Fe ^{2+,3+} (B)	0,67	0,01	0,63	456	0,41
Hematita 5	—	0,37	0,16	0,27	514	0,17

(+) relativo ao ferro metálico

(*) S = área do sítio/área total

maior erro no valor do δ : $\pm 0,04$ mm/s

maior erro no valor de ΔE_Q : $\pm 0,02$ mm/s

maior erro no valor de Γ : $\pm 0,04$ mm/s

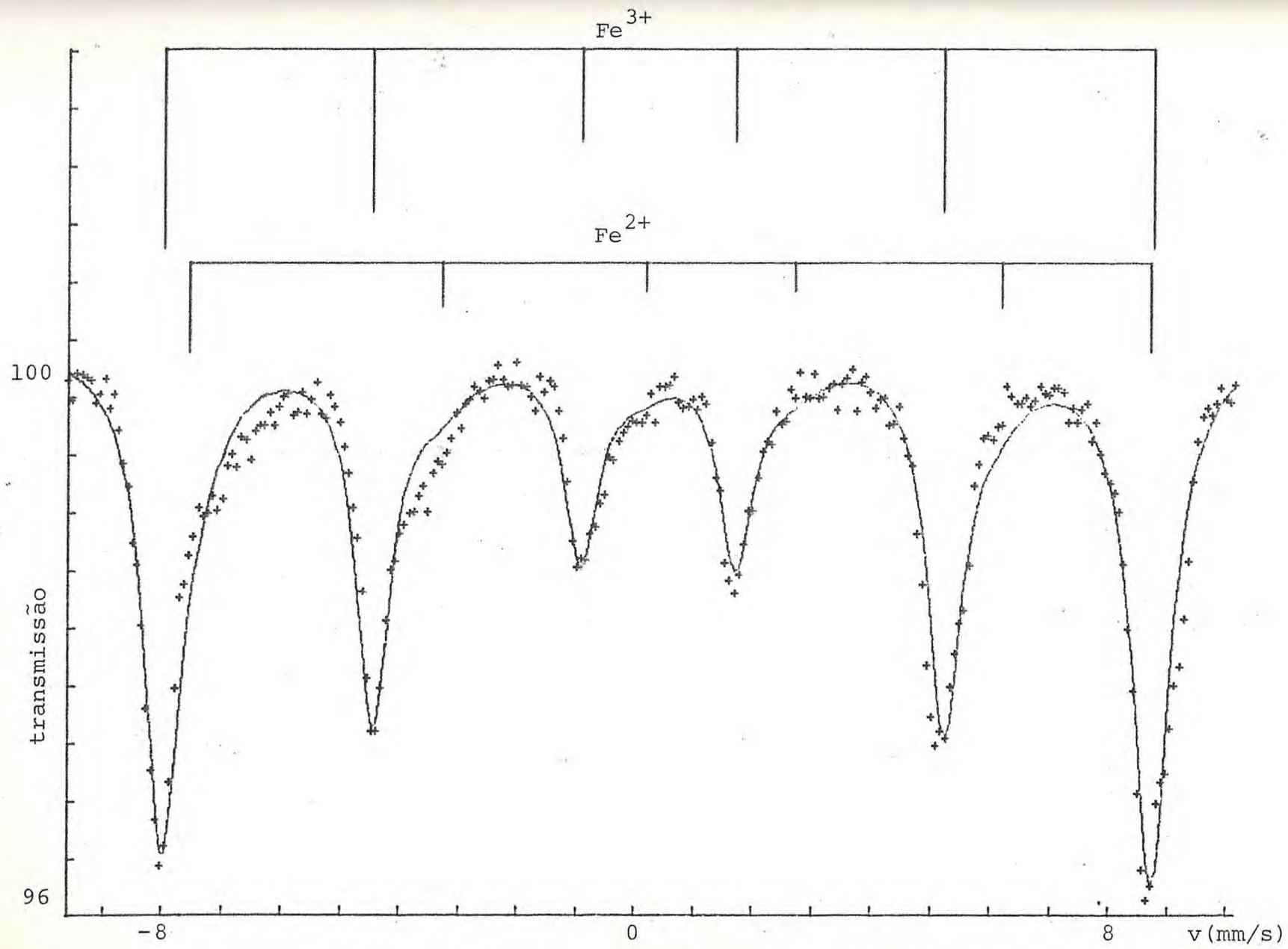


Fig. 24 - Serpentina 4 - Parte magnética - medida a 100K - ajuste 1 ($\chi^2 = 5,26$)

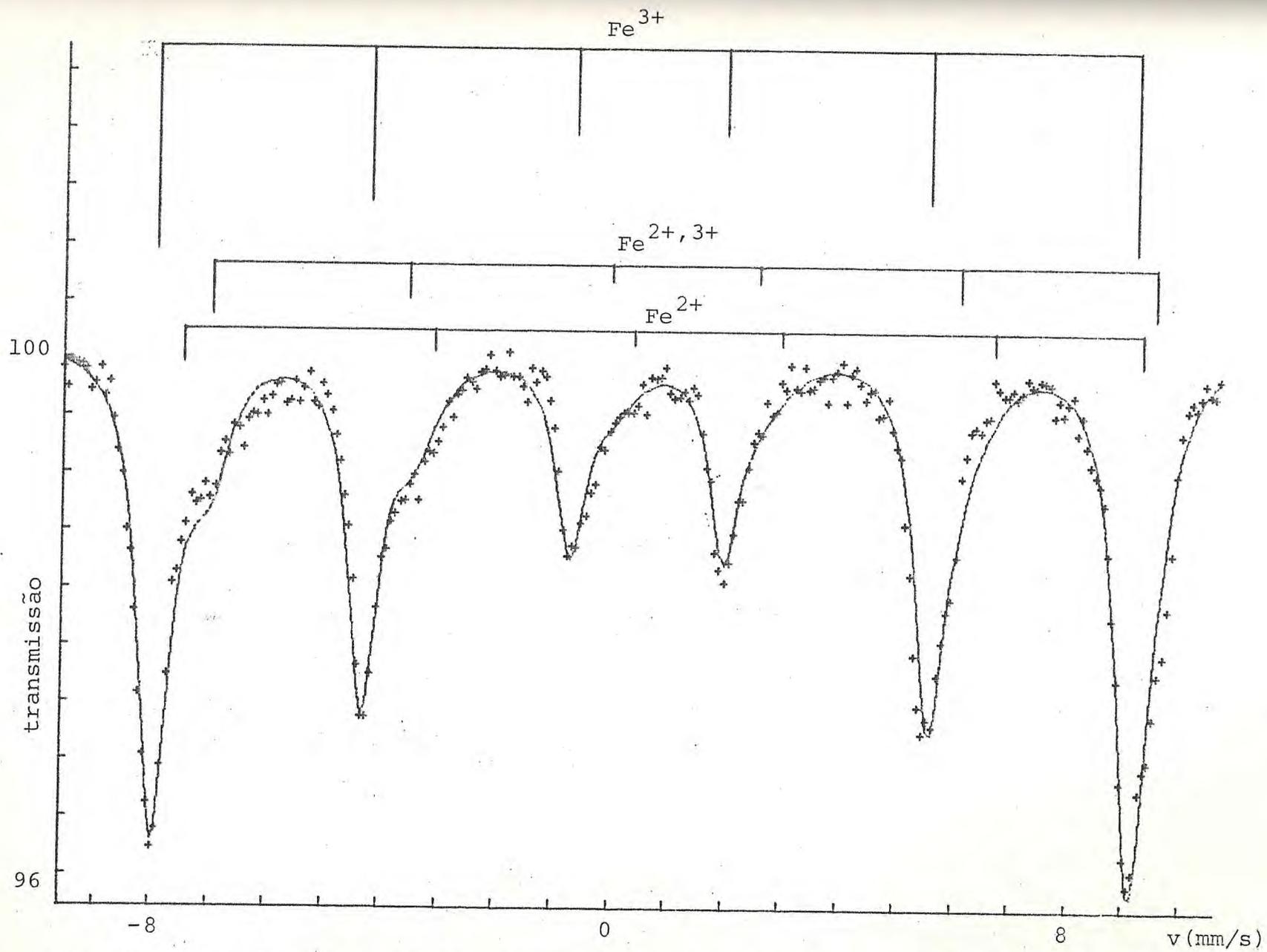


Fig. 25 - Serpentina 4 - Parte magnética - medida à 100K - ajuste 2 ($\chi^2 = 3,40$)

