

ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER EM COLUMBITA/TANTALITA

José Carlos Parente de Oliveira

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

FORTALEZA, junho de 1982.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas

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

O47e Oliveira, José Carlos Parente de.
Espectroscopia Mossbauer em columbita/tantalita / José Carlos Parente de Oliveira
Oliveira. – 1982.
81 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa
de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 1990.

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

1. Mossbauer, Espectroscopia de. 2. Hélio líquido. I. Título.

CDD 530

"ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER EM COLUMBITA / TANTALITA"

José Carlos Parente de Oliveira

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 Araujo (UFC)
Orientador

Jacques A. Danon (CBPF)

Jose Evangelista de Carvalho Moreira (UFC)

Aprovada em, 23 de Julho de 1982.

Agradecimentos:

Ao Prof. Flávio, pela orientação

Aos professores

Julio

Evangelista

Lindberg

Orville

Ao Prof. Joaquim Haroldo Ponte

Aos professores J. Irineu Kuranth e Richard B. Frankel, pelas medidas a hélio líquido e obtenção de espectros de raios-X.

Ao prof. João da Cruz, pelo trabalho de análise química

Ao prof. Torquato, pelas amostras 05 e 06.

Aos colegas de Laboratório Tereza, Heliomar e Celita pelas discussões e sugestões.

Ao Barreto, Antonio Barros e Lauro pelos trabalhos no liquefator de nitrogênio, na oficina e na coleta das amostras.

À Vera pelos trabalhos de Biblioteca.

À Beth e ao Carlos pela datilografia e ilustrações.

Aos meus pais, irmãos e amigos pelo apoio recebido.

À Mila, pela compreensão e estímulo.

Esta Tese foi financiada, em parte, pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq e pela Financiadora de Estudos e Projetos, FINEP.

RESUMO

Neste trabalho, a Espectroscopia Mössbauer foi aplicada para estudar os sítios de Fe em amostras naturais da solução sólida Columbita/Tantalita $(\text{Fe, Mn})(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_6$.

Nas várias amostras três sítios de Fe^{2+} foram observados. O sítio A ($\delta = 1,14$ mm/s e $\Delta = 1,65$ mm/s) foi interpretado como sendo a Columbita (FeNb_2O_6) e o sítio B ($\delta = 1,11$ mm/s e $\Delta = 3,03$ mm/s) como a Tantalita (FeTa_2O_6). Cassiterita e Turmalina Verde são propostas para o terceiro sítio ($\delta = 1,10$ mm/s e $\Delta = 2,30$ mm/s).

Um estudo da dependência com a temperatura de δ e Δ (110 e 180K) foi feito. Algumas medidas na temperatura de hélio líquido também foram feitas.

Não foi observado em nenhuma das amostras, a ocorrência simultânea de Columbita e Tantalita.

Um diagrama de densidades para a solução sólida sugere que, em algumas amostras, o Ta liga-se preferencialmente ao Mn.

ABSTRACT

Mössbauer Spectroscopy has been applied to study the iron sites of natural samples of the solid solution Columbite/Tantalite, $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_6$.

In the various samples three sites of Fe^{2+} have been observed. The site A ($\delta = 1,14$ mm/s and $\Delta = 1,65$ mm/s) has been identified as Columbite (FeNb_2O_6) and the site C ($\delta = 1,11$ mm/s and $\Delta = 3,03$ mm/s) as Tantalite (FeTa_2O_6). Cassiterite or Green Tourmaline are proposed for the third site ($\delta = 1,10$ mm/s and $\Delta = 3,03$ mm/s).

A study of the temperature dependence of the isomer shift and quadrupole splitting (110 and 180K) has been made. Some measurements at liquid helium temperature have also been made.

It has not been observed in any sample the simultaneous occurrence of Columbite and Tantalite.

A density diagram for this solid solution suggests that in some samples the Ta is preferably bound to Mn.

SUMÁRIO

Agradecimentos	iv	
Resumo	v	
Abstract	vi	
CAPÍTULO I	INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II	REVISÃO DO EFEITO MÖSSBAUER	
II.1.	Fluorescência de Ressonância Nuclear	3
II.2.	Observação do Efeito Mössbauer	7
II.2.1.	Emissão e Absorção de raios gamas por núcleos em redes cristalinas	7
II.2.2.	Fator f	9
II.2.3.	Espectro Mössbauer	11
II.3.	Interações Hiperfinas	13
II.3.1.	Deslocamento Isomérico (δ)	13
II.3.2.	Desdobramento Quadrupolar (Δ)	16
II.3.3.	Interação Magnética	22
II.3.4.	Interação Magnética e Quadrupolar Combi- nadas	25
CAPÍTULO III	EQUIPAMENTO MÖSSBAUER E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	
III.1.	Equipamento Utilizado	28
III.2.	Ajuste dos Espectros Mössbauer	30
III.3.	Procedência e Preparação das Amostras	32
III.4.	Medidas de Densidade	35
CAPÍTULO IV	PROPRIEDADES DOS MINERAIS COLUMBITA E TANTALITA	

IV.1. Considerações Gerais	36
IV.2. Estrutura Cristalina	39
IV.2.1. Columbita (FeNb_2O_6)	39
IV.2.2. Tantalita (FeTa_2O_6)	39
CAPÍTULO V - RESULTADOS OBTIDOS	
V.1. Medidas a Temperatura Ambiente	41
V.2. Medidas a Baixas Temperaturas	42
V.3. Medidas de Densidade	68
CAPÍTULO VI DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	
VI.1. Amostras do Primeiro Grupo	69
VI.2. Amostras do Segundo Grupo	71
VI.3. Sítio B	73
VI.4. Teores de Nb_2O_5 e Ta_2O_5	77
VI.5. Conclusões	79
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A Espectroscopia Mössbauer caracteriza-se como uma técnica de análise de materiais, não destrutiva, cujo potencial de aplicação estende-se por inúmeras áreas da Ciência. Em particular, o grande poder da técnica tem sido aplicado na caracterização de compostos de ocorrência natural no planeta.

Nesta área a possibilidade de aplicação extensiva da Espectroscopia Mössbauer resulta de dois fatores: do fato do elemento ferro ser um dos mais abundantes na superfície terrestre (constituindo cerca de 5%, em peso, desta superfície) e do seu isótopo ^{57}Fe (cerca de 2,17% do ferro natural) ser um dos mais convenientes para se estudar do ponto de vista da Espectroscopia Mössbauer.

No esquema de decaimento do ^{57}Fe excitado ($^{57}\text{Co} \rightarrow ^{57}\text{Fe}$), a combinação da energia do gama de 14,4 keV e do tempo de vida do estado permite que o efeito seja facilmente observável, à temperatura ambiente, com pequenas velocidades da fonte varrendo toda a região de ressonância.

O interesse do presente trabalho deteve-se na caracterização, por meio da Espectroscopia Mössbauer, do ferro presente na solução sólida de Columbita/Tantalita, em depósitos minerais.

Vale salientar que a mineração da solução Columbita/Tantalita, é de extrema importância econômica, pois trata-se da principal fonte de obtenção dos elementos Nióbio e Tântalo.

CAPÍTULO II

REVISÃO DO EFEITO MÖSSBAUER

II.1. FLUORESCÊNCIA DE RESSONÂNCIA NUCLEAR

Nesta seção trataremos das condições de ressonância de raios gama para núcleos fixos e livres.

Um núcleo fixo decaindo de um estado excitado de energia E_e para o estado fundamental de energia E_f , emite um raio gama cuja energia é igual a $E_\gamma = E_e - E_f$. Um núcleo idêntico que se encontre inicialmente no estado fundamental passará, ao absorver este gama, para o estado excitado. Decorrido um certo tempo, após a absorção, o núcleo poderá decair para o estado fundamental pela transferência direta da energia E às camadas eletrônicas que o envolvem ou pela emissão de um raio gama. Ao segundo processo chamamos fluorescência de ressonância nuclear.

A energia dos estados nucleares, exceto a do fundamental, não são bem definidas. Elas são caracterizadas por uma incerteza, Γ , relacionada com o tempo de vida do estado, τ , pelo princípio de incerteza de Heisenberg

$$\Gamma\tau \geq \hbar \quad (\text{II.1})$$

Γ é a largura natural de linha (veja fig. II.1) e \hbar a constante

de Planck divididas por 2π

Para um grande numero de núcleos idênticos, fixos e excitados, o espectro de emissão, e também o de absorção, é representado esquematicamente pela figura II.1, sendo a probabilidade de emissão (e absorção) com energia E_γ uma curva Lorentziana dada por |GOLDANSKII, MAKAROV - 1968|

$$W(E) = \frac{1}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2/4} \quad (\text{II.2})$$

onde E_0 é o valor médio da energia de transição $E_\gamma = E_e - E_f$.

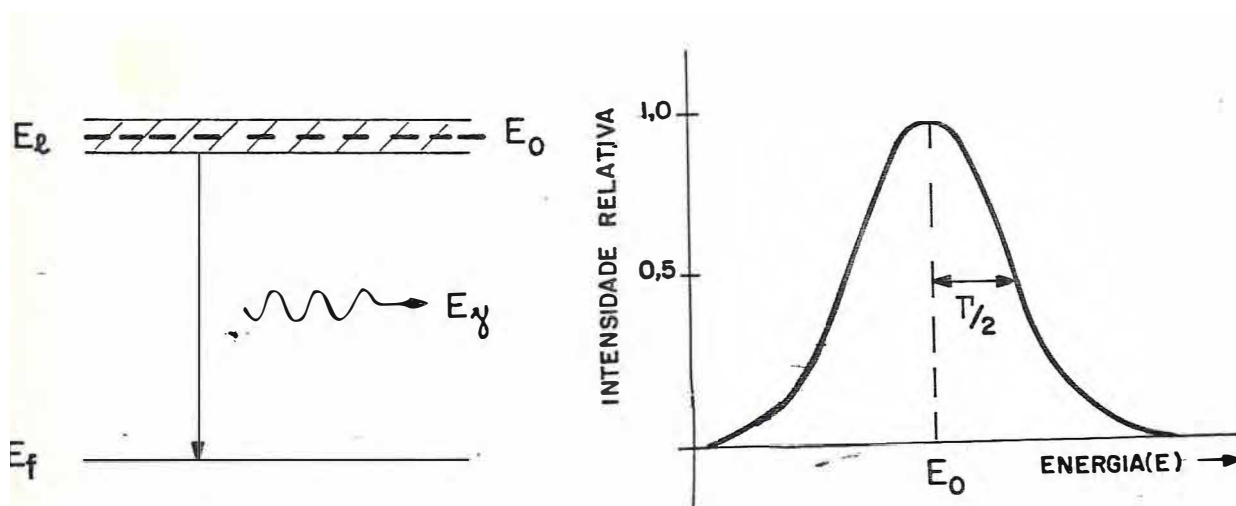


Figura II.1. (a) Núcleo decaindo do estado excitado, de energia média E_0 , para o fundamental. (b) Distribuição de energia do estado excitado. Para $E = E_0 \pm \Gamma/2$ temos $I(E) = 1/2 I(E_0)$.

Um núcleo livre e em repouso ao emitir um gama recua para conservar o momento linear. Pelas Leis de Conservação da Energia e Momento Linear temos que $E_0 = E_\gamma + E_R$ e $p_N = p_\gamma$, portanto, a energia de recuo é dada por |GOLDANSKII, MAKAROV - 1968|

$$= E_\gamma^2 / mc^2 \quad (\text{II.3})$$

onde E_γ é a energia do gama emitido, m a massa do núcleo, c a velocidade da luz e p_N e p_γ são os momentos lineares do núcleo e do gama, respectivamente.

Um núcleo idêntico e no estado fundamental ao absorver a radiação também recuará. Para haver fluorescência de ressonância nuclear o gama absorvido deverá ter energia $E_0 + E_R$. Os centros das curvas de emissão e absorção ficam separados de $2E_R$ como mostrado na figura II.2. Nesta figura a fluorescência de ressonância nuclear é representada pela área hachurada superposição das curvas de emissão e absorção. Esta superposição depende da relação entre E_R e Γ . Se $E_R \gg \Gamma$ não ocorre superposição. Por outro lado ocorre a fluorescência de ressonância nuclear se $\Gamma \gg 2E_R$.

Para sistemas atômicos a absorção ressonante é facilmente observável. Os valores típicos de Γ e E_R , em transições atômicas, são 10^{-10} eV, respectivamente. O mesmo não ocorre para transições nucleares onde temos uma energia de recuo grande comparada com a largura de linha. Na transição nuclear de 14,4 keV do núcleo

de ^{57}Fe a energia de recuo é de $11,6 \times 10^{-3} \text{ eV}$. Este estado, cuja vida média é $1,40 \times 10^{-7} \text{ s}$, tem largura de linha igual a $0,65 \times 10^{-9} \text{ eV}$.

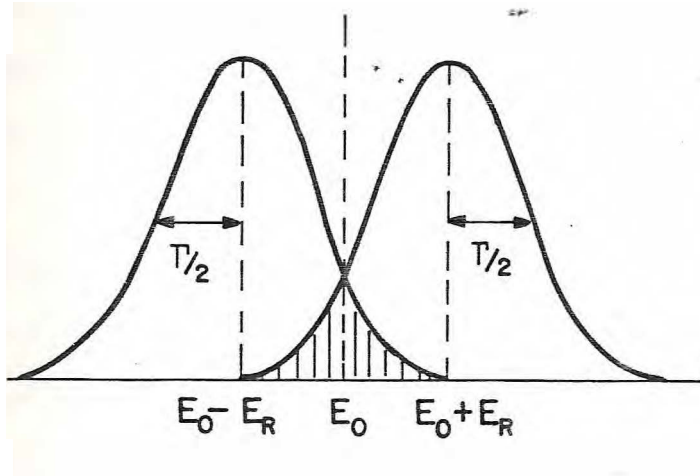


Figura II.2. Efeito do recuo nas linhas de emissão e absorção. A área sombreada corresponde a fração de absorção ressonante.

A fluorescência de ressonância nuclear poderá ser restabelecida imprimindo-se à fonte radioativa, relativamente ao absorvedor, uma dada velocidade na direção de emissão do gama, compensando assim a energia perdida com o recuo. Necessitamos de velocidades da ordem de 10^5 mm/s (valor típico). Para o ^{57}Fe , em que $E_R = 11,6 \times 10^{-3} \text{ eV}$, a velocidade necessária seria de $0,84 \times 10^5 \text{ mm/s}$.

O movimento dos núcleos devido a agitação térmica provoca um alargamento nas linhas de emissão e absorção. Um sistema gasoso cuja distribuição estatística de velocidade é Maxwelliana tem largura de linha de emissão (e absorção) dada por [GOLDANSKII, MARAROV - 1968].

$$D_i = 2(E_R kT_i)^{1/2} \quad (\text{II.4})$$

onde k é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta e o índice refere-se a fonte ou absorvedor. As linhas de emissão e absorção continuam centradas em $E_0 - E_R$ e $E_0 + E_R$, respectivamente.

Esse alargamento (alargamento Doppler) cresce com aumento da temperatura na fonte e absorvedor, assegurando a ressonância atômica e as vezes a fluorescência de ressonância nuclear. Embora a região de superposição das linhas de emissão e absorção o efeito de absorção ressonante, para as transições nucleares, é de difícil observação.

II.2. OBSERVAÇÃO DO EFEITO MÖSSBAUER

II.2.1. Emissão e absorção de raios gama por núcleos em redes cristalinas

Quando trabalhava em absorção ressonante de raios gama em ^{191}Ir , R.L.Mössbauer observou que o efeito ressonante crescia ao se diminuir a temperatura da amostra, contrariando o resultado esperado (veja equação (II.4)). Mössbauer explicou o fenômeno observado supondo que uma fração dos gamas foram emitidos e absorvidos sem recuo. Para estes núcleos a energia de recuo é desprezível comparada com a largura natural de linha.

Podemos considerar, de maneira simples, que a energia de transição entre dois estados nucleares é repartida entre: (a) a energia do raio gama E_γ e (b) a energia de recuo do núcleo.

Uma rede cristalina pode ser considerada como um conjunto de osciladores cujas frequências são quantizadas, não sendo, portanto, permitido vibrar com frequência arbitrária. A rede muda de estado de vibração ao ganhar ou perder determinada quantidade de energia, através da absorção ou emissão de fonons, respectivamente.

Um átomo numa rede cristalina recuara, quando sua energia de recuo, ao emitir ou absorver um gama, sendo menor que a de ligação química, for suficiente para mudar o estado de vibração da rede através da excitação de fonons.

Quando a energia de recuo do átomo não é suficiente para mudar o estado de vibração da rede, todo o sistema (átomo + rede) recua coletivamente, sendo, portanto, desprezível a energia de recuo. Assim, teremos uma emissão ou absorção de gama livre de recuo, cuja análise é idêntica aquela feita para núcleos fixos (seção II.1).

A seguir calcularemos a probabilidade de ocorrer transições livres de recuo.

II.2.2. Fator f

Mössbauer utilizou a teoria de emissão e absorção livre de recuo, desenvolvida por Lamb em 1939, na absorção ressonante de raios gama em cristais, para explicar a probabilidade de ocorrer transições nucleares sem recuo.

A probabilidade de ocorrer transições nucleares sem recuo é conhecida como fator f ou fator de Lamb-Mössbauer.

A expressão geral para o fator f, é dada por |GREENWOOD, GIBB - 1971|

$$f = \exp\left[-\frac{4\pi^2 \langle x^2 \rangle}{\lambda^2}\right] \quad (\text{II.5})$$

Onde $\langle x^2 \rangle$ é a amplitude quadrática média de vibração do núcleo em torno de sua posição de equilíbrio e λ é o comprimento de onda do gama.

Para calcular a fração de emissões (e absorções) de gamas sem recuo, o fator f, considerando os modelos de Einstein e de Debye para sólidos.

MODELO DE EINSTEIN. Neste modelo o sólido é descrito como um conjunto de osciladores harmônicos lineares de frequência ω_E . É necessária a mesma energia para a transição entre dois de seus níveis vizinhos.

a equação para o fator f , neste modelo, é escrita como

$$f = \exp \left[- \frac{E^2}{2Mc^2 k \theta_E} \right] \quad (\text{II.6})$$

e M é a massa do sólido, c a velocidade da luz, k a constante de Boltzmann e θ_E é uma temperatura característica da rede cristalina e dada por $k\theta_E = \hbar W_E$.

DE LO DE DEBYE. Debye não utiliza a idéia de mesma frequência para todos os estados de energia da rede. No seu modelo o sólido é descrito como um conjunto de osciladores cuja frequência varia continuamente desde 0 até um valor máximo W_{\max} . Este valor é dado pela equação $k\theta_D = \hbar W_{\max}$, onde θ_D é a temperatura de Debye característica do sólido e está relacionada com a energia de ligação do átomo a rede cristalina.

Para baixas temperaturas a expressão de f , neste modelo, é dada por |GREENWOOD, GIBB - 1971|

$$f = \exp \left[- \frac{E^2}{2Mc^2 k \theta_D} \left(\frac{3}{2} + \left(\frac{\pi T}{\theta_D} \right)^2 \right) \right] \quad (T \ll \theta_D) \quad (\text{II.7})$$

Das equações (II.6) e (II.7) o fator f :

i) diminui para transições cujas energias são altas. Para núcleos de massa 100 em uma rede cristalina cuja temperatura

de Debye é $\theta_D = 400 \text{ K}$, a fração f é dada por |WERTHEIM -
- 1964|

$$f = \exp \left(- \frac{E_\gamma (\text{keV})}{64} \right)^2 \quad (T \ll \theta_D).$$

Da equação acima temos que f diminui rapidamente para transições cujas energias são maiores que 64 keV.

ii) cresce com a diminuição da temperatura absoluta.

iii) é tanto maior quanto maior for a temperatura de Debye característica do sólido.

II.2.3. Espectro Mössbauer

A figura II.3 mostra os quatro componentes básicos necessários a obtenção de um espectro Mössbauer: fonte radioativa, absorvedor, dispositivo para controlar a velocidade da fonte e detetor.

Uma experiência Mössbauer medimos o número de gamas detetados como função da velocidade da fonte relativa ao absorvedor (Figura II.3.(b)): para uma fonte movendo-se com velocidade v o gama emitido, na direção do movimento, tem energia $E_\gamma(1 + v/c)$, deslocando o centro da linha de emissão de $E_\gamma v/c$.

Desde que as curvas de emissão e absorção se superpoem comple-

te para núcleos emissores e absorvedores idênticos e de mesma vizinhança, a energia $E_\gamma v/c$ restaura a absorção ressonante para núcleos idênticos com vizinhanças diferentes.