Tabela 4 — Amostra 4 — Parte magnética — Medida a 100 K

	SÍTIO	δ^+ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Γ (mm/s)	Hi (kOe)	S*
Ajuste 1	Fe ³⁺	0,38	0,03	0,70	513	0,74
	Fe ²⁺	0,94	0,76	1,40	499	0,36
Ajuste 2	Fe ³⁺	0,34	0,05	0,63	511	0,72
	Fe ²⁺	0,98	0,76	1,09	501	0,11
	Fe ^{2+,3+}	0,97	0,00	0,78	494	0,17

(+) relativo ao ferro metálico

(*) área do sítio/área total

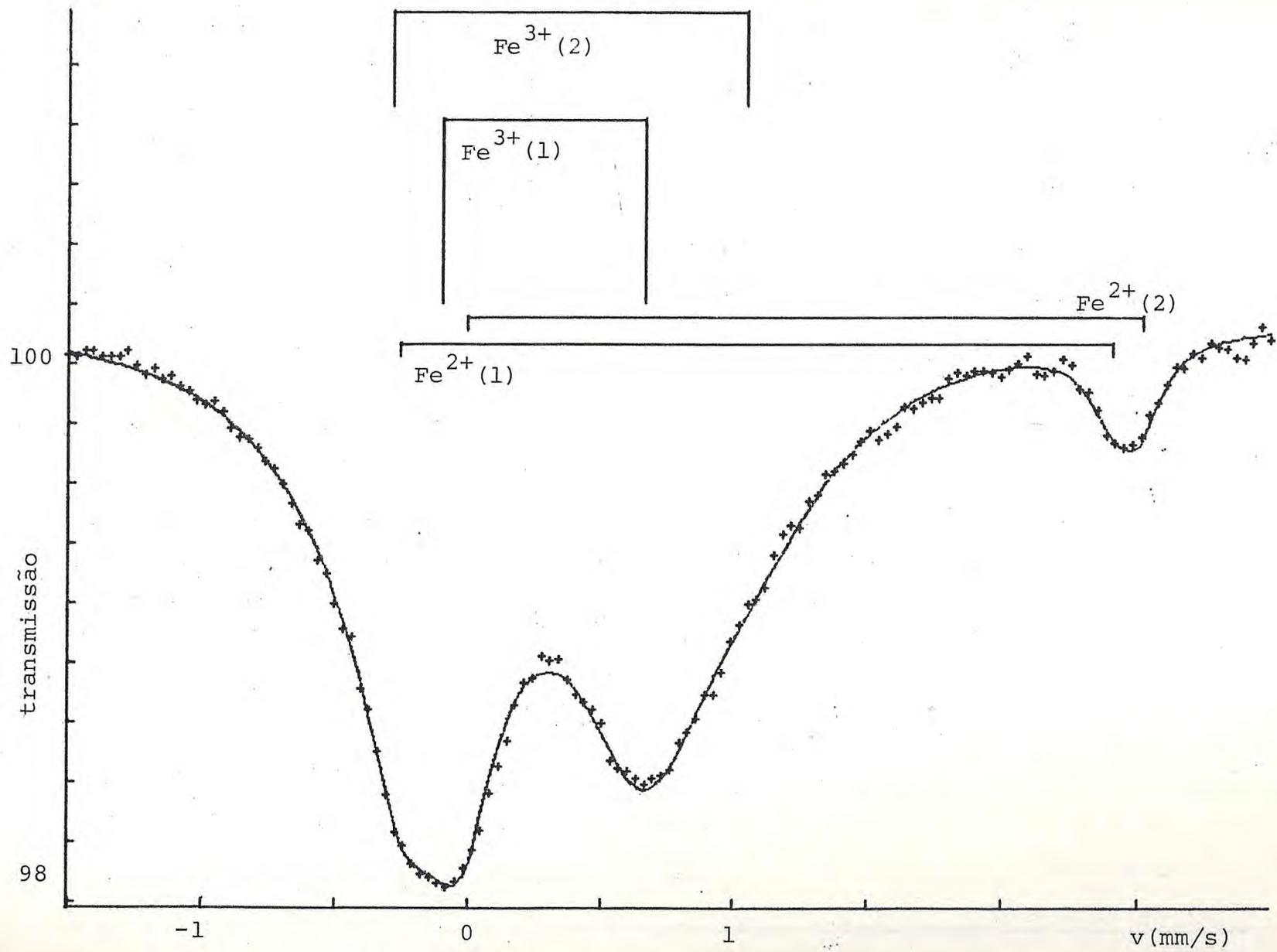


Fig. 26 - Serpentina 4 - Queimada a 200°C ($\chi^2 = 1,10$)

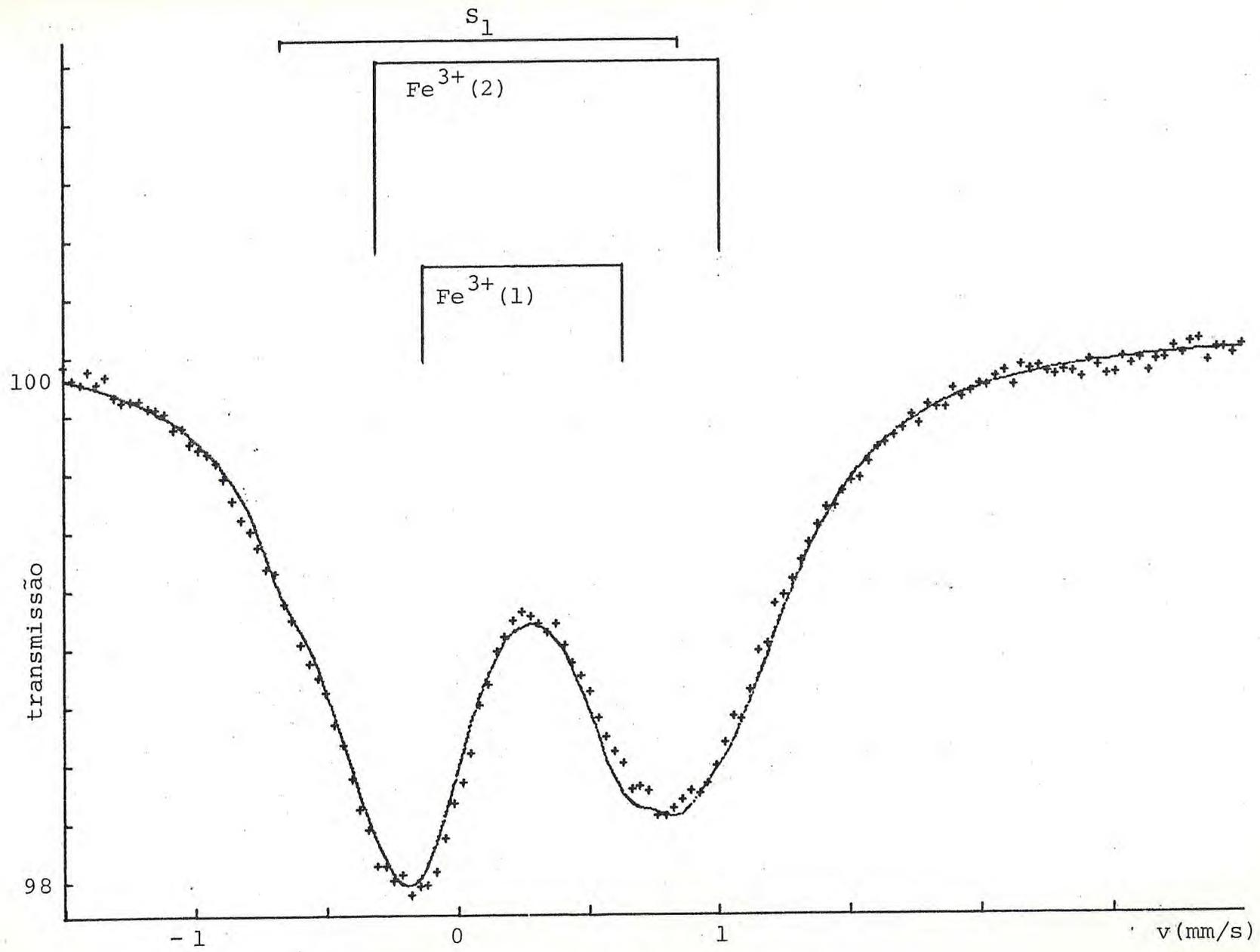


Fig. 27 - Serpentina 4 - Queimada a 400°C ($\chi^2 = 1,60$)

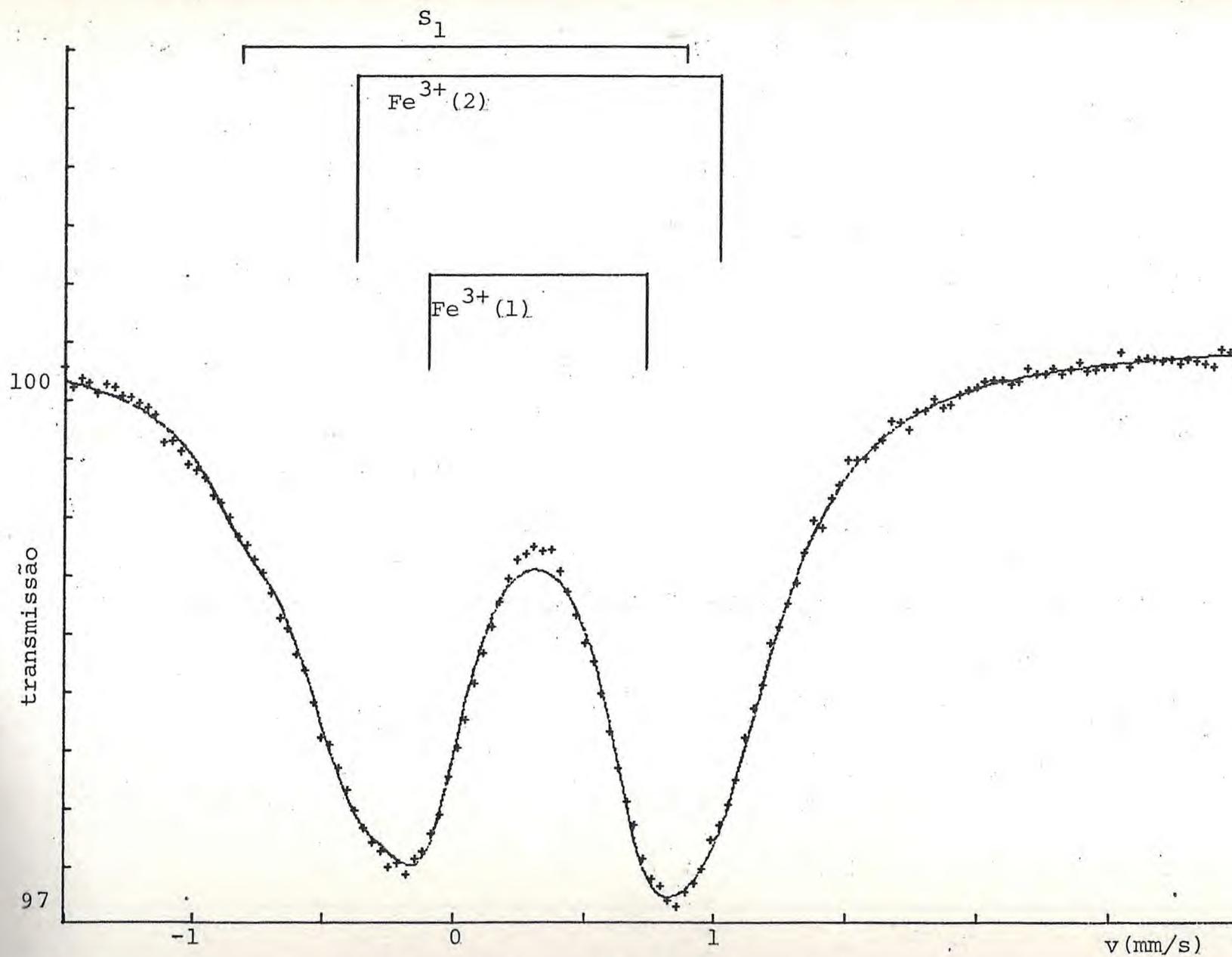


Fig. 28 - Serpentina 4 - Queimada a 600°C ($\chi^2 = 1,40$)