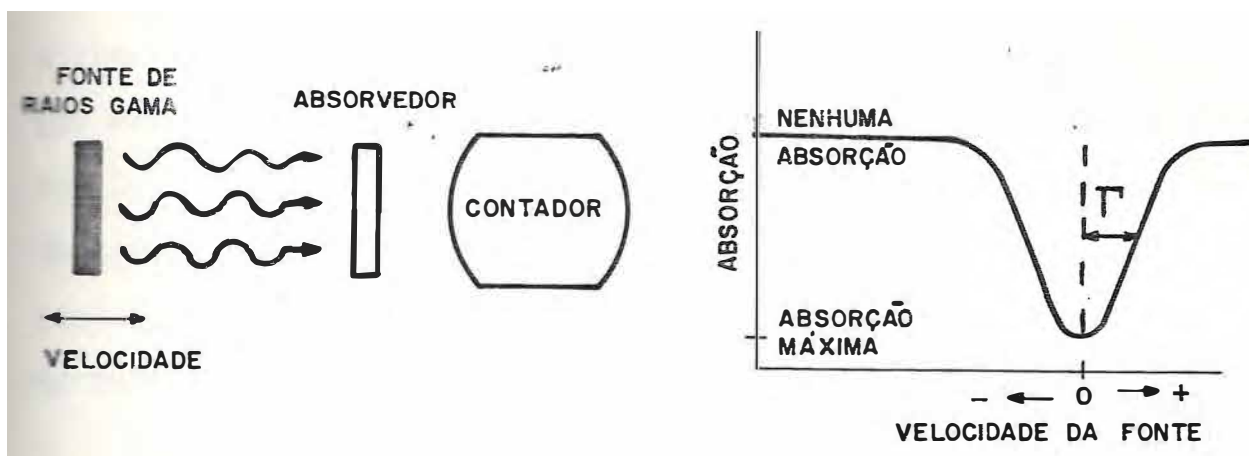


Figura II.3. (a) Arranjo básico para obtenção de um espectro Mössbauer na geometria de transmissão. (b) Espectro de transmissão resultante.

A reemissão do gama absorvido pode ocorrer em qualquer direção diminuindo a taxa de contagem no detetor. Quando isso ocorre o espectro apresenta uma linha de absorção como visto na figura II.3 (b).

A velocidade fornecida à fonte, ao contrário daquela necessária para compensar o recuo (seção II.1), é, em geral, de alguns cm/s. Esta velocidade é suficiente para varrer toda a região de ressonância, isto é, deslocar a curva de emissão sobre a de absorção, ambas de largura Γ , resultando um espectro de transmissão que é uma Lorentziana de largura 2Γ (figura II.3 (b)).

INTERAÇÕES HIPERFINAS

II.3.1. Deslocamento Isomérico (δ)

A interação eletrostática entre a carga nuclear e os elétrons que envolvem o núcleo e possuem uma probabilidade finita de penetrá-lo, alterando as energias nos níveis nucleares, causa um deslocamento na posição das linhas ressonantes observadas no espectro Mössbauer. Essa interação é conhecida como Deslocamento Isomérico, δ .

Para entender o fenômeno vamos considerar o núcleo como sendo uma esfera de raio R , carregado uniformemente, penetrado por uma densidade de carga eletrônica ρ , esfericamente simétrica. A diferença de energia eletrostática entre esse núcleo e um outro com a mesma carga e pontual é dada por [WERTHEIM, 1964]:

$$\Delta E = \frac{Ze}{5} \rho R^2 = \frac{2\pi}{5} Ze^2 |\psi(0)|^2 R^2 \quad (\text{II.8})$$

onde $\rho = -e |\psi(0)|^2$ e $|\psi(0)|^2$ é a densidade de probabilidade dos elétrons no interior do núcleo e Ze é a carga nuclear.

A equação acima relaciona a variação de energia com o raio nuclear. As observações não são feitas ao nível dos estados nucleares individualmente e sim na energia dos gamas emitidos (absorvidos), portanto, devemos calcular a diferença de energia eletros-

teórica de núcleos em estados nucleares diferentes.

Diferença de energia numa transição nuclear entre os estados excitado e fundamental, que, nesse modelo nuclear, diferem por seus raios nucleares e dada por [WERTHEIM, 1964]:

$$\Delta E_e - \Delta E_f = \frac{2\pi}{5} Ze^2 |\psi(0)|^2 (R_e^2 - R_f^2) \quad (\text{II.9})$$

onde R_e e R_f são os raios nucleares dos estados excitado e fundamental, respectivamente.

A diferença de energia dada pela equação (II.9) é muito pequena comparada com a precisão dos instrumentos que medem valores absolutos de energia. Na transição do primeiro estado excitado para o estado fundamental, do ^{57}Fe , a energia é conhecida como sendo de $1,44 \times 10^4$ eV com incerteza de ± 10 eV, porém com a utilização do efeito Mössbauer podemos medir diferenças de energia da ordem de 10^{-10} eV.

No experimento Mössbauer nós comparamos a diferença entre a energia de transição nuclear na fonte com aquela no absorvedor, como mostrado esquematicamente na figura II.4. O deslocamento isomérico, δ , é justamente esta diferença, dada por [WERTHEIM, 1964]:

$$\delta = E_A - E_E = \frac{2\pi}{5} Ze^2 (R_e^2 - R_f^2) (|\psi(0)|_A^2 - |\psi(0)|_E^2) \quad (\text{II.10})$$

s índices A e E referem-se a núcleos absorvedores e emissores, respectivamente.

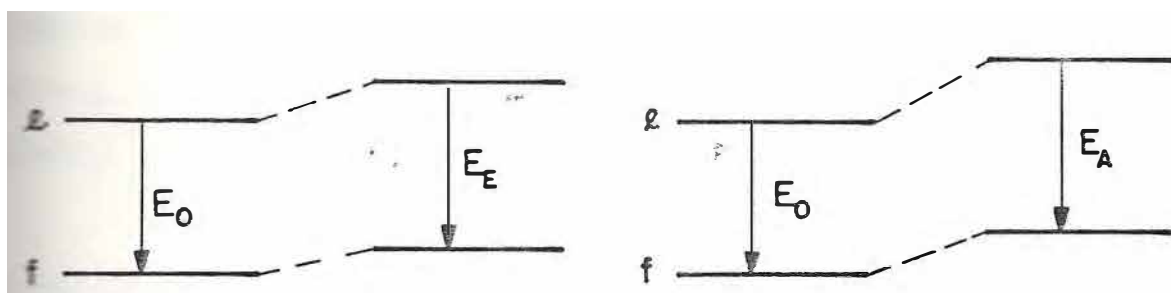


Figura II.4. Diagramas mostrando os níveis de energia no emissor e no absorvedor. E_0 é a energia do gama na ausência de interação com a vizinhança. E_E (E_A) é a energia do gama quando o núcleo emissor (absorvedor) interage com a vizinhança.

Num espectro Mössbauer o deslocamento isomérico é a distância mínimo da curva de absorção ao ponto de velocidade zero (figura II.5).

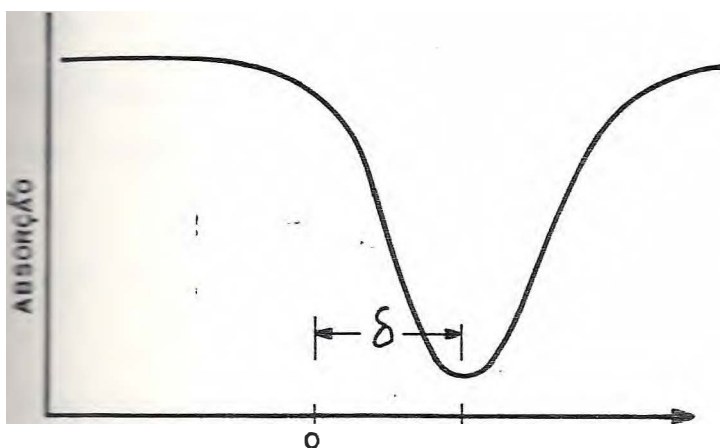


Figura II.5. Medida do deslocamento isomérico, δ , num espectro Mössbauer.

O valor do deslocamento isomérico é medido em relação a uma sub-
stância padrão. Se fonte e absorvedor tem vizinhanças exatamente
idênticas o valor de δ é zero. Caso isso não ocorra deveremos
imprimir à fonte uma velocidade v , relativa ao absorvedor, a fim
de compensar a diferença na energia de transição, devido o deslo-
camento isomérico, para restaurar a ressonância.

O deslocamento isomérico depende, principalmente, da densidade
de elétrons s na região do núcleo. A densidade eletrônica de elé-
trons p ou d podem blindar a densidade de elétrons s , principal-
mente das camadas externas, modificando o valor de δ .

Para o ^{57}Fe , onde o raio nuclear do estado fundamental é maior
que o raio nuclear do estado excitado, deveremos ter um maior
valor de δ para aquela configuração do absorvedor onde e menor
a densidade de elétrons s no núcleo. Experimentalmente é encon-
trado que o deslocamento isomérico para compostos iônicos de
 $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$ é maior que para os compostos iônicos de $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$. A
configuração do Fe, nestes compostos, diferem apenas por um elé-
tron $3d$. Este elétron d a mais nos compostos de Fe^{2+} aumenta a
blindagem que estes elétrons exercem sobre os elétrons da camada
 s , fazendo com que a densidade eletrônica no núcleo decresça.

11.3.2. Desdobramento Quadrupolar, Δ .

O desdobramento dos níveis de energia nucleares, resultante da
interação eletrostática entre o momento de quadrupolo elétrico,

é o gradiente de campo elétrico, ∇E , no núcleo, devido as cargas que o cercam é chamado Desdobramento Quadrupolar, Δ .

O núcleo, em geral, não pode ser considerado como uma distribuição de cargas esfericamente simétrica. A expansão da carga nuclear em multipolos contém um termo quadrupolar. O momento de quadrupolos dá a medida do afastamento da simetria esférica do núcleo. Um núcleo esfericamente simétrico tem momento de quadrupolo nulo. Se o valor de Q for positivo indica que o núcleo tem o formato alongado em torno de seu eixo de simetria e se este valor for negativo o núcleo tem o formato achatado em torno do referido

contribuição para o gradiente de campo elétrico no núcleo é devida a elétrons do próprio átomo e a ions da rede próximos ao núcleo. Suas principais fontes são |DANON - 1968|:

cargas externas ao átomo;

elétrons do próprio átomo de camadas não completamente cheias. Esta contribuição é devido, principalmente, a elétrons da camada de valência;

elétrons de camadas internas cheias quando polarizadas por cargas externas ao átomo ou por elétrons desemparelhados do próprio átomo.

O gradiente de campo elétrico é um tensor de terceira ordem e simétrico, dado por |GREENWOOD, GIBB - 1971|

$$\vec{\nabla}\vec{E} = \vec{\nabla}(-\vec{\nabla}U) = [V_{ij}]_{3 \times 3} \quad (\text{II.11})$$

$V_{ij} = \partial^2 V / \partial x_i \partial x_j$ são suas componentes, V é o potencial elétrico e $x_i, x_j = x, y, z$.

Escolhendo-se um sistema de referência onde o gradiente de campo elétrico seja diagonal, isto é, $V_{ij} = 0$ se temos $i \neq j$, poderemos especificar completamente o tensor utilizando apenas as componentes V_{ii} .

Os elétrons s são, principalmente, os que penetram o núcleo e são esfericamente simétricos não provocam um gradiente de campo elétrico na região nuclear. Nessa região a equação de Laplace é satisfeita e o tensor gradiente de campo elétrico tem traço nulo,

$$\sum_{i=1}^3 V_{ii} = 0 \quad (\text{II.12})$$

escolhemos x, y e z de modo que $V_{zz} \geq V_{yy} \geq V_{xx}$ o tensor gradiente de campo elétrico fica completamente especificado por dois parâmetros, usualmente denominados:

$\eta = V_{zz} / V_{zz}$ a máxima componente do gradiente e

$\kappa = (V_{yy} - V_{xx}) / V_{zz}$, o parâmetro de assimetria que varia entre 0 e 1.

A Hamiltoniana de interação entre o gradiente de campo elétrico

o momento de quadrupolo do núcleo é dada por [GREENWOOD, GIBB-
-1971-]

$$= \frac{e^2 q Q}{4I(2I - 1)} [3\hat{I}_z^2 - I(I + 1) + \eta(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2)] \quad (\text{II.13})$$

onde $\hat{I} = (\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z)$ é o operador de spin nuclear e I é o número quântico de spin nuclear.

Quando não temos simetria axial, $V_{xx} = V_{yy} \neq V_{zz}$, os autovalores da equação (II.13) são dados por [GREENWOOD, GIBB - 1971]

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I - 1)} [3I_z^2 - I(I + 1)] \quad (\text{II.14})$$

onde I_z é a projeção do spin nuclear no eixo de simetria z .

Os autovalores dados pela equação (II.14) são duplamente degenerados em I_z ($E_Q(+I_z) = E_Q(-I_z)$).

Núcleos cujo valor de I é zero ou $1/2$ possuem carga esfericamente simétrica, portanto, $Q = 0$. Núcleos com $I > 1/2$ e em presença de um gradiente de campo elétrico tem a degenerescência de seus níveis nucleares quebrada pela metade.

As regras de seleção para as transições nucleares são determinadas pelas leis de conservação do Momentum Angular e da Paridade.

São permitidas transições nucleares em que a variação de I_z seja igual a 0 ou ± 1 .

Na transição 14,4 keV do ^{57}Fe temos duas transições possíveis. O esquema de desdobramento e o espectro de absorção são mostrados na figura II.6.

O estado fundamental tem $I = 1/2$ ($Q = 0$), e não desdobra. O estado excitado, com $I = 3/2$, desdobra-se em dois sub-estados correspondentes a $I_z = \pm 3/2$ e $I_z = \pm 1/2$, cujas energias são, respectivamente,

$$E_Q(\pm 3/2) = \frac{1}{4} e^2 q Q \quad \text{e} \quad E_Q(\pm 1/2) = -\frac{1}{4} e^2 q Q .$$

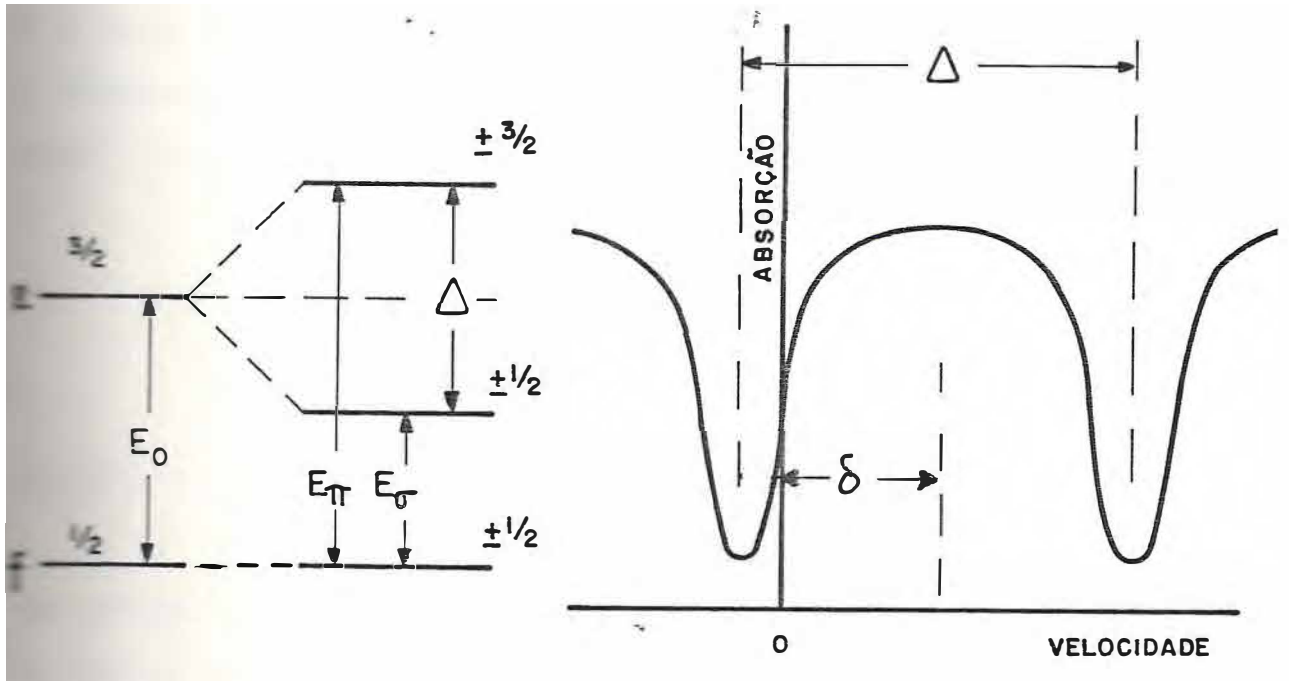
A diferença $E_Q(\pm 3/2) - E_Q(\pm 1/2)$ representada por Δ e igual a

$$\Delta = \frac{1}{2} e^2 q Q \quad (\text{II.15})$$

é chamada Constante de Desdobramento Quadropolar.

Em sólidos policristalinos nos quais o fator f é isotrópico as linhas π e σ são de mesma intensidade. Neste caso não é possível identificar qual é a linha π ou σ e, portanto, não poderemos determinar o sinal de Δ . Se quisermos determinar o sinal de Δ , deveremos aplicar um campo magnético externo a estes absorve-

O campo magnético alarga diferentemente estas linhas, sendo a π aquela que sofre maior alargamento. Se tivermos a linha mais energética o sinal de Δ será positivo [GOLDANSKII, 1968].



II.6. (a) Desdobramento dos níveis nucleares para o ^{57}Fe ($I = 3/2, 1/2$) em que $V_{zz}Q > 0$. A transição ($\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$) é denominada transição π . A transição ($\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$) é a transição σ .

(b) Correspondente espectro Mössbauer. As linhas de absorção são simétricas em relação ao centro do dubleto, que forma o valor de δ .

O gradiente de campo elétrico não tem simetria axial os autovalores, para $I = 3/2$, são dados exatamente por [GREENWOOD, GIBB-

971

$$\frac{e^2 q Q}{4I(2I - 1)} [3I_z^2 - I(I + 1)] (1 + \frac{1}{3} \eta^2)^{1/2} \quad (\text{II.16})$$

separação entre as linhas de absorção no espectro, ou seja, constante de desdobramento quadrupolar dada por |GREENWOOD, 1971|

$$\frac{1}{2} e^2 q Q (1 + \frac{1}{3} \eta^2)^{1/2} \quad (\text{II.17})$$

Interação Magnética

Um núcleo, no estado de energia E e momento de dipolo magnético $\vec{\mu}$, em um campo magnético resultante \vec{H} , tem a hamiltoniana de interação magnética dada por |GOLDANSKII, MAKAROV - 1968|

$$H = - \vec{\mu} \cdot \vec{H} = - g_i \mu_N \vec{I} \cdot \vec{H} \quad (\text{II.18})$$

onde g_i é o fator-g do estado nuclear i, μ_N é o magneton nuclear e \vec{I} é o spin nuclear.

A hamiltoniana acima tem $(2I + 1)$ autovalores de energia dados

$$E_m = -g_i \mu_N H m \quad (\text{II.19})$$

onde m é o número quântico magnético, com valores $(I, I - 1, \dots, -I)$, e representa a componente z do spin nuclear. Deste modo o estado nuclear se desdobra em $(2I + 1)$ sub-estados igualmente espaçados de $-g_i \mu_N H$, sendo o desdobramento total de energia igual a $2I g_i \mu_N H$.

O espectro Mössbauer resultante da transição $(E_f, I_f, m_f \rightarrow E_e, I_e, m_e)$ é dependente do número total de sub-estados do estado fundamental $(2I_f + 1)$ e do estado excitado $(2I_e + 1)$ como também das regras de seleção para o número magnético m , $\Delta m = 0, \pm 1$.

As linhas correspondentes às transições não possuem mesma intensidade. Suas intensidades dependem do ângulo θ entre a direção do campo magnético resultante e a direção do feixe de raios gama, assim como dos coeficientes de Clebsch-Gordon, cujos quadrados nos fornecem a probabilidade de transição entre os vários sub-estados de energia. Para a transição entre os estados excitado $(3/2, m_e)$ e fundamental $(1/2, m_f)$, de uma amostra monocristalina, a razão entre as intensidades das linhas é dada por

|GOLDANSKII, MAKAROV - 1968|

$$3 \quad 2 \quad 1 \dots 1 \quad 2 \quad 3 \quad (\text{II.20})$$

$$4/(1 + 2 \cotg^2 \theta).$$

Se o absorvedor é um material policristalino devemos calcular a média de Z para todos os possíveis valores de θ . No caso de uma amostra isotrópica encontramos que $\bar{Z} = 2$ e a relação (II.20) torna-se

$$3 : 2 : 1 :: 1 : 2 : 3 \quad (II.21)$$

Para o núcleo do ^{57}Fe as transições possíveis entre o primeiro estado excitado ($I = 3/2$, $m = \pm 3/2$, $\pm 1/2$) e o estado fundamental ($I = 1/2$, $m = \pm 1/2$) são em número de seis e estão mostrados na figura II.7.

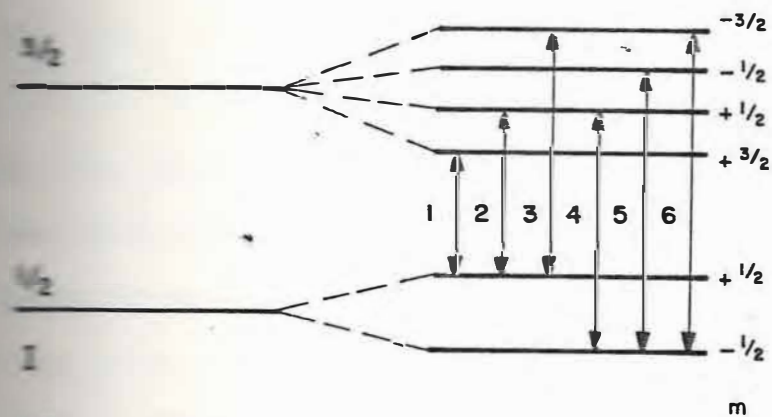
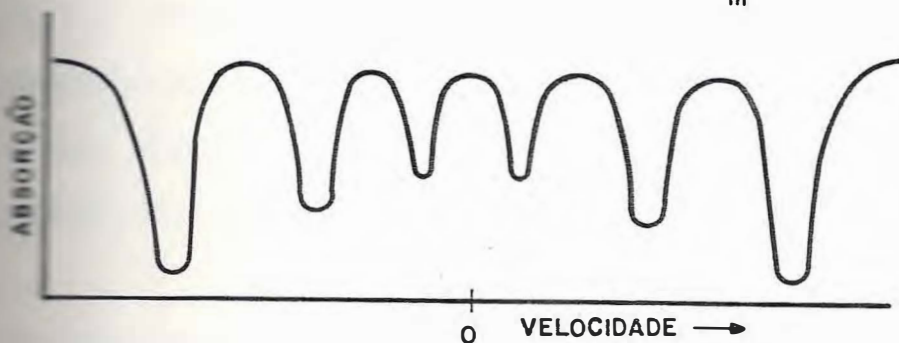


Figura II.7. (a) Desdobramento Magnético dos níveis de energia permitidos para o ^{57}Fe



(b) Espectro Mössbauer resultante.

O campo magnético atuante na região nuclear pode originar-se externa, através da aplicação de um campo magnético, ou interna-mente, devido a elétrons do próprio átomo. O campo magnético interno efetivo no núcleo recebe as seguintes contribuições

(CARSON - 1968):

- i) a interação de contato de Fermi que origina-se da interação entre o núcleo e os elétrons s , não emparelhados, que o penetram. As camadas d ou f , parcialmente cheias, também podem polarizar as camadas s cheias modificando a densidade de elétrons s na região nuclear;
- ii) o momento magnético orbital dos elétrons;
- iii) a interação dipolar do núcleo com os spins dos elétrons.

III.3.4. Interações Magnética e Quadrupolar Combinadas

No caso geral, quando as interações magnética e quadrupolar ocorrem simultaneamente a solução analítica da hamiltoniana do problema torna-se bastante difícil devido existir um eixo de simetria para o gradiente de campo elétrico e um eixo de simetria para o campo magnético. Ainda para este caso geral, é possível observar até oito linhas de absorção para a transição entre os níveis excitado ($3/2$) e fundamental ($1/2$). Os espectros obtidos podem ser bastante complexos.

As soluções para o problema, quando não são supostas simplifi-

ções, não são obtidas analiticamente, mas por métodos de análise computacional.

Se temos um gradiente de campo elétrico com simetria axial e cujo eixo principal faz um ângulo θ com a direção do campo magnético, os autovalores de energia, com a condição $e^2qQ \ll \mu H$, para a transição nuclear ($3/2 \rightarrow 1/2$) são dados por [GREENWOOD, 1973]

$$E_{m_I} = - g_I \mu_N H_{m_I} + (-1)^{|m_I|+1/2} \frac{e^2qQ}{4} \cdot \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \quad (\text{II.22})$$

O desdobramento magnético desta solução simplificada, onde a interação quadrupolar é tida como uma perturbação de primeira ordem está mostrado na figura II.8. Notamos que o arranjo dos subníveis do estado nuclear excitado com spin $3/2$ difere daquele dada na figura II.7, caso em que a interação é puramente magnética. A diferença consiste na distorção das distâncias entre os subníveis magnéticos do estado excitado, o que provoca uma mudança na posição relativa das linhas de absorção observadas no espectro.

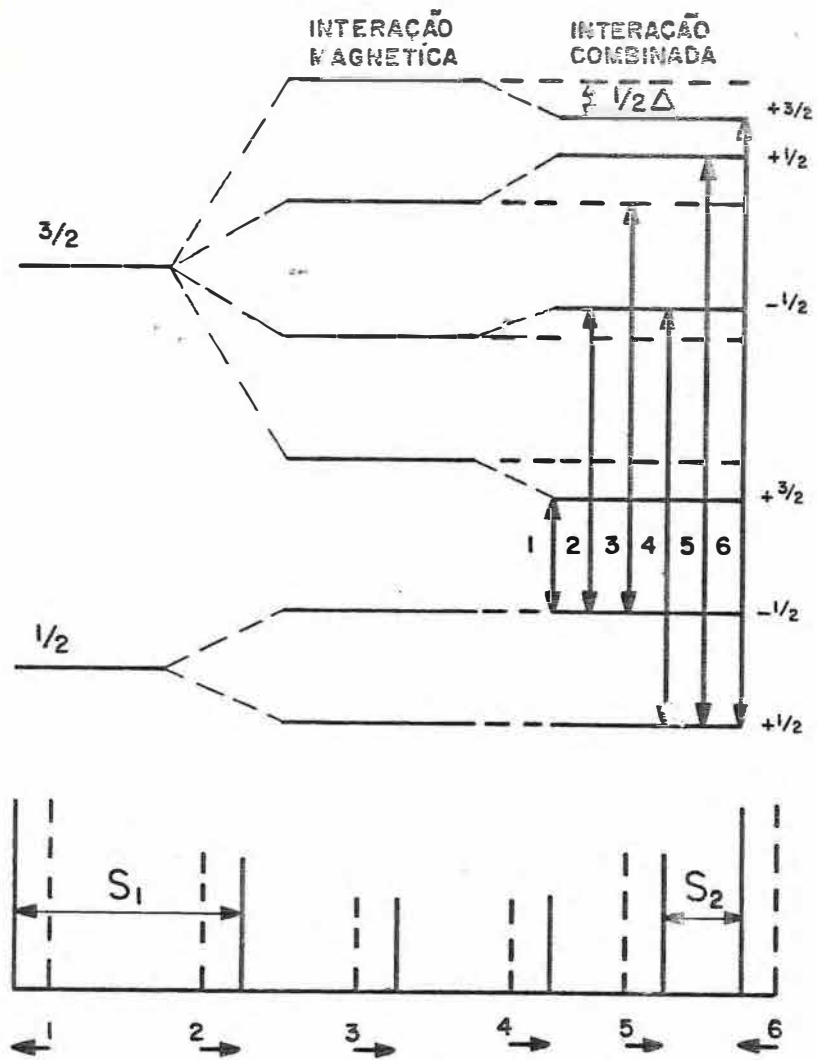


Figura II.8. (a) Desdobramento dos níveis nucleares da transição $(3/2 \rightarrow 1/2)$ para as interações magnética e quadrupolar combinadas.

(b) posição relativa das linhas de absorção observadas. $S_1 - S_2 > 0$, quando $V_{zz} > 0$, sendo $\Delta = \frac{1}{2} (S_1 - S_2)$.

CAPÍTULO III

EQUIPAMENTO MÖSSBAUER E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

III.1. EQUIPAMENTO UTILIZADO

Para a obtenção dos dados Mössbauer utilizamos a geometria de transmissão e um espectrômetro Mössbauer padrão, de aceleração constante, que está representado na figura III.1 e composto dos seguintes elementos:

1. Sistema DRIVER-TRANSDUCER - MWE, Mod. MR 250. Suporta a fonte radioativa, executando um movimento periódico.
2. Gerador de Função ELSCINT Mod. MFG-3A. Operando no modo triangular, sincroniza o movimento da fonte com a varredura dos canais.
3. Multicanal ORTEC Mod. 6240 B. Operando com 512 canais acumula os pulsos eletrônicos provenientes do discriminador.
4. Analisador ELSCINT Mod. SCA-N-3. Com a janela e linha de base ajustadas para o gama de 14,4 keV.
5. Contador proporcional REUTER-STOKES, com uma mistura gasosa de Kriptônio e Dióxido de Carbono.
6. Fonte de alta tensão ELSCINT Mod. HV-N-1A.
7. Pré-amplificador ELSCINT Mod. CA-N-1.

1. Amplificador ELSCINT Mod. CAV-N-1.
2. Impressora TELETYPE.
3. Fonte de ^{57}Co , em matriz de Paladio, da NEW ENGLAND NUCLEAR, com atividade inicial de 25 mC. Utilizada nas medidas a temperatura ambiente.
4. Fonte de ^{57}Co , em matriz de Paladio, da AMERSHAM INTERNATIONAL LTD, com atividade inicial de 50 mC. Utilizadas nas medidas a baixas temperaturas (180K e 110K).

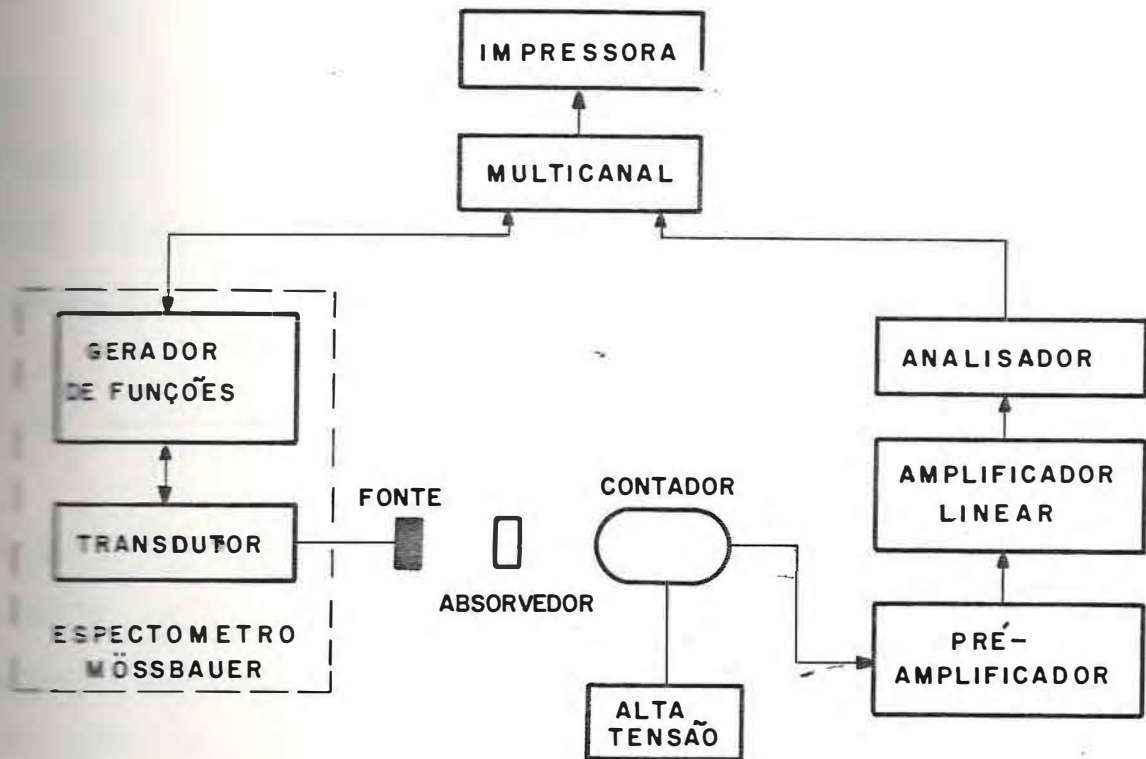


Figura III.1. Diagrama de bloco do equipamento Mössbauer utiliza-

Nas medidas a temperatura ambiente a calibração do espectrômetro foi feita utilizando-se como absorvedor uma folha de ferro metálico de 25 μm de espessura, fornecida pela New England Nuclear, e que apresentou largura de linha de 0,29 mm/s. Para as medidas em baixas temperaturas, calibramos o espectrômetro utilizando uma folha de ferro metálico de 25 μm , fornecida pela Amersham International Ltd, cuja largura de linha foi de 0,27 mm/s.

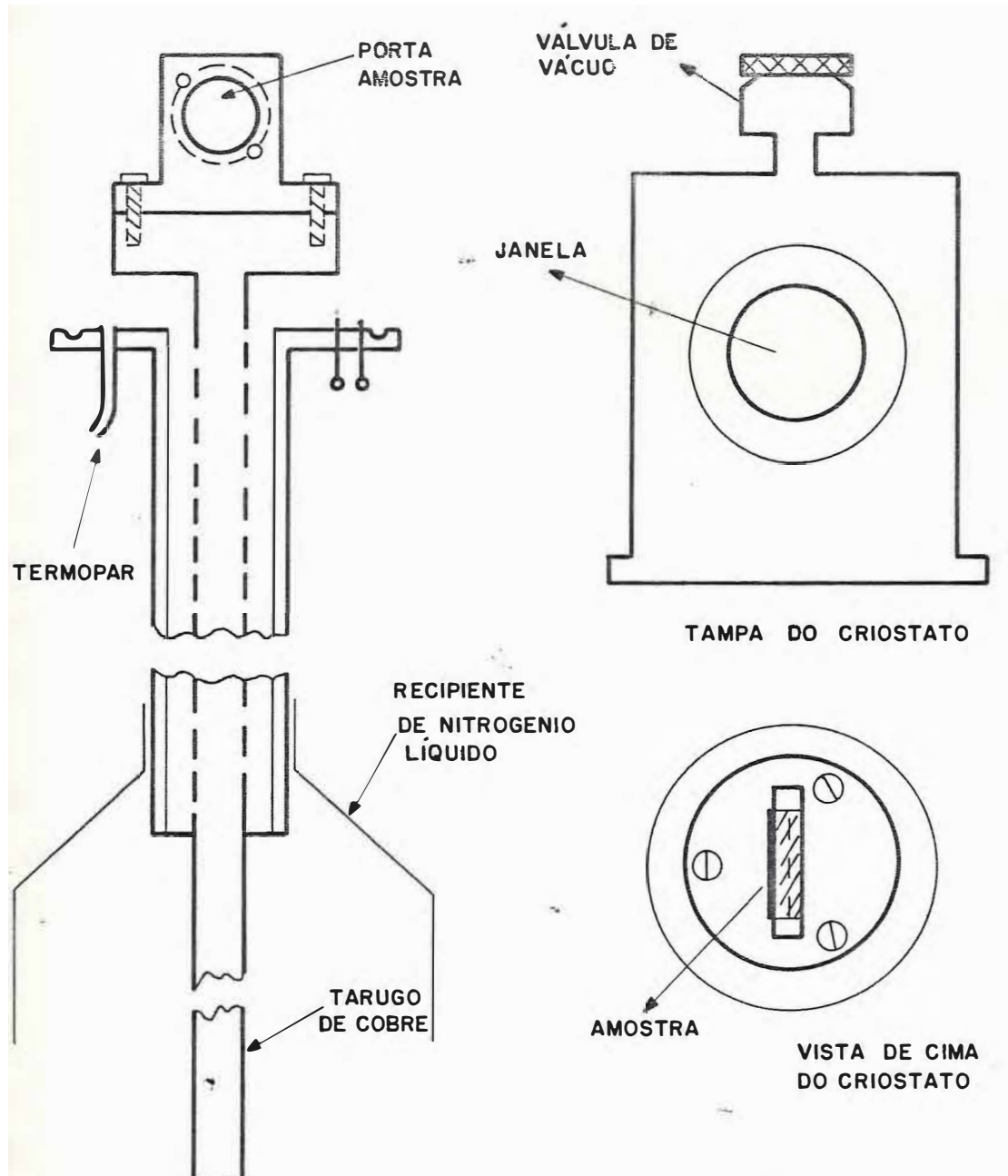
A figura III.2 mostra o criostato utilizado nas medidas a baixas temperaturas.

Para a determinação das densidades das amostras utilizamos uma balança MLW da OWA LABOR com precisão de milésimos de grama e álcool etílico no qual fazíamos a imersão da amostra. Os pesos da amostra, no ar e no álcool, eram então determinados.

III.2. AJUSTE DOS ESPECTROS MÖSSBAUER

No ajuste dos espectros obtidos utilizamos uma versão do programa MOSPEC de A.J.STONE, H.J.AAGAARD e J.FINGER adaptado no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas e um computador DEC-10 System da DIGITAL EQUIPMENT CORPORATION.

São fornecidos como dados os parâmetros absorção, intensidade, largura e posição das linhas, o ajuste teórico é, então, feito através de uma soma de Lorentzianas, sendo utilizado o método ite



CRIOSTATO (SEÇÃO TRANSVERSAL)

Figura III.2. Criostato utilizado nas medidas a baixas temperaturas.

rativo dos mínimos quadrados.

O critério de ajuste e a função χ^2 definida por

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

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

Como saída impressa temos as curvas experimental e teórica, bem como os parâmetros ajustados e seus erros. Opcionalmente poderemos ter as iterações efetuadas.

Todos os espectros, a exceção da amostra 06, ajustada com somente um dubleto, foram ajustadas com dois dubletos e em todas conseguimos um bom ajuste. Os valores de χ^2 em todos os espectros são próximos de 1 e estão indicados nas figuras do Capítulo V.

As posições das linhas nos espectros são indicadas por barras verticais na parte superior e seus comprimentos são proporcionais às áreas das curvas.

Em todos os ajustes os valores do deslocamento isomérico são relativos ao ferro metálico.

III.3. PROCEDÊNCIA E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras estudadas neste trabalho procedem de diferentes minas, sob exploração comercial, dos municípios de Solonópole (amostras 01, 02, 03, 04, 05 e 06), de Quixeramobim (amostra 09) e Icó (amostras 07 e 08), no estado do Ceará. Todas as amostras foram caracterizadas pelos mineiros como sendo Columbita/Tantalita. As amostras 03, 08 e 09 são seixos rolados de depósitos aluvionais, enquanto que as restantes são amostras retiradas de diques pegmatíticos.

Todas as amostras foram submetidas a uma fervura em solução 1:1 de HCl a 100°C, e durante 1 hora, para evitar a presença de óxidos de ferro agregados às suas superfícies. A parte interna da amostra foi pulverizada e passada em peneira com abertura de 40 mesh (0,105 mm).

Nas medidas a temperatura ambiente utilizamos uma massa de 80 mg de material pulverizado, acomodada em uma caixa plástica circular com área de 2,0 cm²

A mesma quantidade de material foi utilizada nas medidas a baixas temperaturas (180 K e 110 K). O material pulverizado acomodado numa caixa plástica era colocado em um criostato e este mergulhado em um recipiente contendo nitrogênio líquido.

A saturação dos espectros Mössbauer devido a espessura das amostras é discutida por grande parte dos textos sobre o Efeito Mössbauer. É sabido que a intensidade da absorção nuclear resso-

nante é dependente da espessura física do absorvedor.

Uma amostra rala, devido a pequena quantidade de material, produz um espectro cujas linhas de absorção podem ser confundidas com a flutuação da linha de base. Uma amostra espessa também poderá produzir um espectro não resolvido devido o problema da auto-absorção, que consiste na absorção, principalmente por elementos pesados, da radiação não ressonante emitida pela fonte, reduzindo, portanto, a intensidade das linhas de absorção.

Com o objetivo de determinar a relação entre a espessura da amostra analisada e a absorção do espectro obtido, preparou-se vários absorvedores da amostra 06, identificada como tantalita pelos mineiros. A massa dos absorvedores variou de 60 mg até 200 mg, o que corresponde a aproximadamente $3,3 \text{ mg/cm}^2$ e 11 mg/cm^2 de ferro natural, respectivamente, se se considera a amostra 06 como uma tantalita pura.

Foi observado que a absorção ressonante tornava-se máxima quando uma quantidade de material na faixa de 70/90 mg era usada. Mais ou menos material que o da faixa acima estabelecida produzia espectros cujas linhas de absorção chegava a ser comparada com a flutuação da linha de base.

Todos os absorvedores foram preparados com 80 mg da amostra pulverizada, correspondendo a aproximadamente $4,4 \text{ mg/cm}^2$ de ferro natural.

Para os minerais Columbita (FeNb_2O_6) e Tantalita (FeTa_2O_6) puros a concentração de ^{57}Fe , que representa cerca de 2,2% do ferro natural, é de aproximadamente 0,36% e 0,24% do peso total do minério, respectivamente. Devido a esta pequena concentração de ferro ressonante as amostras sintéticas estudadas na literatura são enriquecidas com ^{57}Fe .