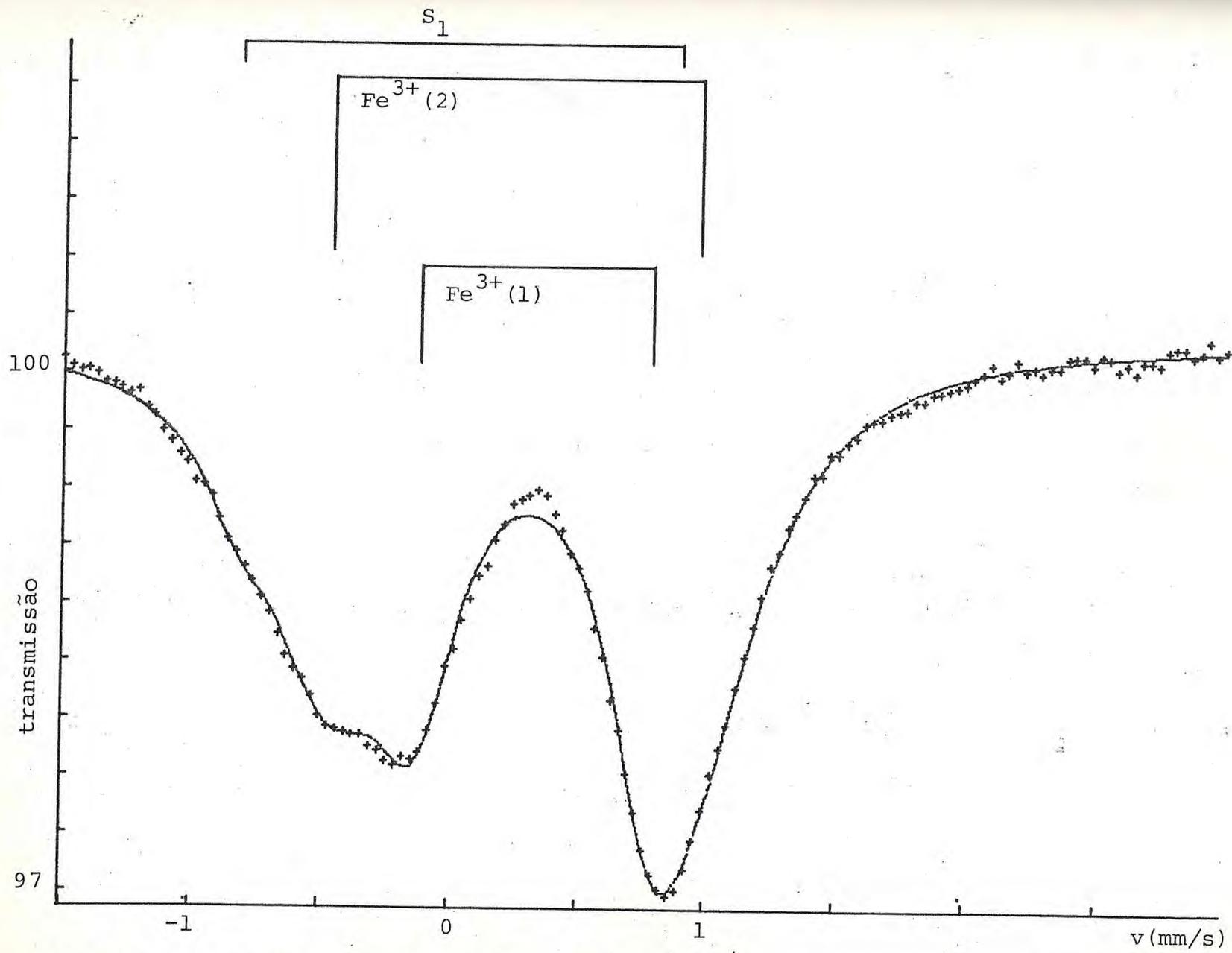


Fig. 29 - Serpentina 4 - Queimada a 800°C ($\chi^2 = 1,70$)

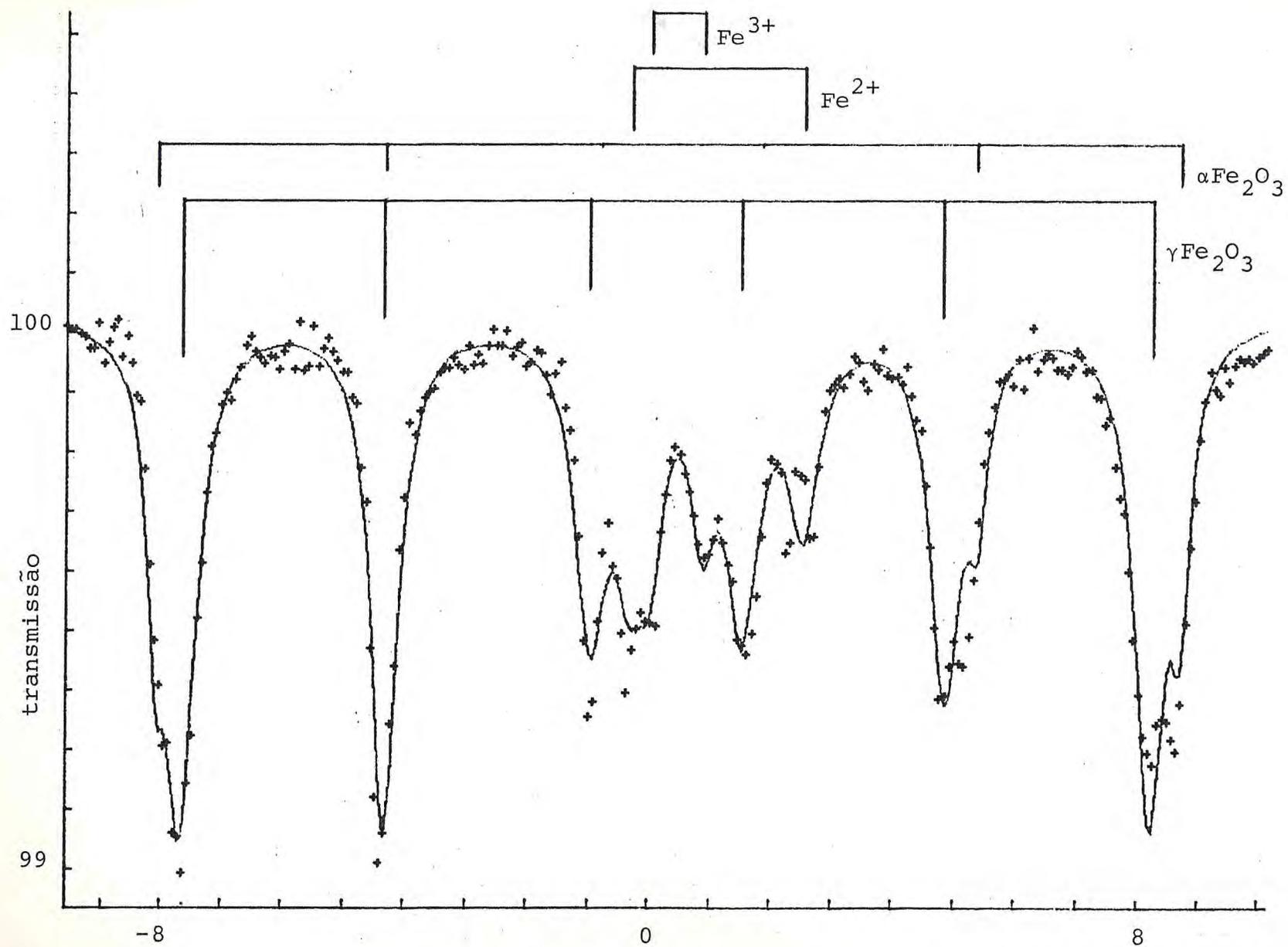


Fig. 30 - Serpentina 4 - Queimada a 1000°C ($\chi^2 = 4,87$).

Tabela 5 — Amostra 4 submetida a tratamento térmico

AMOSTRA	SÍTIO	δ^+ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Γ (mm/s)	Hi (kOe)	S*
Serpentina (natural)	Fe ²⁺ (1)	1,15	2,77	0,23	—	0,07
	Fe ²⁺ (2)	1,26	2,39	0,24	—	0,16
	Fe ³⁺	0,31	0,71	0,67	—	0,77
Serpentina (200°C)	Fe ²⁺ (1)	1,09	2,72	0,24	—	0,04
	Fe ²⁺ (2)	1,27	2,57	0,20	—	0,04
	Fe ³⁺ (1)	0,28	0,78	0,65	—	0,61
	Fe ³⁺ (2)	0,38	1,36	0,83	—	0,31
Serpentina (400°C)	Fe ³⁺ (1)	0,26	0,78	0,50	—	0,33
	Fe ³⁺ (2)	0,35	1,34	0,75	—	0,64
	S ₁	0,09	1,54	0,22	—	0,03
Serpentina (600°C)	Fe ³⁺ (1)	0,32	0,85	0,42	—	0,32
	Fe ³⁺ (2)	0,33	1,41	0,64	—	0,63
	S ₁	0,04	1,73	0,35	—	0,05

(Continua)

(Continuação da Tabela 5)