III.4. MEDIDAS DE DENSIDADE

As densidades das amostras foram obtidas utilizando-se o Método Hidrostático. Foi escolhido um pedaço homogêneo da amostra, que não contenha cavidades dentro das quais possa se encontrar bolhas ou películas de ar. Este pedaço é pesado no ar (P_a), sendo, em seguida imerso no fluido e pesado (P_f). A densidade da amostra é determinada pela equação abaixo.

$$\rho_a = \frac{P_a}{P_a - P_f} \rho_f$$

onde ρ_a e ρ_f são as densidades da amostra e do fluido, respectivamente.

CAPÍTULO IV

PROPRIEDADES DOS MINERAIS COLUMBITA E TANTALITA

IV.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Os minerais de tântalo e nióbio são encontrados na natureza, principalmente, sob a forma de Microclita/Pirocloro e Columbita/Tantalita, sendo esta última uma série contínua de solução sólida, com composição química variável dada por $(\text{Mn}, \text{Fe})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$. Estes minerais, frequentemente, são encontrados na natureza intimamente misturados em todas as proporções possíveis formando um único cristal. Raras são as ocorrências naturais de columbita isenta de tantalita ou vice-versa. Esta solução sólida recebe o nome de Columbita se há predominância de Nióbio, e de Tantalita caso predomine o Tântalo, sendo a principal fonte dos metais tântalo e nióbio. [DA COSTA - 1973 , BETEJTIN - 1977 , MASON - 1968].

Por suas propriedades, os metais nióbio e tântalo, principalmente o último, tem grande utilização nos mais diversos setores. Dentre os quais citamos os seguintes:

- a) peças resistentes ao desgaste.
- b) ferramentas de corte para tornos, fresadoras, pontas de torno .
- c) catalisadores, vidros óticos, plásticos.
- d) empregos cirúrgicos (fios, chapas, parafusos para cirurgia dos

- ossos) e ortopedia.
- e) transistores para sinais, telecomunicações.
 - f) condensadores para memória de computadores.
 - g) amplificadores, transistores, instrumentos de controle eletrônico.
 - h) equipamentos resistentes a ácidos para a indústria química.
 - i) pás de turbina a jato, pás de turbina para geradores de usinas nucleares (tem grande resistência mecânica em altas temperaturas).

A Columbita/Tantalita é encontrada em diques pegmatíticos ou em depósitos aluvionares. Encontra-se agregada a outros minerais como a cassiterita, a turmalina, a muscovita, a wolframita, a mica, o quartzo, o berilo, a ilmenita, o feldspato, a microlita. |DANA - 1960, MASON - 1968, BETEJTIN - 1977, DA COSTA - 1973|.

A Columbita/Tantalita é amorfa e opaca com brilho semi-metálico, seus cristais tem aspecto laminar ou chapeado. Sua cor é preta nos diferentes tipos e sua densidade varia de 5,30 a 7,70, dependendo da concentração de pentóxido de tântalo, segundo a figura IV.1. |DANA - 1960, DA COSTA - 1973, PINTO - 1946|

Uma vez identificada a Columbita/Tantalita, as tabelas de densi-

idades dão o teor de Ta_2O_5 com uma aproximação menor que 5% do valor real e são aceitas e utilizadas comercialmente na classificação deste minério. O teor de Nb_2O_5 é obtido pela subtração do teor de Ta_2O_5 de 80%, desde que, a soma dos teores de Nb_2O_5 e Ta_2O_5 é de aproximadamente 80% nas amostras de Columbita/Tantalita. |PINTO - 1946, DA COSTA - 1973|.

A curva de densidade abaixo depende levemente da razão Mn/Fe associado ao Tântalo ou Nióbio, desde que, seus pesos atômicos são praticamente iguais ($Pa(Fe) = 1,016 Pa(Mn)$).

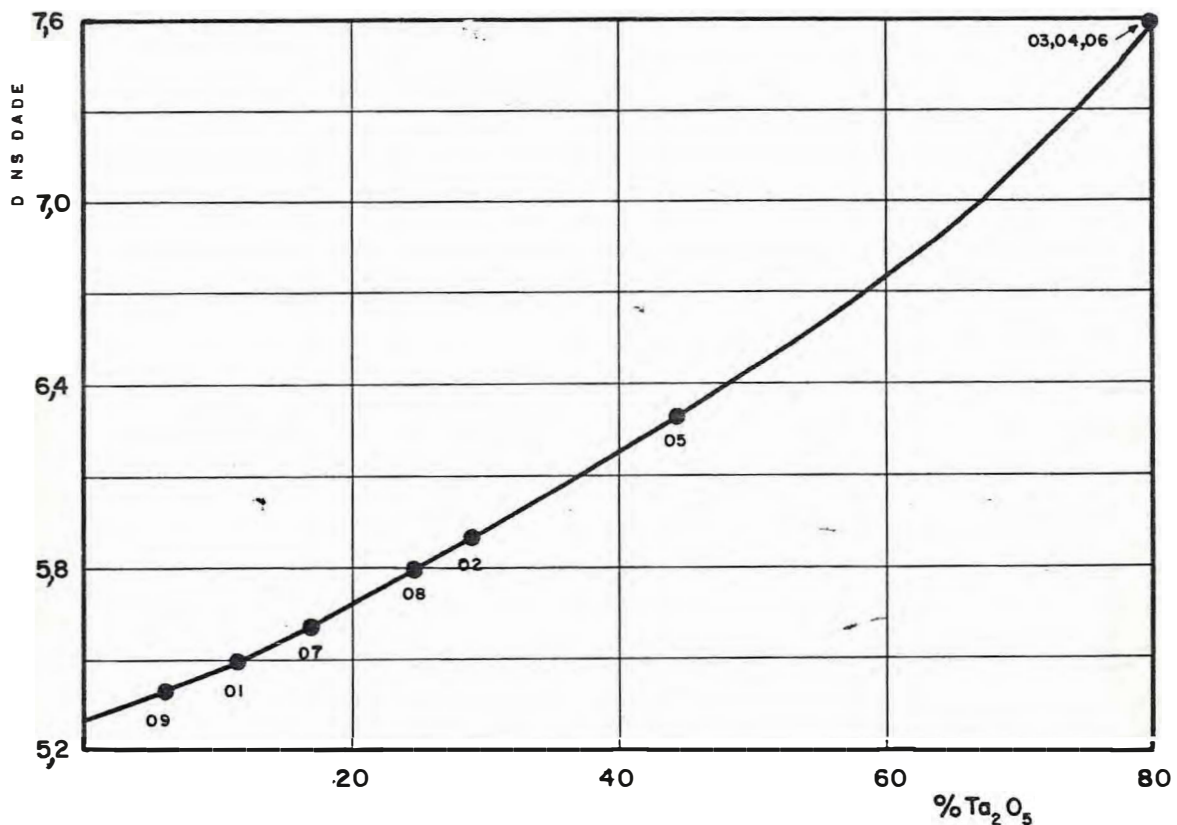


Figura IV.1. Gráfico da relação entre os teores de Ta_2O_5 e a densidade das tantalitas.

IV.2. ESTRUTURA CRISTALINA

IV.2.1. Columbita ($\text{Fe Nb}_2\text{O}_5$)

A Columbita cristaliza no sistema ORTORROMBICO, grupo espacial D_{2h}^{14} , com quatro moléculas por célula unitária. As dimensões da célula unitária são $a_o = 14,24 \text{ \AA}$, $b_o = 5,73 \text{ \AA}$ e $c_o = 5,08 \text{ \AA}$. Os átomos de Fe estão em posições cristalograficamente equivalentes, e ficam no centro de octaedros de oxigênio, como mostrado na figura IV.2. |BETEJTIN - 1977, MASON - 1968, WEITZEL - 1971|.

IV. Tantalita ($\text{Fe Ta}_2\text{O}_6$)

A tantalita cristaliza no sistema TETRAGONAL, grupo espacial D_{4h}^{14} , com duas moléculas por célula unitária. A célula unitária tem as seguintes dimensões $a_o = 4,67 \text{ \AA}$ e $c_o = 9,14 \text{ \AA}$. Os átomos de Fe estão localizados nos cantos e no centro da célula e são cristalograficamente equivalentes. Estes átomos são envolvidos por octaedros de oxigênio, conforme mostra a figura IV.3. |BETEJTIN - 1977, WEITZEL - 1974|.

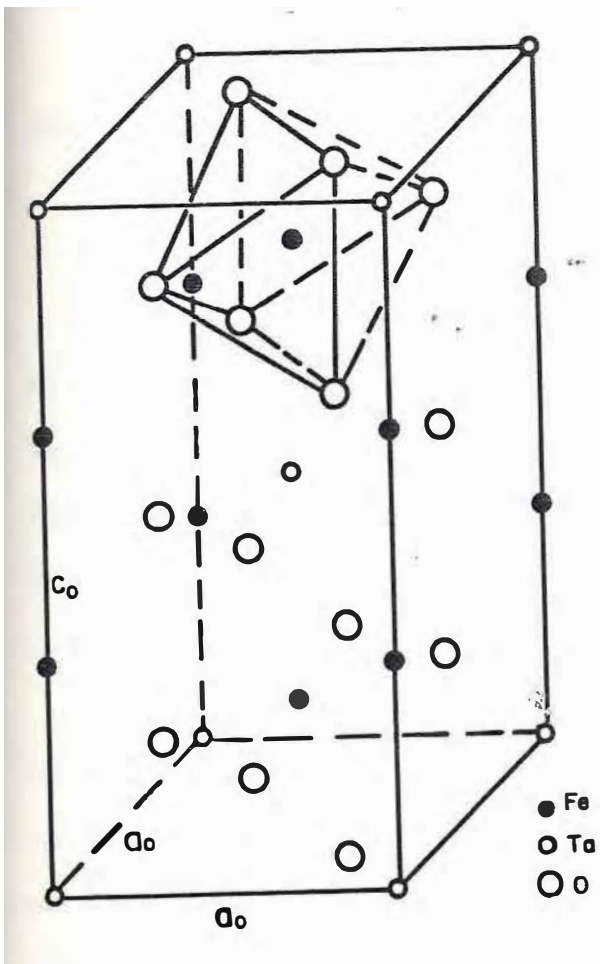


Figura IV.2. A Estrutura cristalina da Tantalita (FeTa₂O₆)

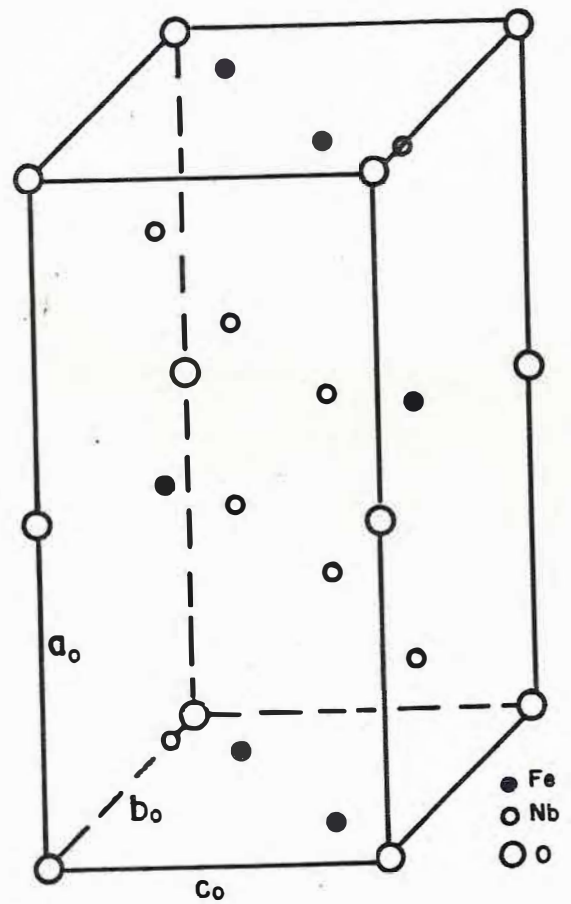


Figura IV.3. A Estrutura cristalina da Columbita (FeNb₂O₆)

CAPÍTULO V

RESULTADOS OBTIDOS

V.1. MEDIDAS A TEMPERATURA AMBIENTE

Neste trabalho, observou-se uma pequena absorção ressonante devido a pouca quantidade de ferro presente e, também, ao espalhamento não ressonante por átomos pesados, tais como os de Nb e Ta. É por isso que os espectros, destes minérios, encontrados na literatura são de amostras sintéticas enriquecidas com ^{57}Fe .

Os minerais analisados foram divididos em dois grupos, segundo os valores dos parâmetros Mössbauer, δ e Δ , obtidos. O primeiro grupo é composto pelas amostras 01, 02, 05, 07, 08 e 09, ficando as amostras 03, 04 e 06 no segundo grupo.

As figuras V.1 , V.2 , V.3 , V.4 , V.5 e V.6 mostram os espectros para as amostras do primeiro grupo. Em todos eles a linha contínua representa o resultado de um ajuste, supondo-se a existência de dois sítios característicos de Fe^{2+} : o sítio A e o sítio B. Os correspondentes parâmetros Mössbauer estão mostrados na tabela V.1.

O segundo grupo tem seus espectros mostrados nas figuras V.7 , V.8 e V.9. As amostras 03 e 04 foram ajustadas com dois sítios característicos de Fe^{2+} : um deles idêntico ao sítio B das amos-

tras do primeiro grupo, e que também será chamado de sítio B, e um outro que denominaremos sítio C. A amostra 06 foi ajustada com somente um sítio de Fe^{2+} , o mesmo sítio C das amostras 03 e 04. Seus parâmetros Mössbauer são apresentados na tabela V.2.

Para todos os ajustes, com exceção daquele da amostra 06, a área correspondente ao sítio A ou C é maior que a área do sítio B. A razão entre elas varia desde 1,25 para a amostra 08 até 4,04 para a amostra 01.

V.2. MEDIDAS A BAIXAS TEMPERATURAS

Escolhidas três amostras do primeiro grupo (01, 05 e 08) e duas do segundo grupo (04 e 06), foram obtidos seus espectros nas temperaturas de 180K e 110K.

Nas amostras do primeiro grupo observou-se uma sensível variação no valor do desdobramento quadrupolar para os dois sítios. Seus valores crescem com a diminuição da temperatura. Continua-se a ajustar supondo a existência de dois sítios de Fe^{2+} : o sítio A' e o sítio B'. Estes ajustes foram obtidos impondo-se um vínculo na razão entre as intensidades dos dois dubletos. Seus espectros estão mostrados nas figuras V.10 a V.15, nas diferentes temperaturas

A amostra 06 não sofre nenhuma modificação com a variação na temperatura e continua-se a ajustar com o dubleto C. Na amostra 04

foi observado que o desdobramento quadrupolar do sítio B cresce com a diminuição da temperatura, semelhantemente ao sítio B das amostras do primeiro grupo. Por outro lado, o sítio C permanece com seus parâmetros constantes. O ajuste continua sendo obtido supondo a existência de dois sítios característicos de Fe^{2+} , com um vínculo na razão entre as intensidades dos dubletos. As figuras V.16 a V.19 mostram seus espectros nas diferentes temperaturas.

As tabelas V.3 e V.4 apresentam os valores dos parâmetros Mössbauer nas temperaturas de 180K e 110K, respectivamente.

Foram obtidos, no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer da UFRS e no Francis Bitter National Magnet Laboratory - MIT, os espectros à temperatura de nitrogênio líquido e hélio líquido da amostra 06. Nenhuma mudança é observada no espectro a temperatura de nitrogênio líquido. Em hélio líquido foram obtidos espectros com desdobramento magnético não resolvido. Vale ressaltar, uma vez mais, que as amostras deste trabalho contêm pouco Fe. Este espectro e o da amostra sintética, por Takano e Takada, são mostrados na figura V.20.

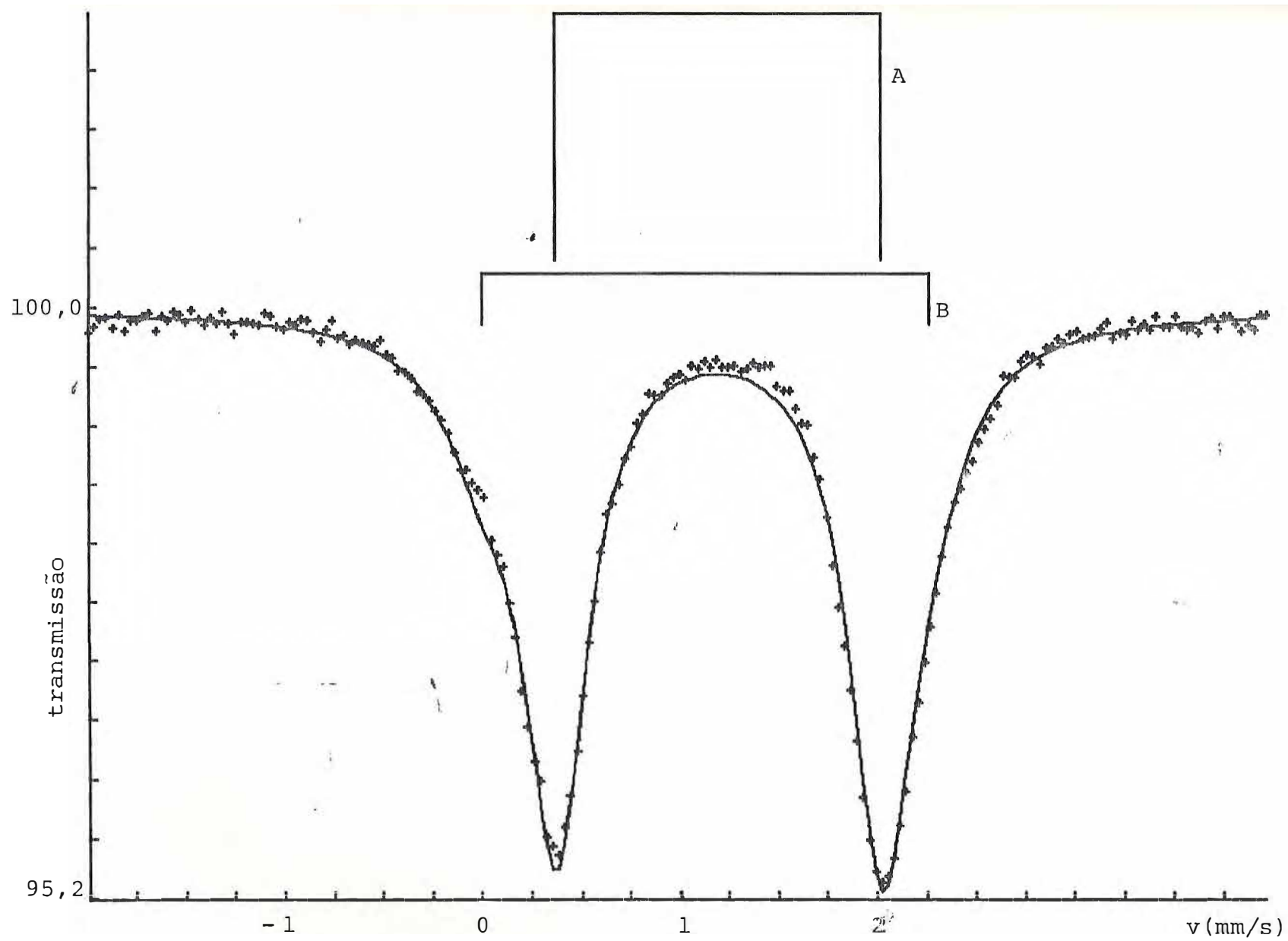


Figura V.1. Amostra 01. Temperatura Ambiente ($\chi^2 = 1,670$)

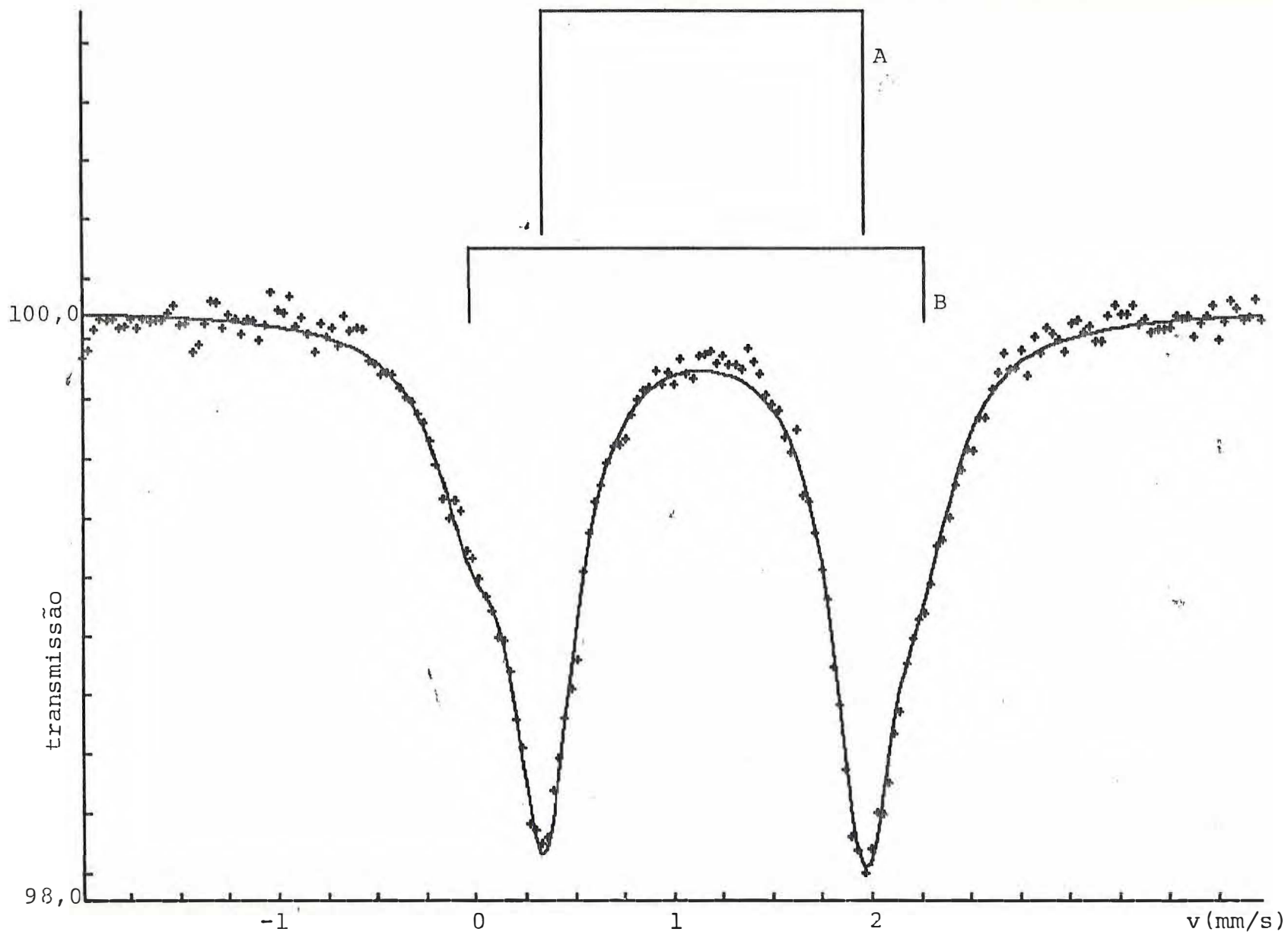


Figura V.2. Amostra 02. Temperatura Ambiente ($\chi^2 = 0,680$)

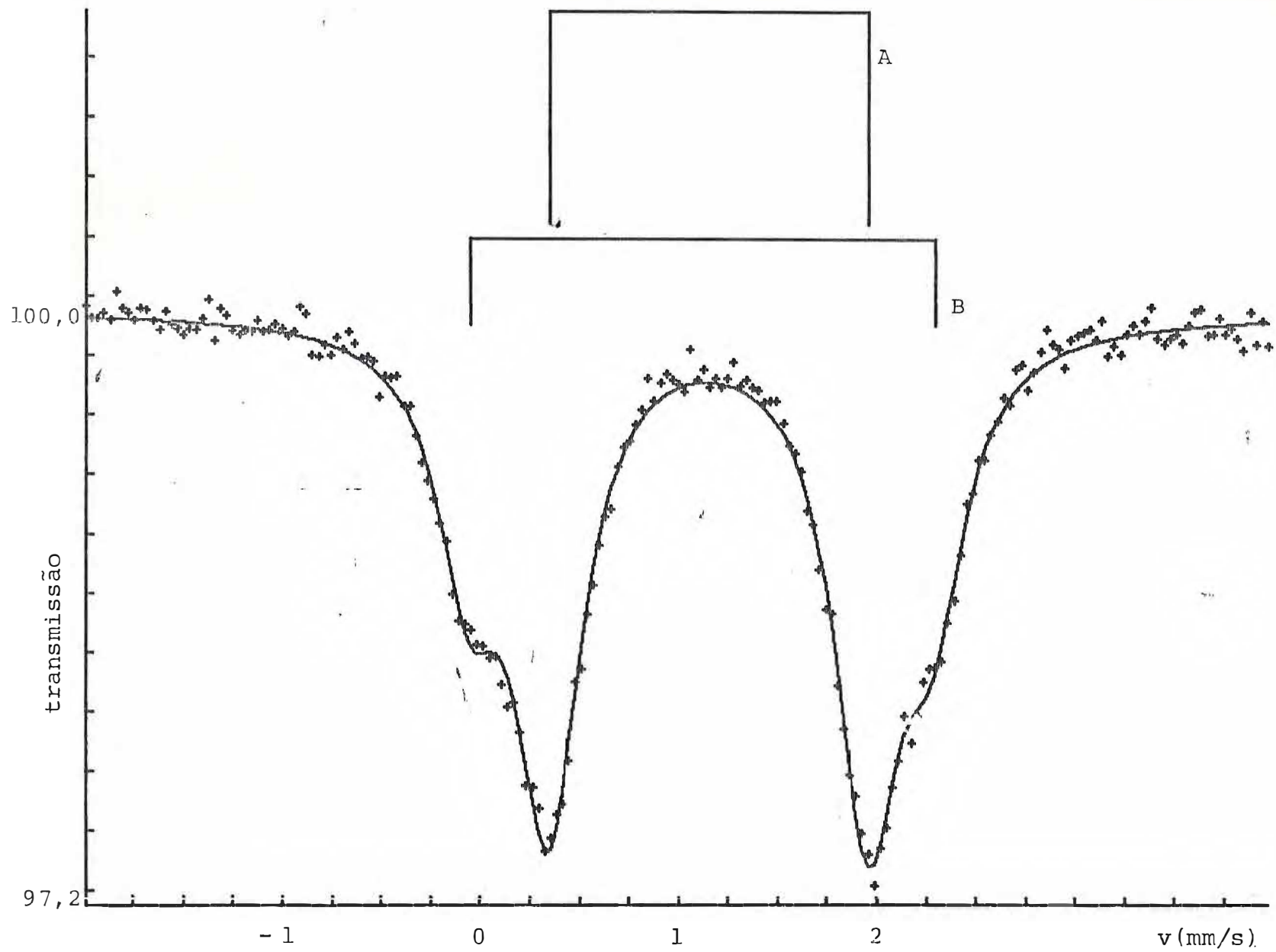


Figura V.3. Amostra 05. Temperatura Ambiente ($\chi^2 = 1,142$)

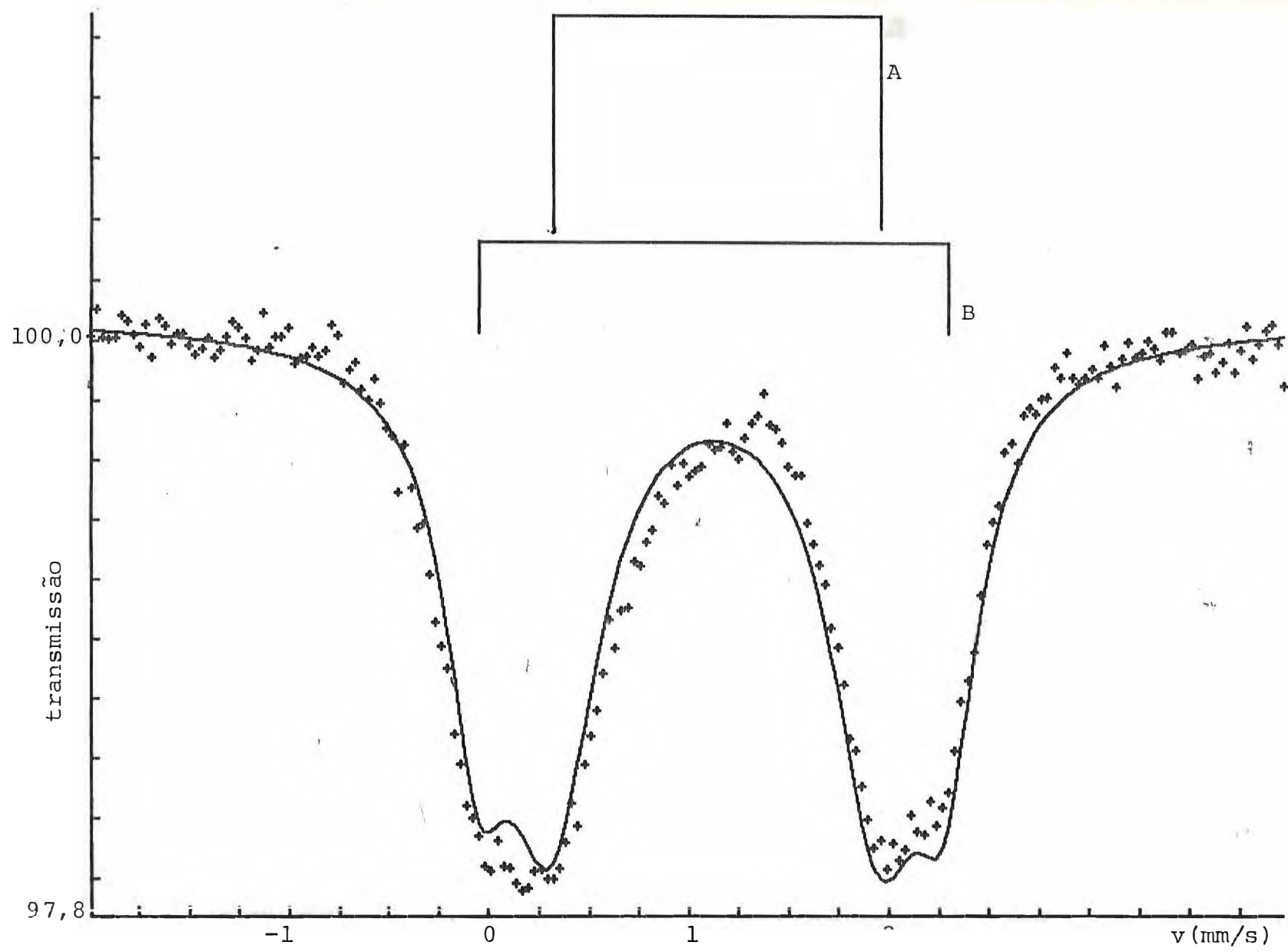


Figura V.4. Amostra 07 . Temperatura Ambiente ($\chi^2 = 2,605$)

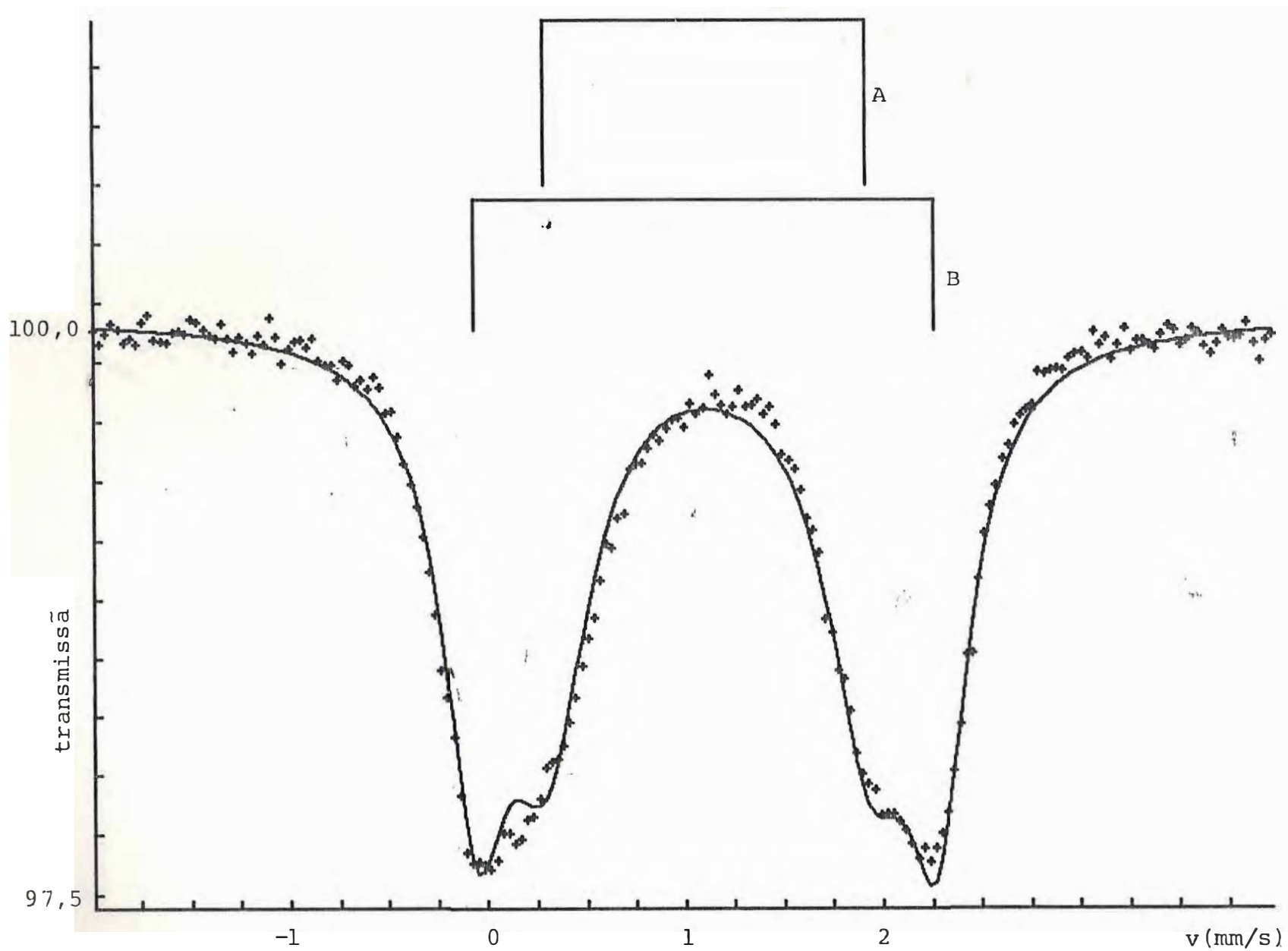


Figura V.5. Amostra 08. Temperatura Ambiente ($\chi^2 = 2,248$)

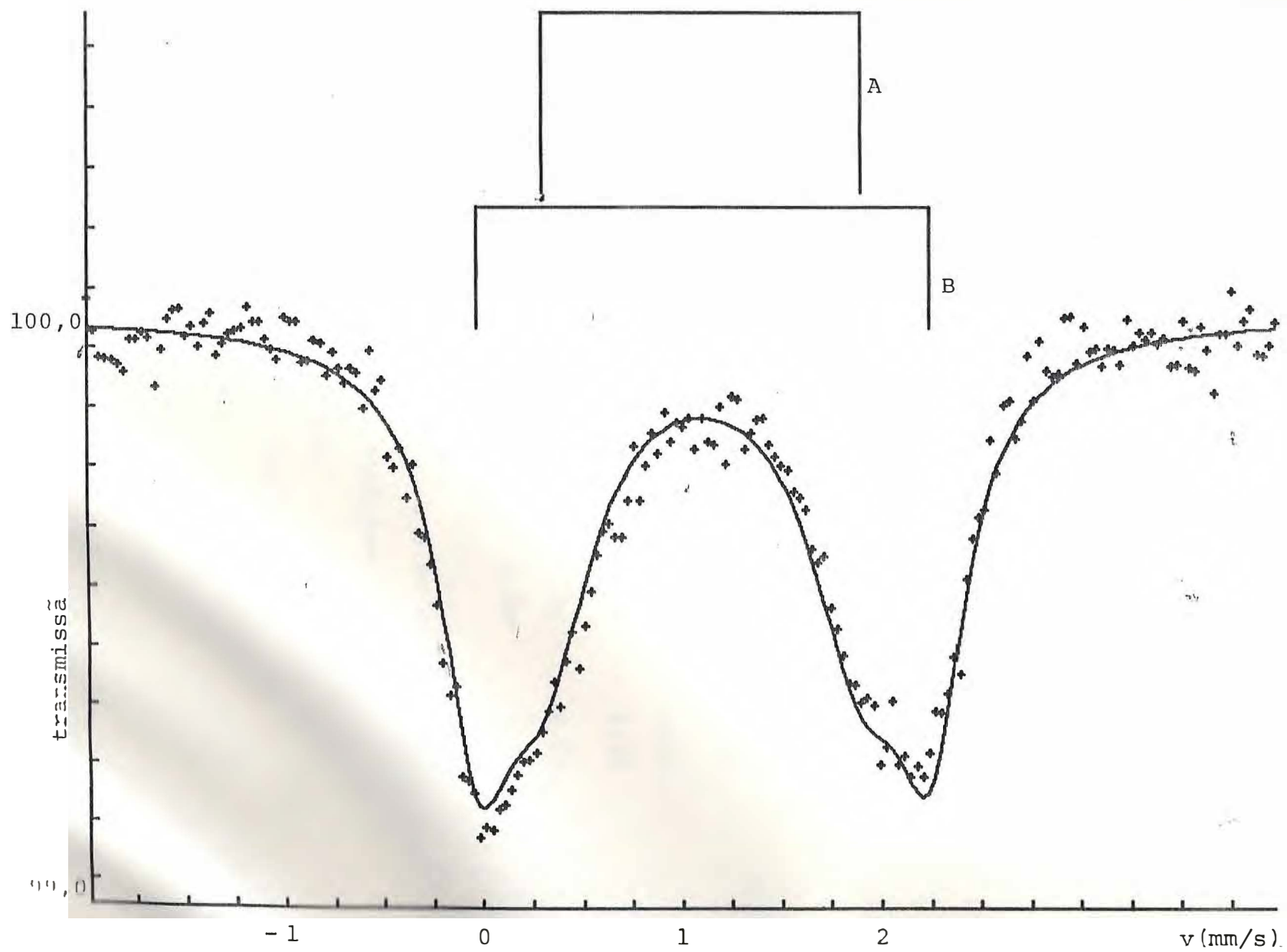


Figura V.6. Amostra 0'. Temperatura Ambiente ($\chi^2 = 1$,

TABELA V.1. Parâmetros Mössbauer. Primeiro Grupo
Medidas a Temperatura Ambiente.