AMOSTRA	SÍTIO	δ^+ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Γ (mm/s)	Hi (kOe)	S*
Serpentina (800°C)	Fe ³⁺ (1)	0,33	0,92	0,40	—	0,33
	Fe ³⁺ (2)	0,27	1,49	0,63	—	0,60
	S ₁	0,03	1,73	0,33	—	0,07
Serpentina (1000°C)	Fe ²⁺	1,10	2,80	0,61	—	0,11
	Fe ³⁺	0,45	0,84	0,47	—	0,08
	(α Fe ₂ O ₃)	0,42	0,21	0,35	514	0,14
	(γ Fe ₂ O ₃)	0,27	0,00	0,60	486	0,67

(+) em relação ao ferro metálico

(*) S = área do sítio/área total

maior erro no valor de δ : 0,05 mm/s

maior erro no valor de ΔE_Q : 0,04 mm/s

maior erro no valor de Γ : 0,07 mm/s

Tabela 6 — Parâmetros de Serpentinhas Naturais Extraídos da Literatura*

AMOSTRA	SÍTIO	δ^+ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Γ (mm/s)	Fe^{2+}/Fe^{3+}
Antigoritas (300K)	Fe^{2+}	1,12-1,15	2,70-2,75	0,31-0,41	1,49-9,00
	Fe^{3+}	0,34-0,43	0,70-0,81	0,43-1,14	
Crisotilas (300K)	Fe^{2+} (M_2)	1,14	2,74-2,76	0,30-0,31	0,53-0,60
	Fe^{3+} (M_2)	0,37-0,38	0,82-1,08	0,52-0,60	
	Fe^{3+} (M_1)	0,27	0,30	0,52	
Lizarditas (300K)	Fe^{2+} (M_2)	1,13-1,15	2,70-2,79	0,35-0,41	0,81-4,76
	Fe^{2+} (M_1)	1,07-1,16	1,98-2,21	0,32-0,41	
	Fe^{3+} (M_2)	0,39	0,75	0,60	
	Fe^{3+} (M_1)	0,39-0,49	0,52-0,53	0,75-0,76	

(*) Rozenson et al. , 1979

(+) em relação ao ferro metálico

Tabela 7 — Parâmetros Mössbauer de Magnetita e Hematita da Literatura

AMOSTRA	SÍTIO	δ^+ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Hi (kOe)
Magnetita	Fe ³⁺ (A)	0,25 ± 0,02	0 ± 0,05	493 ± 3
natural-300K (*)	Fe ^{2+,3+} (B)	0,65 ± 0,02	0 ± 0,05	460 ± 1
Magnetita	Fe ³⁺	0,44 ± 0,01	0 ± 0,1	514 ± 2
natural-77K (*)	Fe ²⁺	0,94 ± 0,04	0,76 ± 0,08	499 ± 3
Hematita (**)	—	0,36 ± 0,00	0,21 ± 0,00	516

(+) relativo ao ferro metálico

(*) Evans e Hafner, 1969

(**) 99% de pureza (Carlo Erba)

V - DISCUSSÃO

a) Parte Paramagnética

Um estudo de caracterização, por efeito Mössbauer, de silicatos de estrutura bem conhecida [BANCROFT, et al. , 1967 (a)] discute a relação dos parâmetros Mössbauer (deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar) com o número de coordenação e com as diferentes simetrias dos sítios de ferro. A partir desses resultados é possível, pela comparação dos parâmetros, obter informações sobre silicatos com estrutura desconhecida [BANCROFT et al. , 1967 (b)].

Os filossilicatos, em geral, têm dois sítios cristalográficos distintos, denominados M_1 e M_2 , na razão $M_1/M_2 = 1/2$, ambos com coordenação octaédrica e que diferem entre si pela distorção em relação à simetria octaédrica perfeita. Cada um desses sítios, em uma mesma amostra pode ser ocupado por ions Fe^{2+} ou Fe^{3+} . Esses sítios são distinguíveis nas serpentinas do tipo crisotila e lizardita mas são indistinguíveis na antigorita, o que pode ser confirmado por espectros de infravermelho [YARIV e HELLER-KALLAI, 1973]. Também foi observado esse fato nas análises por espectroscopia Mössbauer [ROZENSON et al. , 1979], onde todas as antigoritas estudadas apresentam somente um sítio de Fe^{3+} enquanto que nas crisotilas e lizarditas é possível distinguir dois sítios estruturais para um mesmo estado de oxidação do ferro.

Os estudos de serpentina [ROZENSON et al. , 1979] indicam que o

Fe^{3+} no sítio estrutural M_2 apresenta maior valor de interação quadrupolar que o Fe^{3+} no sítio estrutural M_1 . Para o Fe^{3+} em compostos de alto spin não existe contribuição dos elétrons de valência para o gradiente de campo elétrico na região do núcleo pois os mesmos preenchem pela metade a camada 3d, originando um estado atômico S, que tem simetria esférica e portanto não contribui para o gradiente de campo elétrico. Nesse caso, o gradiente de campo é função somente da simetria da rede cristalina. O sítio estrutural M_2 , que apresenta maior desdobramento quadrupolar para o Fe^{3+} , é portanto o sítio mais distorcido.

Para o Fe^{2+} , a relação entre desdobramento e distorção da rede é mais complexa. Nesse caso estão presentes a contribuição da camada de valência, que não tem simetria esférica, e a contribuição da rede cristalina. Num estudo de silicatos com estrutura bem conhecida [BANCROFT et al., 1967 (a)] foi observada uma tendência à diminuição do desdobramento quadrupolar de Fe^{2+} com o aumento da distorção da rede, embora nos próprios compostos estudados tenham sido observadas exceções. A variação do desdobramento quadrupolar com a temperatura pode ser também uma boa indicação da simetria do sítio: quanto menor a distorção da rede maior a dependência do desdobramento quadrupolar com a temperatura.

O estudo de serpentinas [ROZENSON et al., 1979] não concorda com Bancroft sobre a relação entre interação quadrupolar e distorção da rede, pois o sítio de Fe^{2+} com maior valor de ΔE_Q apresenta

pequena dependência com a temperatura e portanto corresponde a Fe^{2+} no sítio estrutural mais distorcido.

As figuras 11 , 12 , 13 , 14 e 15 mostram espectros da parte paramagnética das amostras naturais de serpentinito. A linha contínua é o resultado de um ajuste supondo um sítio de Fe^{2+} e um sítio de Fe^{3+} para cada amostra. Observa-se que esse ajuste apresenta falhas consistentes em quase todas as amostras, superestimando a intensidade da curva em torno de 0,5 mm/s e subestimando este valor em torno da velocidade zero. As falhas observadas no ajuste, somadas ao grande valor da largura de linha do sítio de Fe^{3+} (Γ da ordem de 0,70 mm/s), sugerem a existência de mais um sítio com esse estado de oxidação. Inúmeras tentativas foram feitas, nesse sentido, mas nenhuma delas resultou em um melhor ajuste que permitisse optar pela existência de mais um sítio de Fe^{3+} . Foi tentado então o ajuste com dois sítios de Fe^{2+} , embora não se esperasse a presença de Fe^{2+} em dois sítios distintos devido ao fato da linha de Fe^{2+} já ser bastante estreita. Surpreendentemente, no entanto, em três das amostras (2, 3 e 4) o ajuste melhorou sensivelmente com a introdução de mais um sítio de Fe^{2+} (v. Figs. 16 , 17 e 18). Nas amostras 1 e 5 contudo, o melhor ajuste foi conseguido supondo-se somente um sítio de Fe^{2+} e um sítio de Fe^{3+} . Os parâmetros obtidos nos dois ajustes estão mostrados nas tabelas 1 e 2: um sítio de Fe^{2+} e um sítio de Fe^{3+} , para todas as amostras, em um ajuste e dois sítios de Fe^{2+} e um sítio de Fe^{3+} nas amostras 2, 3 e 4, no outro ajuste.

Apesar da visível melhora do ajuste das amostras 2, 3 e 4 com a introdução de mais um sítio de Fe^{2+} , o ajuste fornece, no caso das amostras 3 e 4, larguras de linha extremamente pequenas (Γ menor que 0,20 mm/s) para o sítio de Fe^{2+} . Esses valores são fisicamente inaceitáveis principalmente quando se trata de minerais onde é esperado um alargamento das linhas devido a diferentes vizinhanças e distorções nos sítios de ferro. A escolha do melhor ajuste deve ser cautelosa uma vez que este pode indicar apenas a melhor curva matemática. Um exemplo disso é que foi conseguido também um ótimo ajuste com um sítio de Fe^{2+} , um sítio de Fe^{3+} e mais um singlete com linha bastante estreita (Γ da ordem de 0,25 mm/s) na posição de velocidade zero, difícil de ser justificado fisicamente no contexto do presente trabalho.

Os valores de desdobramento quadrupolar e deslocamento isomérico do ajuste com dois sítios de Fe^{2+} são próximos dos valores da literatura (v. tabelas 2 e 6). Os dois sítios de Fe^{2+} poderiam ser explicados pela presença de ferro nos dois sítios estruturais, com diferentes distorções, da serpentina. No entanto a inconsistência física das larguras de linha não nos permite uma análise mais profunda destes resultados. A espectroscopia Mössbauer, como uma técnica, isolada nem sempre permite uma caracterização definitiva de materiais, principalmente quando se trabalha com amostras naturais com toda a complexidade inerente a esse tipo de amostra.

Considerando o ajuste com um sítio de Fe^{2+} e um sítio de Fe^{3+} os

parâmetros obtidos tanto para o Fe^{2+} como para o Fe^{3+} estão na faixa de valores característicos do ferro em coordenação octaédrica [BANCROFT et al. , 1967 (a)]. Nas amostras estudadas no presente trabalho o valor ΔE_Q do Fe^{3+} varia entre 0,65 mm/s e 0,73 mm/s e o de Fe^{2+} entre 2,45 mm/s e 2,74 mm/s. Na literatura [ref. acima citada] os valores estão entre 0,58 mm/s e 2,01 mm/s para o Fe^{3+} e entre 1,50 mm/s e 3,02 mm/s para o Fe^{2+} . O deslocamento isomérico do Fe^{3+} (em relação ao ferro metálico) está entre 0,26 mm/s e 0,34 mm/s e o de Fe^{2+} entre 1,13 mm/s e 1,29 mm/s. A faixa de valores para o Fe^{3+} na literatura está entre 0,33 mm/s e 0,40 mm/s e para o Fe^{2+} entre 1,04 mm/s e 1,17 mm/s. Há uma boa concordância dos resultados obtidos neste trabalho com os parâmetros Mössbauer de serpentinas existentes na literatura [ROZENSON et al. , 1969] (v. tabela 6).

A razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ nas serpentinas analisadas é bastante pequena comparada com os valores da literatura onde a maior parte das amostras contém mais Fe^{2+} do que Fe^{3+} e mesmo nas amostras que têm maior porcentagem de Fe^{3+} , razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ é geralmente bem maior. A maior razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ nas amostras analisadas foi de 0,35 (v. tabela 1). O menor valor para essa razão, encontrado na literatura é de 0,36 chegando esta razão a atingir o valor 9,0.

b) Material Magnético

Os espectros do material magnético associado à serpentina foram

ajustados com dois sítios magnéticos no caso das amostras 2 e 4 e três sítios magnéticos para as amostras 1, 3 e 5. Os espectros estão mostrados nas figuras 19 , 20 , 21 , 22 e 23. Os parâmetros Mössbauer correspondem aos da magnetita (Fe_3O_4) nas amostras 2 e 4 e da magnetita + hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) nas amostras 1, 3 e 5 (v. tabela 3). A participação do sítio de hematita é pequena, tendo a amostra 5 a maior porcentagem (16%).

À temperatura ambiente a magnetita tem estrutura spínélica cúbica do tipo inverso. A célula unitária é constituída de 32 íons O^{2-} num arranjo cúbico de face centrada com os cátions distribuídos nas posições intersticiais. Esse arranjo dá origem a 64 sítios com simetria tetraédrica dos quais 8 são ocupados e 32 sítios com simetria octaédrica dos quais 16 são ocupados. Em torno de 120 K a magnetita sofre uma transição que se caracteriza por uma mudança da estrutura cúbica para a estrutura ortorrômbica. Essa transição é explicada pelo modelo de Verwey [VERWEY , 1939] onde é sugerido que acima de 120 K ocorre uma troca eletrônica rápida, "eletron hopping", entre os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} do sítio octaédrico, enquanto que abaixo dessa temperatura os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} separam-se ordenadamente numa estrutura ortorrômbica. Uma queda brusca no valor da condutividade elétrica abaixo de 120 K e os espectros Mössbauer de magnetita estequiométrica confirmam esse modelo. À temperatura ambiente são observados no espectro Mössbauer somente dois sítios, um correspondente ao Fe^{3+} no sítio tetraédrico (sítio A) e outro correspondente

aos pares $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ no sítio octaédrico (sítio B) |BAUMINGER et al., — BANERJEE e REILLY, 1967 — EVANS e HAFNER, 1969|. Sendo a frequência de troca eletrônica bem maior que a precessão de Larmor, o espectro Mössbauer apresenta somente um campo magnético médio dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} no sítio octaédrico. A razão $\text{Fe(B)}/\text{Fe(A)}$ é igual a dois para a magnetita estequiométrica.

Abaixo de 120 K o espectro da magnetita apresenta dois sítios magnéticos com campos de 503 kOe e 480 kOe. O campo de 503 kOe corresponde aos íons Fe^{3+} nos sítios octaédrico e tetraédrico e o campo de 480 kOe é devido aos íons Fe^{2+} no sítio octaédrico, identificado pelo grande valor do desdobramento quadrupolar deste sítio e também pelo valor da razão de área dos sítios magnéticos que é aproximadamente igual a razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ na magnetita |BAUMINGER et al. , 1961 — BANERJEE et al. , 1967|.

A composição da magnetita varia da magnetita estequiométrica Fe_3O_4 com 8Fe^{3+} no sítio tetraédrico e $8\text{Fe}^{2+} + 8\text{Fe}^{3+}$ no sítio octaédrico, para a maguemita ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$), com 8Fe^{3+} no sítio tetraédrico e $13/3 \text{Fe}^{3+}$ no sítio octaédrico.

As magnetitas estudadas apresentam uma razão $\text{Fe(B)}/\text{Fe(A)}$ bastante pequena comparada com a magnetita estequiométrica ($\text{Fe(B)}/\text{Fe(A)} = 2$). O maior valor encontrado é $\text{Fe(B)}/\text{Fe(A)} = 1$ na amostra 5. É interessante observar que amostras de magnetita extraídas de rochas de serpentina de regiões da Checoslováquia

apresentam a mesma inversão de população encontrada nas amostras estudadas no presente trabalho [ZAPLETAL, K 1977].