AMOSTRA	SÍTIO	δ^+ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	A_A/A_B
FeNb ₂ O ₆ (Sintética)	Fe ²⁺ (A)	1,24 ^(a)	~1,65 ^(b)		
01	Fe ²⁺ (A)	1,14	1,65	0,39	4,5
	Fe ²⁺ (B)	1,07	2,26	0,46	
02	Fe ²⁺ (A)	1,14	1,64	0,39	3,13
	Fe ²⁺ (B)	1,10	2,31	0,43	
05	Fe ²⁺ (A)	1,14	1,63	0,42	2,43
	Fe ²⁺ (B)	1,11	2,36	0,38	
07	Fe ²⁺ (A)	1,12	1,65	0,59	2,36
	Fe ²⁺ (B)	1,10	2,35	0,38	
08	Fe ²⁺ (A)	1,10	1,65	0,53	1,25
	Fe ²⁺ (B)	1,09	2,35	0,39	
09	Fe ²⁺ (A)	1,08 [*]	1,62	0,66	1,44
	Fe ²⁺ (B)	1,09	2,30	0,42	

erros nos valores de δ , Δ e Γ : <0,02 mm/s

+ em relação ao ferro metálico

(a) YAEGER et al., 1978

(b) EIBSCHÜTZ et al., 1967

* erro de 0,03 mm/s

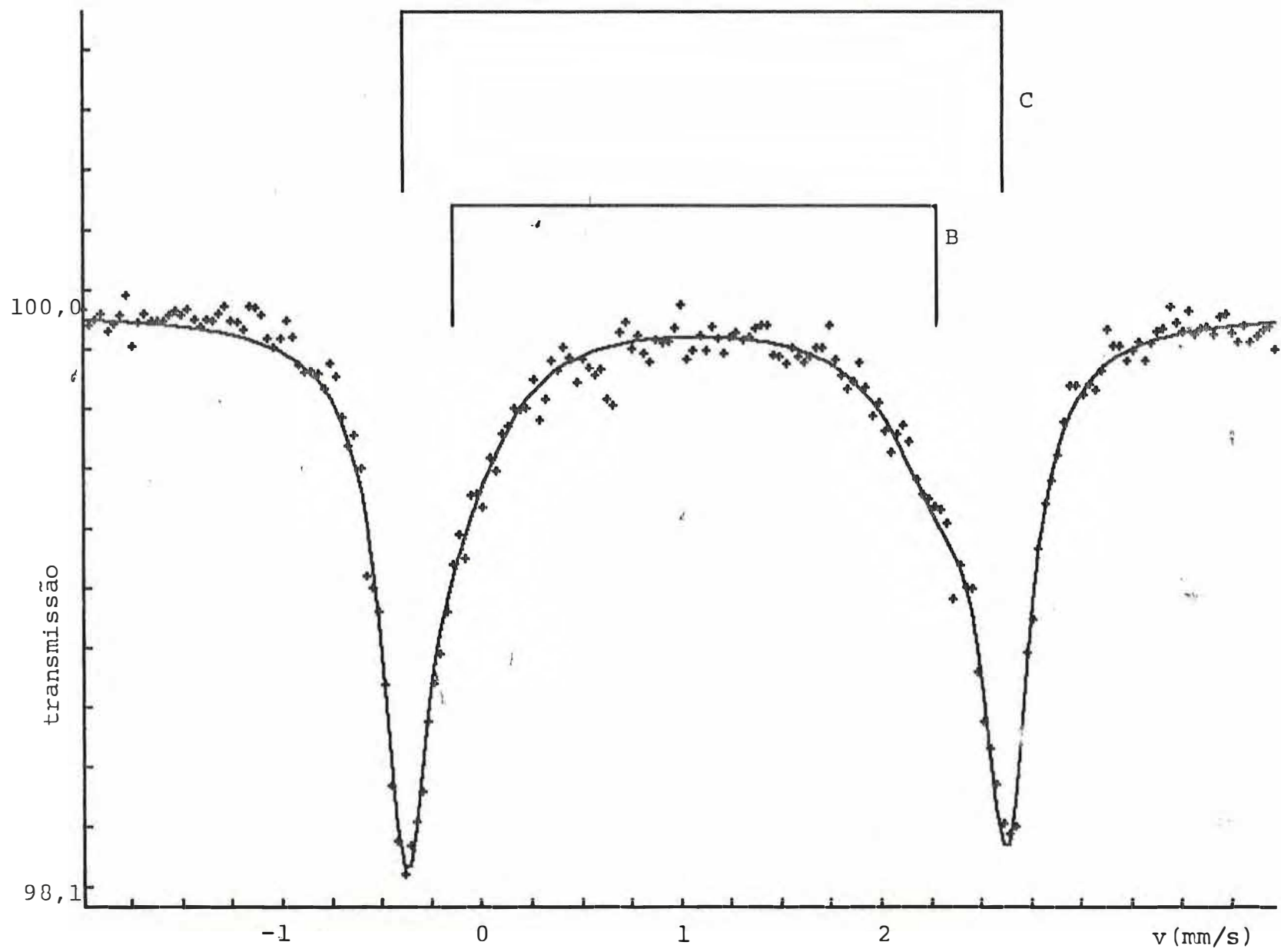


Figura V.7. Amostra 03. Temperatura Ambiente ($\chi^2 = 0,709$)

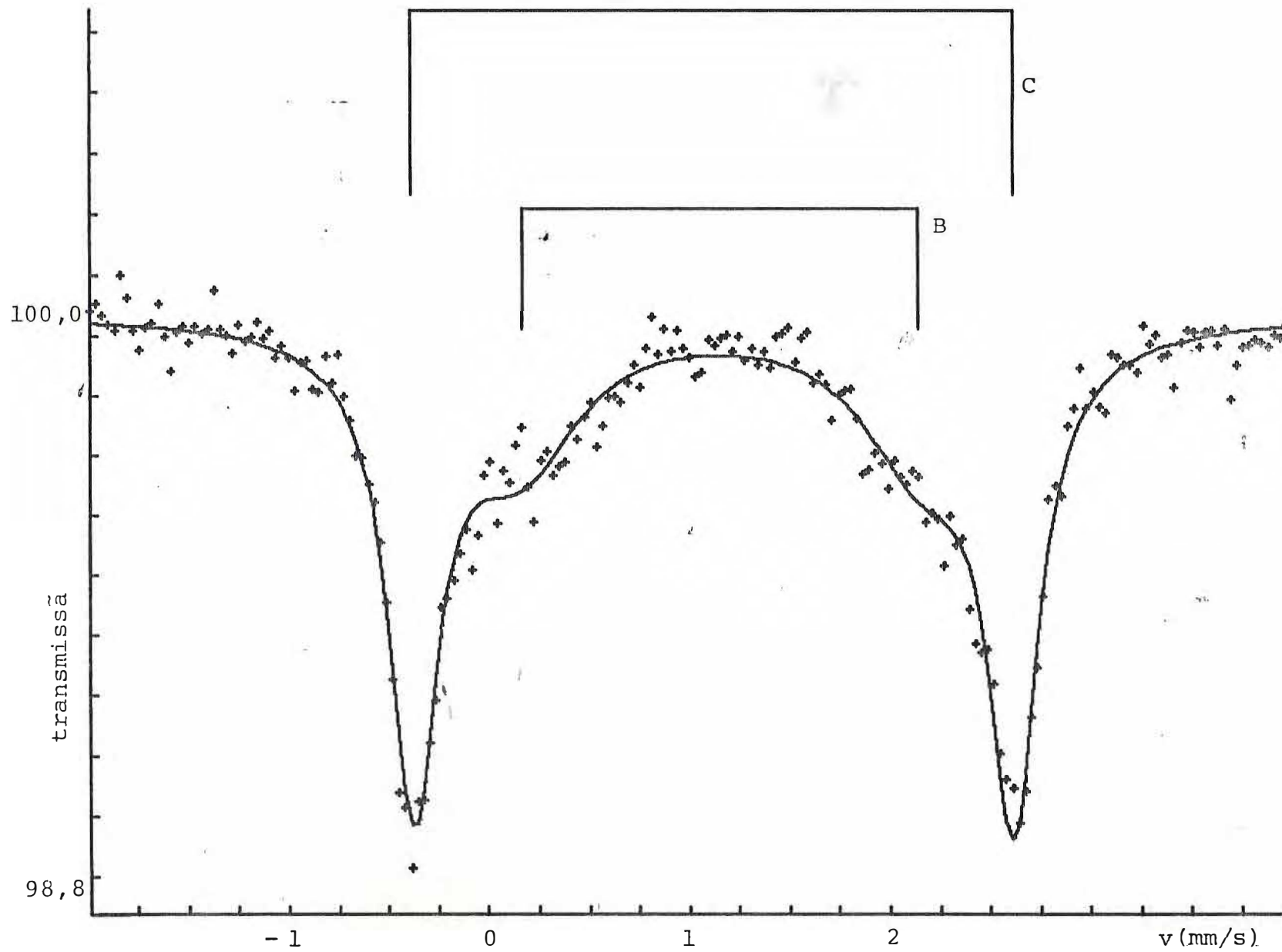


Figura V.8. Amostra 04. Temperatura Ambiente ($\chi^2 = 0,804$)

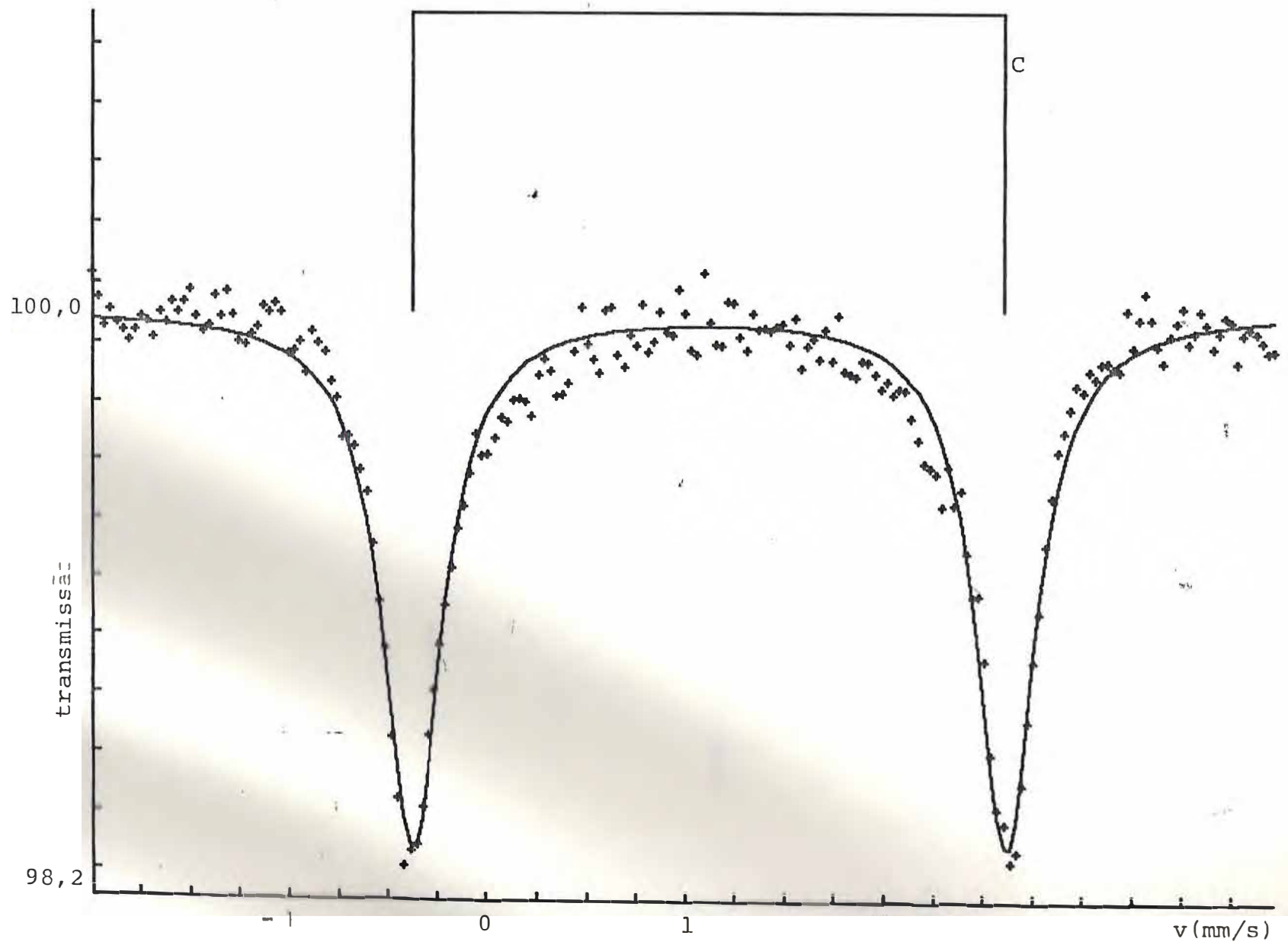


Figura V.9. Amostra 06. Temperatura Ambiente ($\chi^2 = 1,11$)

TABELA V.2. Parâmetros Mössbauer. Segundo Grupo.
Medidas a Temperatura Ambiente.

AMOSTRA	SÍTIO	δ^+ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	A_C/A_B
FeTa ₂ O ₆ (a) (Sintética)	Fe ²⁺ (C)	1,14	3,15	0,43	
	03	Fe ²⁺ (C)	1,11	3,03	0,28
	Fe ²⁺ (B)	1,07	2,45	0,64*	
04	Fe ²⁺ (C)	1,11	3,01	0,31	1,45
	Fe ²⁺ (B)	1,15	2,01	0,72**	
06	Fe ²⁺ (C)	1,12	3,02	0,37	

erros nos valores de δ^+ , Δ e Γ < 0,02 mm/s

+ relativo ao ferro metálico

(a) TAKANO et al., 1970

* erro de 0,027 mm/s

** erro de 0,03 mm/s

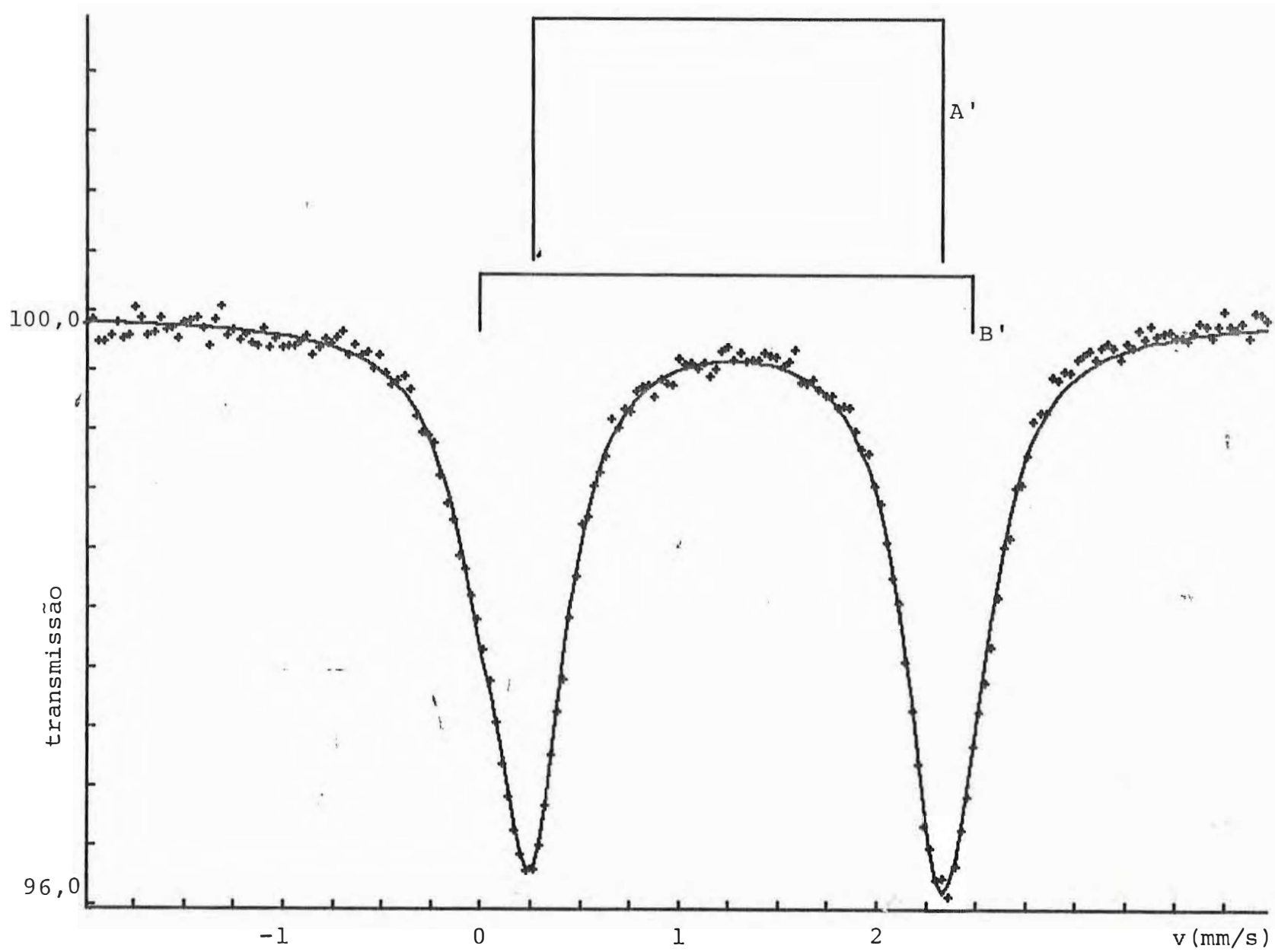


Figura V.10. Amostra 01. Temperatura 180 K ($\chi^2 = 1,083$)

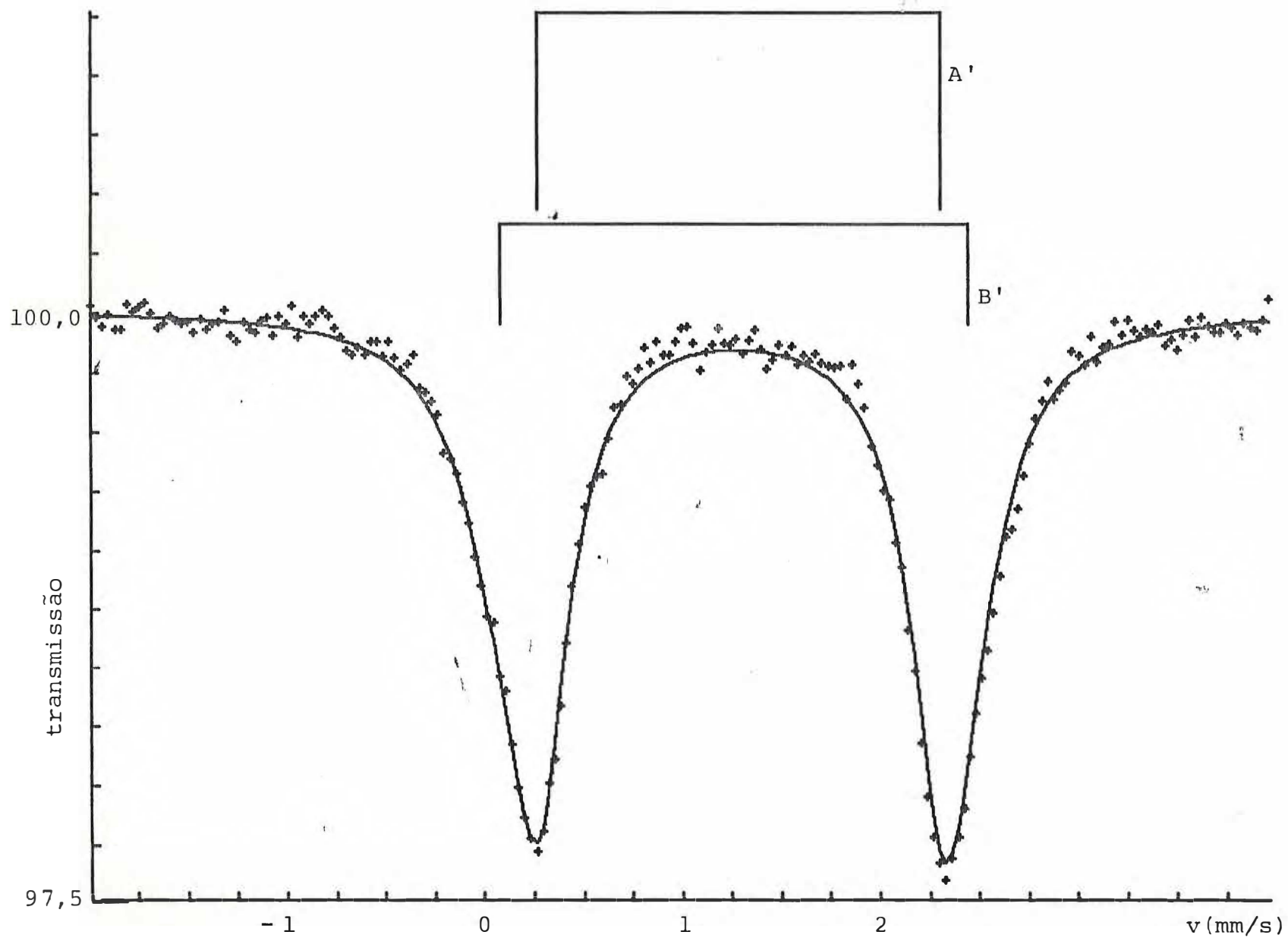


Figura V.11. Amostra 05. Temperatura 180 K ($\chi^2 = 1,134$)

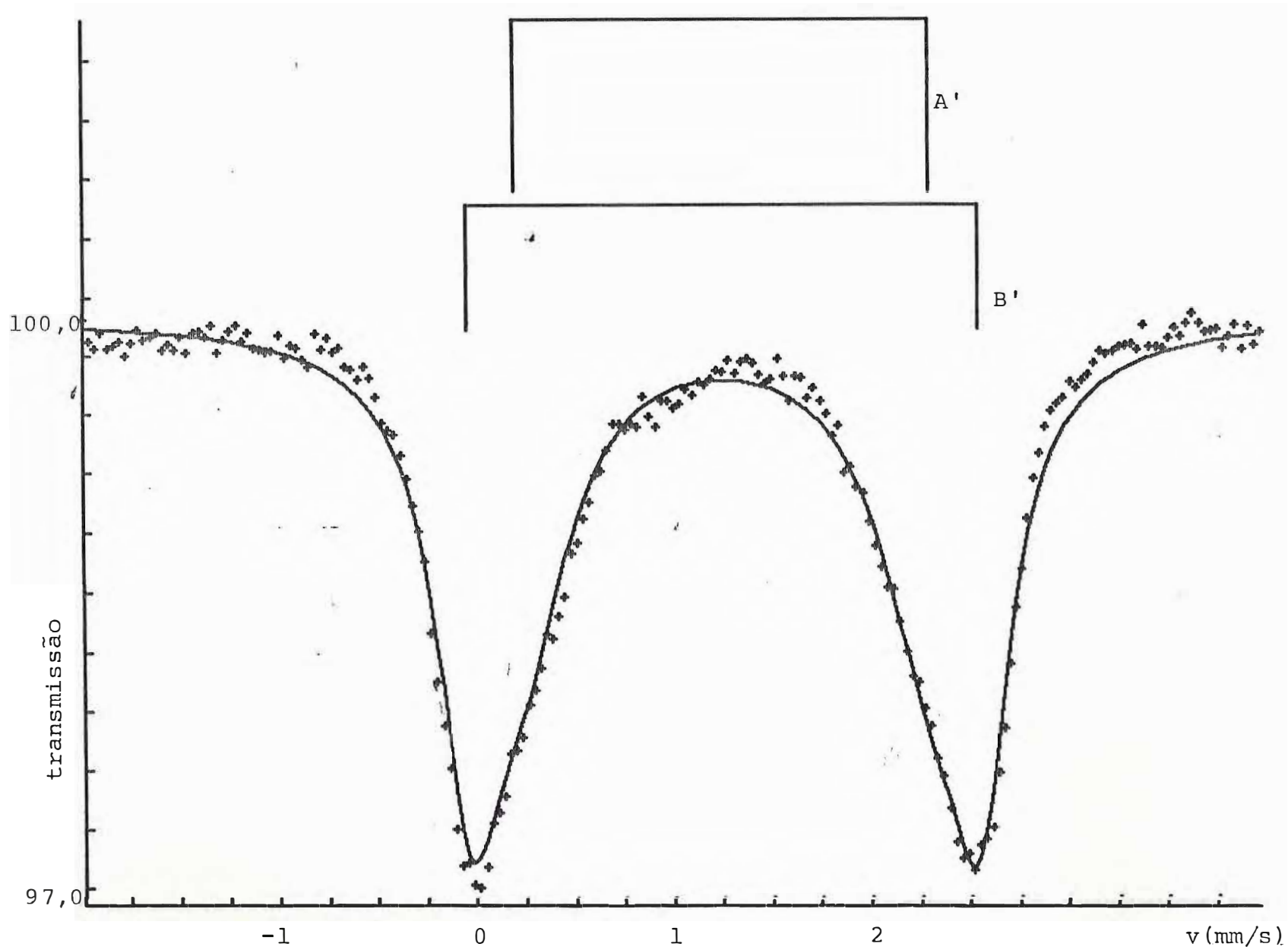


Figura V.12. Amostra 08. Temperatura 180 K ($\chi^2 = 2,669$)

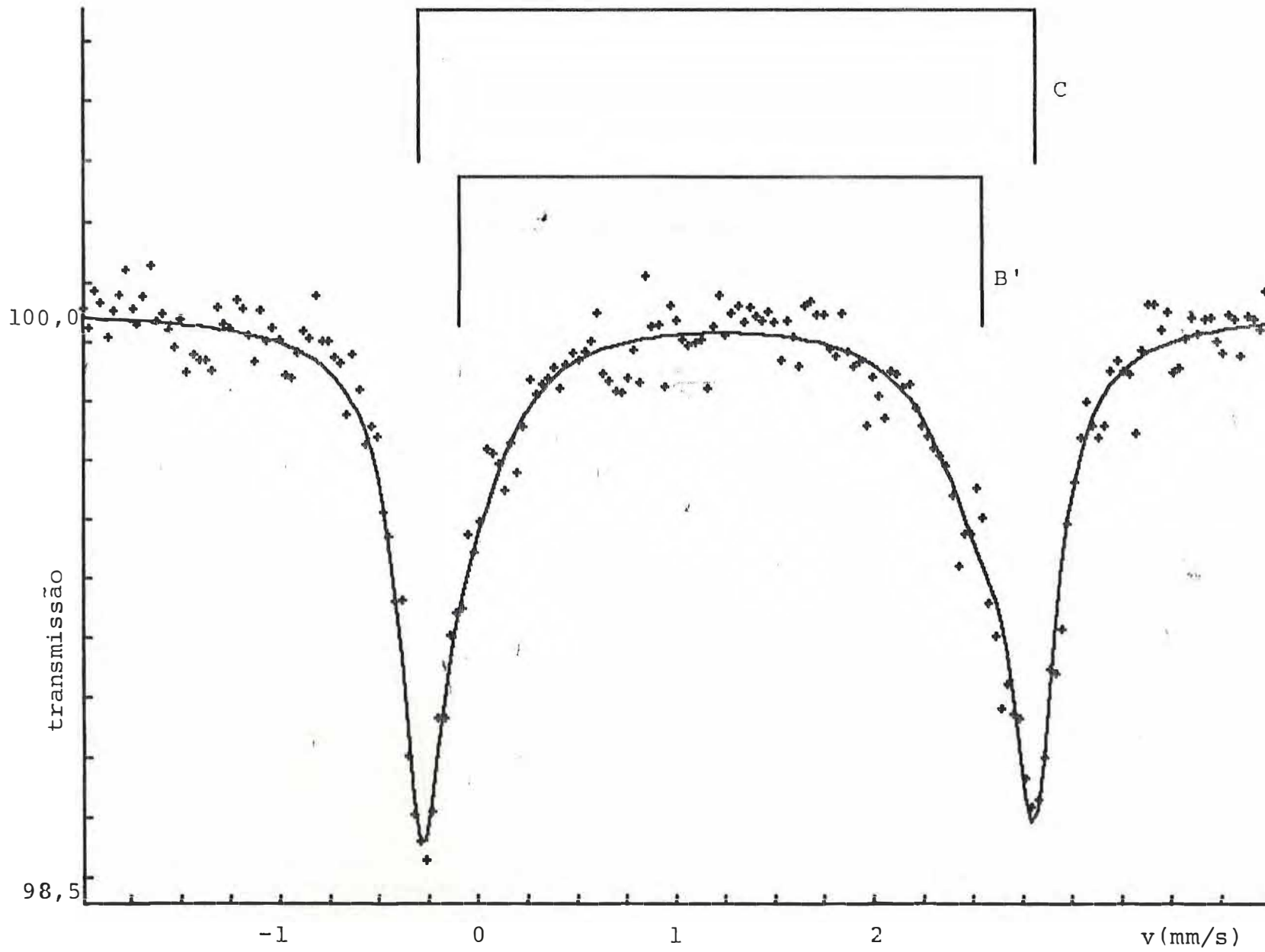


Figura V.13. Amostra 04. Temperatura 180 K (χ^2 0,737)

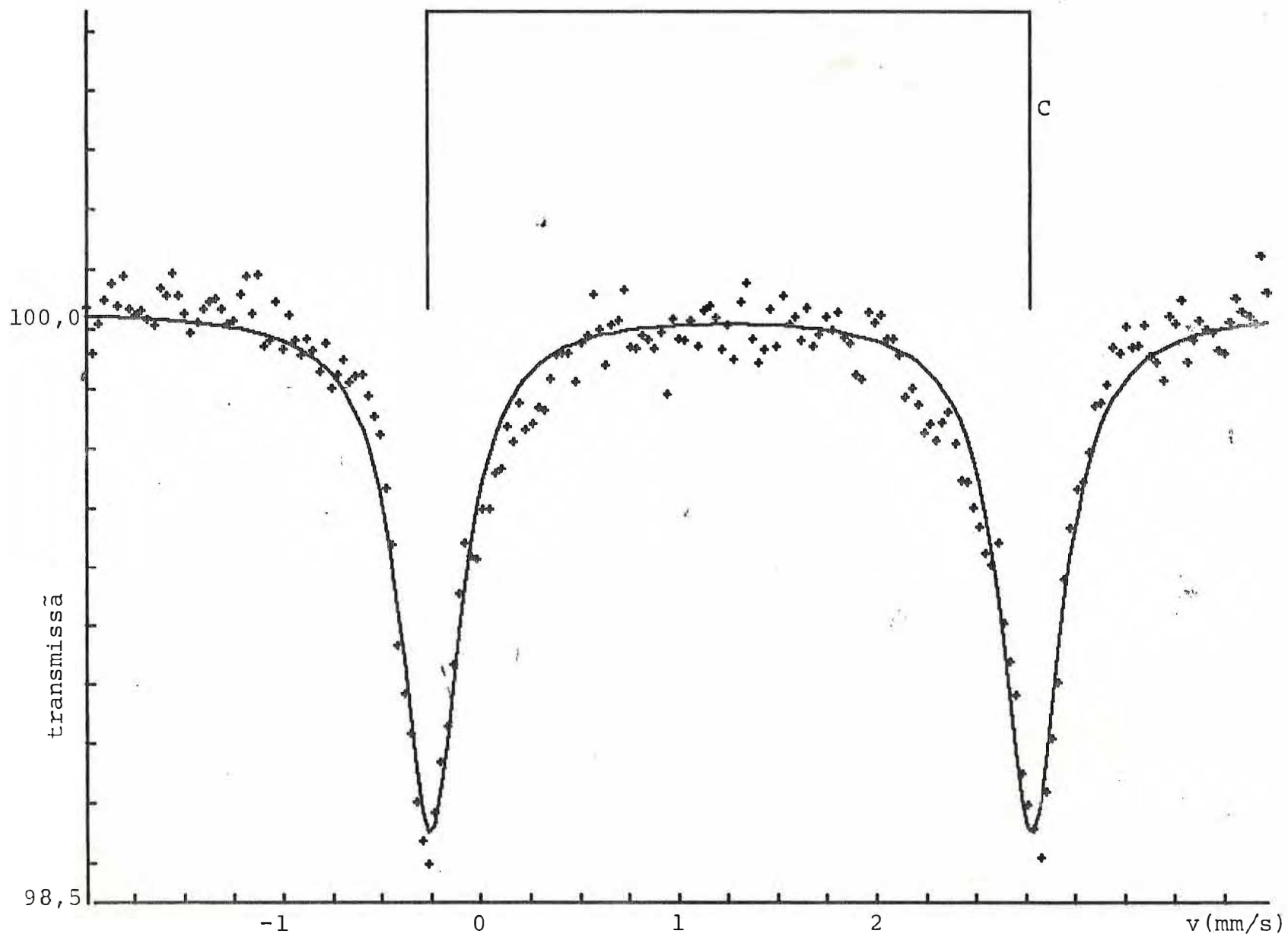


Figura V.14. Amostra 06. Temperatura 180 K ($\chi^2 = 1,265$)

TABELA V.3. Parâmetros Mössbauer
Medidas a Temperatura de 180 K.

AMOSTRA	SÍTIO	δ^+ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	$A_{X'}/A_{B'}$ (a)	
FeNb ₂ O ₆ (Sintética)	Fe ²⁺ (A')	1,26 ^(b)	2,10 ^(c)			
	01	Fe ²⁺ (A')	1,22	2,06	0,42	4,21
		Fe ²⁺ (B')	1,19	2,50	0,40	
	05	Fe ²⁺ (A')	1,23	2,04	0,37	2,02
		Fe ²⁺ (B')	1,21	2,37	0,50	
	08	Fe ²⁺ (A')	1,24	2,09	0,66	1,31
Fe ²⁺ (B')		1,20	2,60	0,38		
FeTa ₂ O ₆ ^(d) (Sintética)	Fe ²⁺ (C)	1,14	3,15	0,43		
	04	Fe ²⁺ (C)	1,20	3,10	0,26	1,10
		Fe ²⁺ (B')	1,17*	2,64	0,60**	
06	Fe ²⁺ (C)	1,20	3,04	0,37		

erros nos valores de δ , Δ e Γ < 0,02 mm/s

+ relativo ao ferro metálico

(a) X' representa o sítio A' para amostras do primeiro grupo e C' para as do segundo grupo.

(b) YAEGER et al., 1978

(c) EIBSCHÜTZ et al., 1967

(d) TAKANO et al., 1970

* erro de 0,04 mm/s

** erro de 0,03 mm/s.

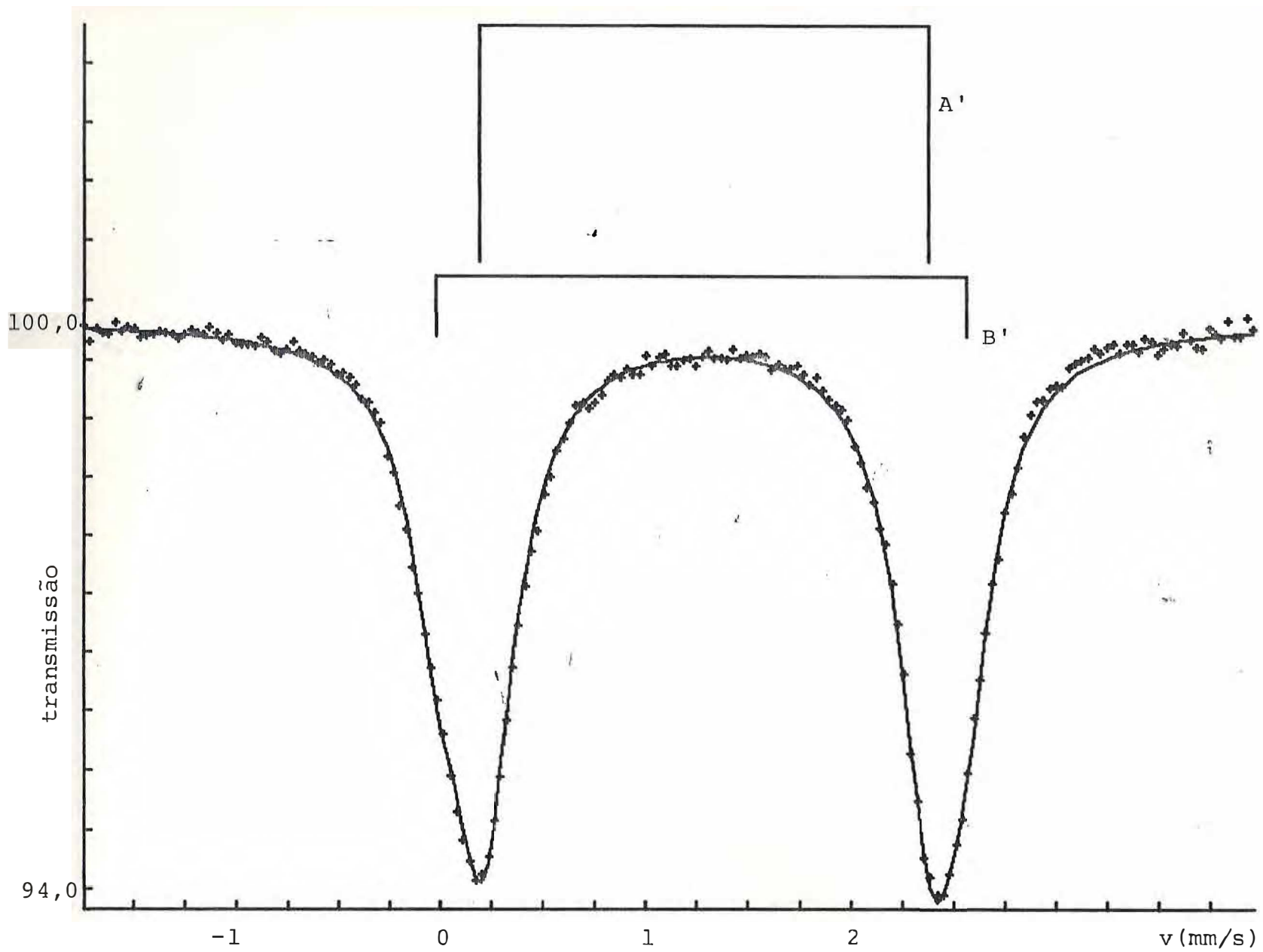


Figura V.15. Amostra 01. Temperatura 110 K ($\chi^2 = 1,230$)

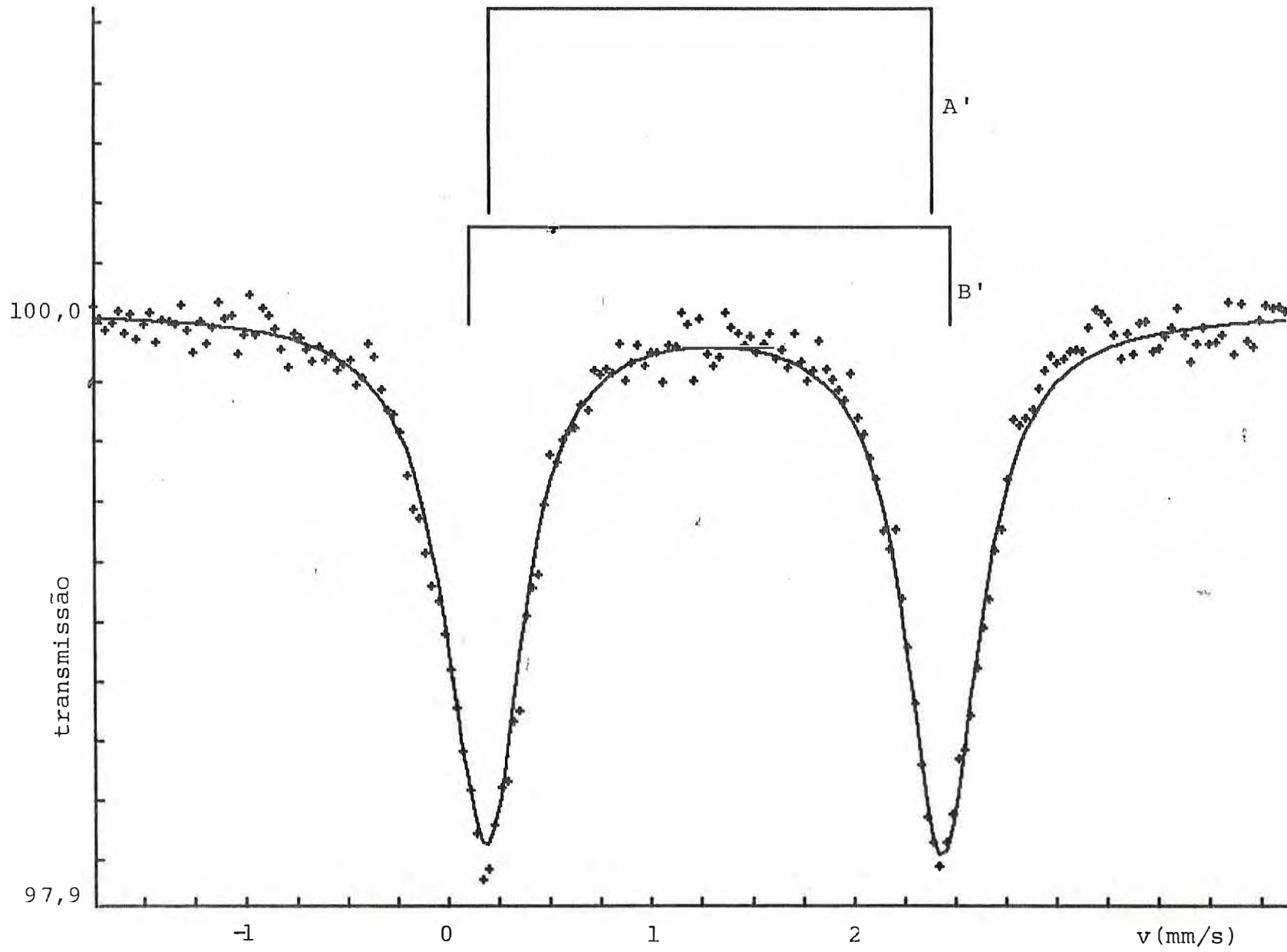


Figura V.16. Amostra 05. Temperatura 110 K ($\chi^2 = 0,889$)