O espectro de magnetita das amostras pode ser analisado pelo modelo de salto eletrônico descrito acima levando-se em conta dois fatos:

- 1) na magnetita não estequiométrica as vacâncias ou impurezas se localizam no sítio octaédrico [BAUMINGER et al. , 1961 — DANIELS e ROSENCWAIG, 1968].
- 2) o salto eletrônico em magnetitas não estequiométricas é um fenômeno localizado, restrito a cada par $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ ou seja, íons de ferro desemparelhados não participam do processo [DANIELS e ROSENCWAIG, 1968].

Os espectros de magnetita observados podem então ser interpretados da seguinte forma: a contribuição para o sítio B (de menor campo) é dada somente pelos pares $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ do sítio octaédrico que participam do salto eletrônico. A ocorrência de impurezas ou vacâncias neste sítio, impossibilita o salto eletrônico, fazendo com que os íons isolados contribuam para o espectro com um estado de oxidação bem definido. Um íon de Fe^{3+} do sítio octaédrico desemparelhado dá origem a um sítio magnético com parâmetros muito próximos aos do Fe^{3+} no sítio tetraédrico. Este fato pode explicar a inversão das intensidades dos sítios magnéticos da magnetita. Somente com aplicação de um campo magnético externo é possível distinguir o valor do campo interno no núcleo para

os íons de Fe^{3+} nos sítios octaédrico e tetraédrico. Este fato pode ser comprovado na maguemita ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) onde só está presente o Fe^{3+} nos dois sítios e somente um campo magnético é observado [BAUMINGER et al. , 1961]. A contribuição para o sítio A é portanto dada pelos íons Fe^{3+} do sítio tetraédrico e os íons Fe^{3+} do sítio octaédrico que não participam do salto eletrônico.

Observa-se, nas amostras estudadas, um aumento na largura de linha do sítio A à medida que diminui a razão $\text{Fe(B)}/\text{Fe(A)}$, ou seja, a largura de linha do sítio A é tanto maior quanto maior for o número de íons Fe^{3+} desemparelhados no sítio octaédrico. Isto pode ser explicado pelo fato de que os íons Fe^{3+} do sítio octaédrico dão origem a um sexteto com campo interno ligeiramente maior que o dos íons Fe^{3+} do sítio tetraédrico, daí o alargamento das linhas [ZAPLETAL, 1977].

Os parâmetros da hematita são bastante semelhantes nas amostras que contêm esse sítio. Parece haver, no entanto, uma relação entre a quantidade de hematita presente na amostra e as vacâncias ou impurezas no sítio octaédrico. As duas amostras mais ricas em hematita (1 e 5) são as que apresentam maior razão $\text{Fe(B)}/\text{Fe(A)}$ (v. tabela 3).

A parte magnética da amostra 4 foi analisada também à temperatura de 100 K. Foram feitos dois ajustes para o espectro obtido nesta temperatura. No primeiro, supondo que a esta temperatura

já foi interrompido o salto eletrônico entre os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} do sítio octaédrico, foram propostos dois sítios magnéticos. Um sítio correspondendo ao Fe^{3+} nos sítios tetraédrico e octaédrico e o outro correspondendo ao Fe^{2+} no sítio octaédrico. O ajuste, no entanto, não é satisfatório (v. Fig. 24). As linhas são extremamente largas ($\Gamma = 1,40$ mm/s para o Fe^{2+} e $\Gamma = 0,70$ mm/s para o Fe^{3+} , ver tabela 4) e há obviamente espaços a serem preenchidos. Esse ajuste foi feito fixando-se os valores de desdobramento quadrupolar, campo interno e deslocamento isomérico, para o Fe^{2+} , tomando-se como referência os valores colhidos na literatura, mostrados na tabela 7 [EVANS e HAFNER, 1969]. Os parâmetros de Fe^{3+} foram obtidos pelo computador e mostram boa concordância com a literatura (v. tabelas 4 e 7). A comparação desse espectro com o espectro obtido à temperatura ambiente sugere a permanência do sítio ($\text{Fe}^{2+,3+}$) correspondendo a uma fração de pares que ainda não teriam sofrido a transição de Verwey. Foi conseguido um ajuste bastante satisfatório, com três sítios que reforça essa interpretação (v. Fig. 25), embora as linhas sejam ainda bastante largas [$\Gamma = 0,63$ mm/s para o Fe^{3+} e $\Gamma = 1,09$ mm/s para o Fe^{2+}]. O ajuste foi feito também com valores fixos para os parâmetros do sítio (Fe^{2+}) e do sítio ($\text{Fe}^{2+,3+}$).

A razão de áreas $S_{\text{Fe}^{3+}}/S_{\text{total}}$ aumenta de 0,65 à temperatura ambiente para 0,72 à temperatura de 100 K. Esse aumento na área do sítio de Fe^{3+} é devido a contribuição de íons Fe^{3+} do sítio octaédrico que já sofreram a transição de Verwey. O acréscimo

na área relativa deste sítio deve ser portanto igual à área relativa do sítio de Fe^{2+} . A razão $S_{\text{Fe}^{2+}}/S_{\text{total}}$ obtida é 0,11 compatível com o valor esperado.

A interpretação acima supõe que a transição de Verwey, para amostras não estequiométricas, não ocorre simultaneamente em toda a rede cristalina, e portanto o processo ocorre não em uma temperatura bem definida mas ao longo de uma faixa larga de temperatura. A transição total só é verificada em temperaturas bem menores que 120 K.

A magnetita não estequiométrica foi estudada por Evans e Hafner [EVANS e HAFNER, 1967] onde é sugerida a extensão da transição de Verwey para temperaturas entre 77 K e 4 K. Foi observado que os espectros da magnetita estequiométrica e não estequiométrica são idênticos a 4 K mas diferem a 77 K. Um outro estudo da transição de Verwey [ASTUKO et al., 1963] sugere, mesmo na magnetita estequiométrica, um mecanismo semelhante, só que numa faixa menor de temperatura, entre 96 K e 125 K.

O ajuste do espectro a 100 K fornece uma linha bastante alargada também para o sítio de Fe^{3+} . Os íons de Fe^{3+} em coordenação octaédrica que passaram a contribuir para esse sítio estão em várias vizinhanças diferentes, devido ao estado de transição da rede e contribuem portanto com campos hiperfinos diferentes, provocando o alargamento das linhas.

Um melhor entendimento do mecanismo da transição de Verwey poderá ser conseguido com medidas à temperatura de hélio líquido e ainda com medidas a diferentes temperaturas varrendo toda a faixa de transição, além da aplicação de campo magnético.

c) Amostra Submetida a Tratamento Térmico

O espectro do material paramagnético da amostra 4 queimada a 200°C já apresenta diferenças em relação à amostra natural. 50% do Fe^{2+} contido na amostra já foi oxidado. A participação do sítio original de Fe^{3+} diminui em cerca de 15% e surge um novo sítio de Fe^{3+} com desdobramento quadrupolar bastante grande sugerindo um sítio bastante assimétrico.

Na amostra queimada a 400°C todo o Fe^{2+} já foi oxidado. A participação do sítio original da serpentina diminui para menos da metade do valor na amostra natural, aumentando a contribuição do outro sítio de Fe^{3+} . Aparece um novo sítio com participação muito pequena e parâmetros bastante irregulares: o valor do deslocamento isomérico ($\delta = 0,09$ mm/s) é muito pequeno para um valor de desdobramento quadrupolar $\Delta E_Q = 1,54$ mm/s. (v. tabela 5).

Na amostra queimada a 600°C e 800°C há pequenas variações na contribuição de cada sítio e é observado um aumento no valor do desdobramento quadrupolar dos sítios de Fe^{3+} .

O aumento da assimetria da rede indicado pelo aumento no valor do

desdobramento do Fe^{3+} pode ser explicado pela desidratação sofrida pelo mineral e conseqüente desorganização da simetria da rede. As curvas de análise térmica diferencial para a serpentina mostram um pico endotérmico em torno de 700°C a 800°C correspondente a expulsão de água "estrutural", e em algumas serpentinas um pico alargado e pouco intenso é observado a baixas temperaturas, correspondente à expulsão de água da superfície do mineral.

|DEER, et al. , 1971|.

O espectro da amostra queimada a 1000°C apresenta dois sítios magnéticos e dois sítios paramagnéticos. A parte magnética representa cerca de 80% do ferro contido na amostra e os parâmetros indicam que os sítios magnéticos correspondem à hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) e maguemita ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) (v. tabela 5).

A evolução do espectro das amostras submetidas a tratamento térmico é bastante complexa. A técnica Mössbauer, usada isoladamente, não é suficiente para a identificação precisa dos sítios.

VI - CONCLUSÕES

As amostras naturais de serpentinito, após pulverização, foram separadas, por meio de um imã, em uma parte magnética (< 10% do peso total da amostra) e uma parte paramagnética.

a) Parte Paramagnética

O espectro paramagnético foi caracterizado, por comparação com dados extraídos da literatura, como sendo o da serpentina $[(Mg, Fe)_6 Si_4 O_{10} (OH)_8]$, o estado de oxidação foi verificado como sendo Fe^{2+} e Fe^{3+} .

A proposta de ajuste supondo-se a existência de somente um sítio correspondente a cada estado de oxidação gera parâmetros compatíveis com os dados encontrados na literatura. Pequenas falhas no ajuste, mais pronunciadas nas amostras de n^{os} 3, 4 e 5, sugeriram a existência de mais sítios. Os ajustes comportaram a existência de dois sítios de Fe^{2+} e um sítio de Fe^{3+} para as amostras de n^{os} 2, 3 e 4, melhorando bastante o ajuste. No entanto, apesar dos parâmetros (δ , ΔE_Q) serem também compatíveis com os da literatura, as larguras de linha obtidas nos sítios de Fe^{2+} são fisicamente inaceitáveis.

b) Parte Magnética

O espectro magnético foi interpretado como sendo hematita

($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) e magnetita (Fe_3O_4). A participação da hematita é bastante pequena (16% é a maior contribuição, na amostra 5).

A magnetita associada a todas as amostras estudadas apresenta uma característica interessante. Na magnetita estequiométrica a razão das áreas dos sítios magnéticos A (de maior campo) e B (menor campo) é dada por $\text{Fe}(B)/\text{Fe}(A) = 2$. Nas amostras estudadas no presente trabalho há uma inversão na população desses sítios, sendo a área do sítio A sempre maior que a área do sítio B. Esta inversão é explicada em termos da ocorrência de impurezas ou vacâncias no sítio de Fe^{2+} , vindo o Fe^{3+} desemparelhado do sítio octaédrico a contribuir com uma linha próxima à do Fe^{3+} do sítio tetraédrico causando a inversão na intensidade das linhas.

Uma medida feita a 100 K mostrou que a esta temperatura ainda não ocorreu a transição de Verwey para toda a amostra. O espectro foi ajustado com três sítios magnéticos: Fe^{3+} nos sítios octaédrico e tetraédrico, Fe^{2+} no sítio octaédrico e uma pequena fração remanescente de pares $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ do sítio octaédrico. A razão entre as áreas é consistente com este modelo.

c) Amostra Submetida a Tratamento Térmico

A parte paramagnética de uma das amostras, amostra 4, foi submetida a tratamento térmico em atmosfera oxidante, sendo o espectro medido à temperatura ambiente. Tendo em vista a complexidade

da evolução dos espectros tornam-se necessários maiores estudos para uma caracterização dos sítios produzidos pela calcinação. A utilização de técnicas tais como Raios X e Termogravimetria facilitaria enormemente esta tarefa. No entanto, foi possível observar que a partir de 400°C não há mais o ferro no estado de oxidação Fe^{2+} e que a 1000°C há o surgimento de dois sítios magnéticos identificados como sendo a maguemita ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) e a hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$).

REFERÊNCIAS

- ASTUKO, I. , ÔNO, K. and ISHIKAWA, Y.J., Phys. Soc. Japan., 18, 1465 (1963).
- BANCROFT, G.M., MADDOCK. A.G. and BURNS, R.G., Geochim. Cosmochim. Acta., 31, 2219 (1967 a).
- BANCROFT, G.M., BURNS, R.G. and STONE, A.J., Geochim. Cosmochim. Acta., 32, 547 (1967 b).
- BANERJEE, S.K., O' REILLY, W. and JOHNSON, C.E., J. Appl. Phys., 38, 1289 (1967).
- BAUMINGER, R., COHEN, S.G., OFER, S. and SEGAL, E., Phys. Rev., 122, 1447 (1961).
- COHEN, R.L., "Elements of Mössbauer Spectroscopy" in Applications of Mössbauer Spectroscopy, ed. por R.L. Cohen (Academic Press, Nova York, 1976).
- COLLINS, R.L. and TRAVIS, J.C., "The Electric Field Gradient Tensor" in Mössbauer Effect Methodology, ed por I.J. Gruverman (Plenum Press, Nova York, 1967).
- DANA, J.D. — HURLBUT, C.S. Manual de Mineralogia traduzido por Rui Ribeiro Franco (Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.).
- DANON, J., Lectures on the Mössbauer Effect (Gordon and Breach, Science Publishers, Nova York, 1968).
- DANIELS. J.M. and ROSENCWAIG, A., J. Phys. Chem. Solids, 30, 1561 (1969).
- DEER, E.A., HOWIE, R.A. and ZUSSMAN, J., An Introduction to the Rock-Forming Minerals (Longman Group Limited, Londres, 1971).

- EVANS, B.J. and HAFNER, S.S., J. Appl. Phys., 40, 1411 (1969).
- GOLDANSKII, V.I. and MAKAROV, E.F., "Fundamentals of Gamma-Ressonance Spectroscopy" in Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy, ed. por V.I. Goldanskii and R.H. Herber (Academic Press, Nova York, 1968).
- GREENWOOD, N.N. and GIBB T.C., Mössbauer Spectroscopy (Chapman and Hall Ltd. London, 1971).
- MASON, B., Meteorites (John Wiley & Sons, Inc, 1962).
- MASON, B. and BERRY, L.G., Elements of Mineralogy (W.H. Freeman and Company, San Francisco, 1968).
- ROY-POULSEN, H., LARSEN, L., ROY-POULSEN, N.O., VISTISEN, L. and KNUDSEN, J.M., "Meteorites, Mössbauer Spectroscopy and the Origin of Water and Reduced Carbon on the Earth" aceito para publicação em "Physica Scripta", março 1981.
- ROZENSON, I., BAUMINGER, E.R. and HELLER-KALLAI, L. Am. Mineral. 64, 893 (1979).
- VEBLEN, D.R., BUSECK, P.R., Sci., 206, 1398 (1979).
- VERWEY, J.W. , Nature 114, 327 (1939)
- VISSCHER, W.M., (1960) Ann Phys. 9, 194.
- WERTHEIM, GUNTHER K., Mössbauer Effect: Principles and Applications (Academic Press, Nova York, 1964).
- WHITTAKER, E.J.W. and WICKS, F.J., Am. Mineral. 55, 1025 (1970).
- ZAPLETAL, K., "Mössbauer Spectra of Magnetites from Serpentinities", in Proceedings of the International Conference on Mössbauer Spectroscopy, Vol.1, Bucharest, 1977.