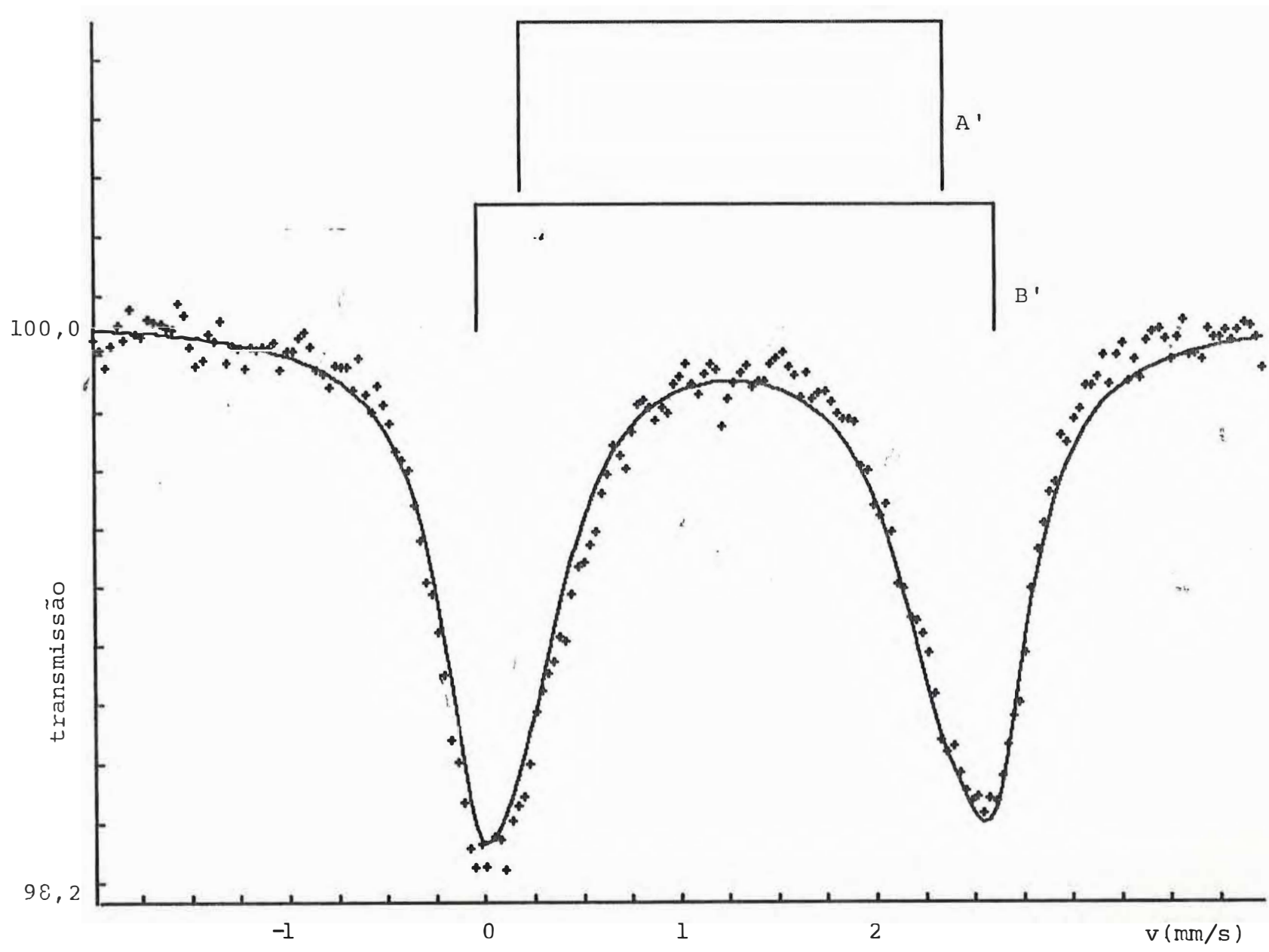


Figura V.17. Amostra 08. Temperatura 110 K ($\chi^2 = 1,425$)

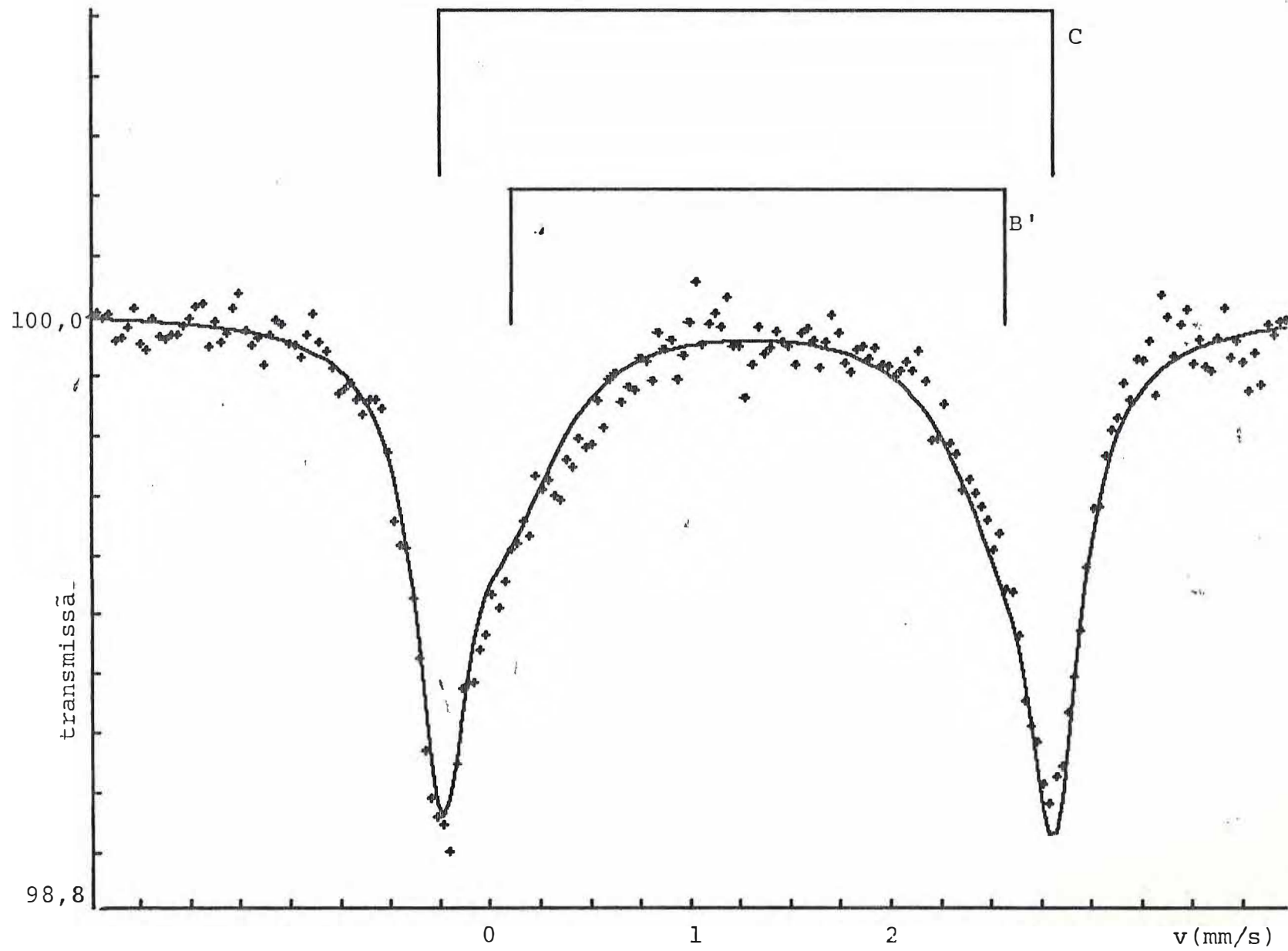


Figura V.18. Amostra 04. Temperatura 110 K ($\chi^2 = 1,826$)

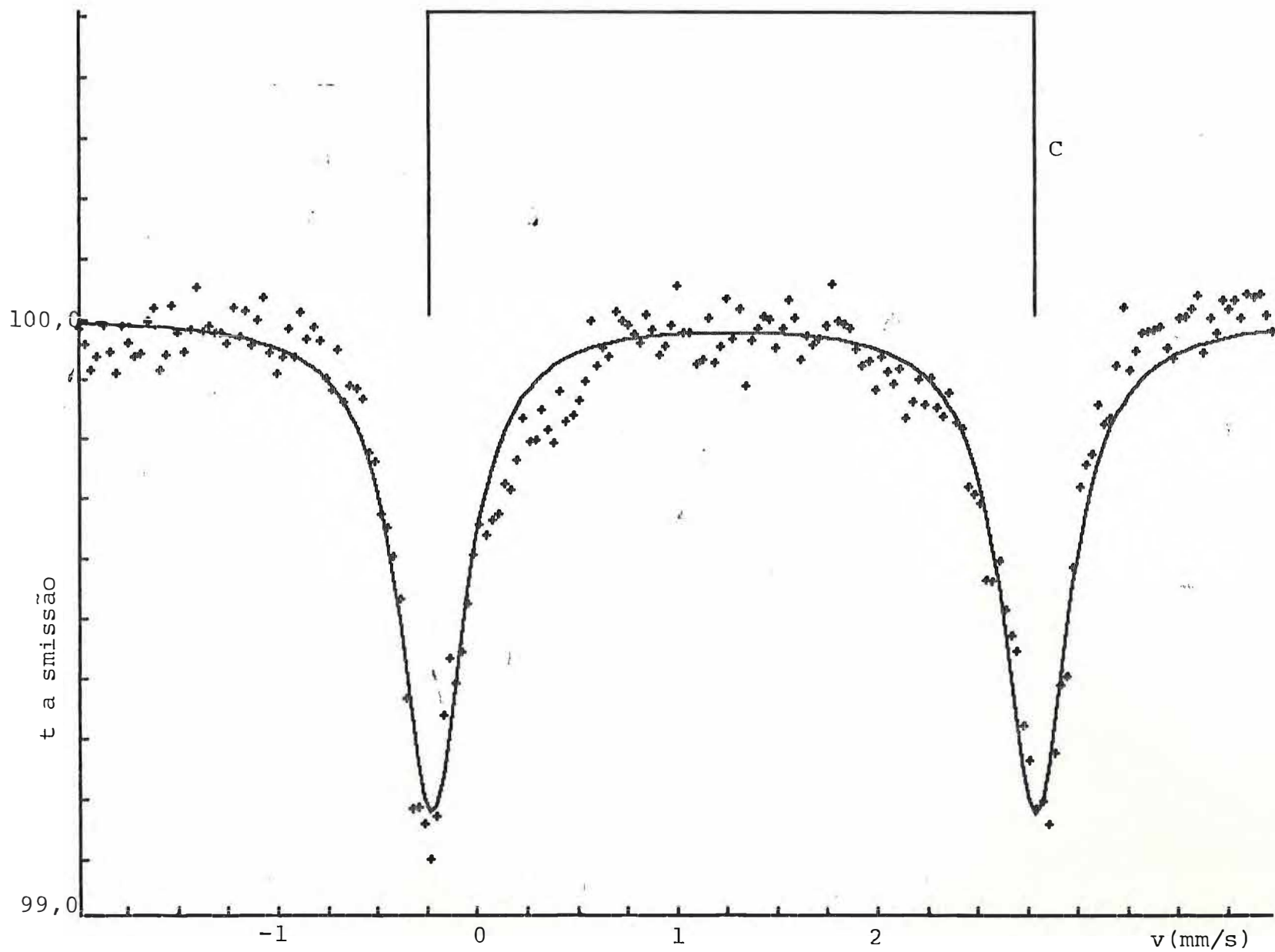


Figura V.19. Amostra 06. Temperatura 110 K ($\chi^2 = 1,457$)

TABELA V.4. Parâmetros Mössbauer
Medidas a Temperatura de 110 K

AMOSTRA	SÍTIO	δ^+ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	$A_{X'}/A_{B'}$ (a)	
FeNb ₂ O ₆ (Sintética)	Fe ²⁺ (A')	1,26 ^(b)	2,25 ^(c)			
	01	Fe ²⁺ (A')	1,24	2,21	0,39	3,96
		Fe ²⁺ (B')	1,22	2,60	0,31	
	05	Fe ²⁺ (A')	1,25	2,20	0,41	2,10
		Fe ²⁺ (B')	1,24	2,40	0,47	
	08	Fe ²⁺ (A')	1,25	2,20	0,66	1,30
Fe ²⁺ (B')		1,27	2,65	0,45		
FeTa ₂ O ₆ ^(d) (Sintética)	Fe ²⁺ (C)	1,24	3,15	0,43		
	04	Fe ²⁺ (C)	1,23	3,06	0,31	1,23
		Fe ²⁺ (B')	1,26*	2,45	0,67**	
06	Fe ²⁺ (C)	1,22	3,02	0,40		

erros nos valores de δ , Δ e Γ : <0,02 mm/s

+ em relação ao ferro metálico

(a) X' representa o sítio A' para as amostras do primeiro grupo e C para as do segundo grupo.

(b) YAEGER et al., 1978

(c) EIBSCHÜTZ et al., 1967

(d) TAKANO et al., 1970

* erro de 0,04 mm/s

** erro de 0,03 mm/s

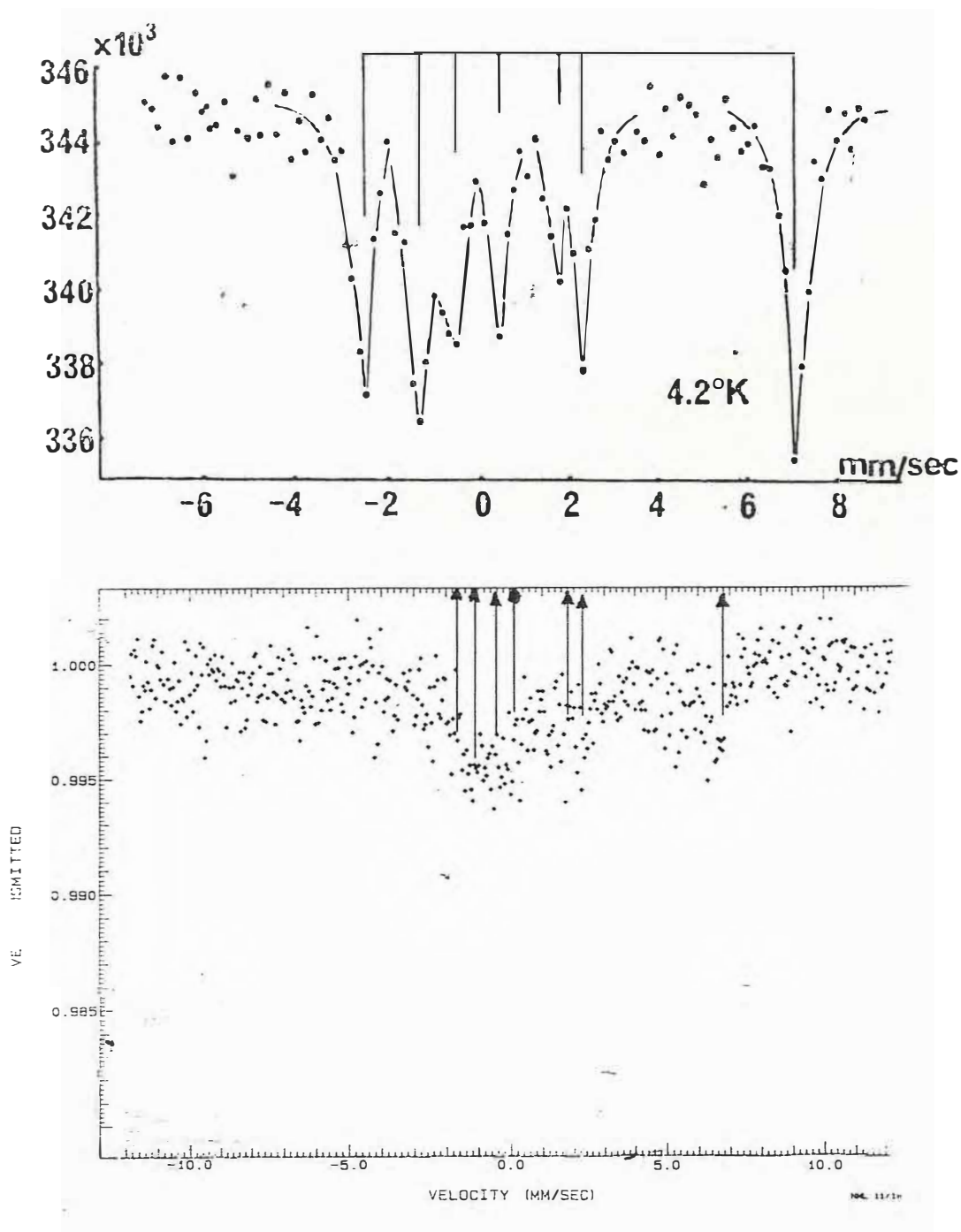


Figura V.20. (a) Espectro Mössbauer da Tantalita (FeTa_2O_6), por TAKANO et al. As linhas verticais são as linhas de absorção calculadas.

(b) Espectro Mössbauer da amostra na temperatura de hélio líquido. As linhas verticais representam, aproximadamente, as posições das sete linhas de absorção.

V.3. MEDIDAS DE DENSIDADES

Os valores das densidades das amostras, obtidas como descrito no Capítulo IV, e os respectivos valores dos teores de Nb_2O_5 e Ta_2O_5 , segundo o gráfico IV.1, são dados na Tabela seguinte, onde as amostras foram ordenadas por grupo:

AMOSTRA	DENSIDADE	% Nb_2O_5	% Ta_2O_5
01	5,5	68	12
02	5,9	52	28
05	6,3	36	44
07	5,6	64	16
08	5,8	56	24
09	5,4	74	6
03	7,6	0	80
04	7,6	0	80
06	7,6	0	80

CAPÍTULO VI

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

VI.1. AMOSTRAS DO PRIMEIRO GRUPO.

As figuras de V.1 a V.6 mostram os espectros Mössbauer, a temperatura ambiente, das seis amostras que compõem o primeiro grupo. Estas amostras foram identificadas mineralogicamente como pertencentes à solução sólida Columbita/Tantalita. Como já foi dito na Seção V.1, todos os espectros foram ajustados supondo-se a existência de dois sítios de Fe^{2+} , sendo a linha contínua, nas figuras, o resultado desses ajustes.

A proposta de ajuste com dois sítios justifica-se na existência de nítidos ombros nas curvas experimentais, indicando a presença de dois sítios de Fe não equivalentes.

Nos ajustes das amostras 07, 08 e 09, pequenas falhas podem ser observadas. Um terceiro sítio de ferro foi proposto não resultando, porém, em um melhor ajuste.

Nestas amostras o sítio denominado A, representando a maior fração de ferro contido na amostra (varia de 56% do ferro total na amostra 08 até cerca de 80% na amostra 01), tem parâmetros Mössbauer, δ e Δ , variando de 1,08/1,14 mm/s e 1,62/1,65 mm/s, respectivamente. Estes valores estão mostrados na tabela V.1.

Os valores dos deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar deste sítio concordam com os correspondentes parâmetros da Columbita sintética existente na literatura (ver tabela V.1) | EIBSCHÜTZ et al. - 1967|.

Espectros das amostras 01, 05 e 08 foram obtidos nas temperaturas de 110K e 180K, conforme mostram as figuras V.10, V.11, V.12, V.15, V.16 e V.17, com seus parâmetros apresentados nas tabelas V.3 e V.4.

Nestas temperaturas ocorre uma maior superposição dos dubletos, não sendo observado ombros nos espectros. Para ajustá-los, tivemos que impor um vínculo na razão entre as intensidades dos dois dubletos, razão esta, extraída do ajuste à temperatura ambiente onde a saliência do ombro na curva experimental possibilita um melhor ajuste.

Yaeger e colaboradores |YAEGER et al. - 1978| encontraram que o deslocamento isomérico de uma amostra sintética de Columbita é praticamente independente da temperatura e vale 1,26 mm/s, relativamente ao ferro metálico.

Para a amostra sintética de Columbita o desdobramento quadrupolar varia de 0,64 mm/s a 1000K até 2,35 mm/s a 80K. Esta dependência do quadrupolo com a temperatura pode ser causada pela interação spin-órbita, quando é considerado um determinado esquema de níveis de energia para a camada 3d do Fe^{2+} . Neste es-

quema não há mistura entre os orbitais tripleto, T_{2g} , e dubleto, E_g , e que das três funções de onda do orbital de menor energia, T_{2g} , duas são degeneradas [EIBSCHÜTZ et al. - 1967].

Neste trabalho foi observado que o deslocamento isomérico, δ , do sítio A' nas temperaturas de 180K e 110K não sofre nenhuma variação considerável (ver tabelas V.3 e V.4). O mesmo não po de ser dito com relação ao desdobramento quadrupolar nestas temperaturas: a 180K o valor de Δ é 2,06 mm/s, enquanto que a 110K vale 2,20 mm/s.

Comparando os valores de deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar obtidos no presente trabalho com aqueles dados na literatura (ver tabelas V.1, V.3 e V.4), nota-se haver concordância, sugerindo que o sítio A das amostras estudadas neste trabalho trata-se do mineral Columbita.

A discussão do sítio B será feita na seção VI.3.

VI.2. AMOSTRAS DO SEGUNDO GRUPO

As figuras V.7, V.8 e V.9 mostram os espectros, a temperatura am biente, das amostras 03, 04 e 06, que constituem o segundo grupo de amostras. O ajuste para as amostras 03 e 04 é feito supondo a existência de dois Fe^{2+} , os sítios B e C, enquanto o ajuste da amostra 06 foi conseguido com somente um sítio (sítio C). A linha contínua nos gráficos representa o resultado do ajuste pro-

posto.

O sítio C representa cerca de 60% de ferro total das amostras 03 e 04.

O sítio B, nas amostras 03 e 04, apresenta grande largura de linha, o que sugere ajustá-lo com dois dubletos, um dos quais com os mesmos parâmetros que os do sítio A do primeiro grupo, em substituição àquele. Várias tentativas foram realizadas, todas, porém, se mostraram infrutíferas. O sítio B será discutido na próxima seção.

Os espectros das amostras 04 e 06, mostrados nas figuras V.13 a V.19, foram obtidos nas temperaturas de 180K e 110K. Não foi observado nenhuma variação considerável nos parâmetros δ e Δ do sítio C. Nestas temperaturas continua-se a ajustar a amostra 04 com dois sítios de Fe^{2+} , os sítios B' e C, com o vínculo entre as intensidades. Para a amostra 06 continua sendo proposto o ajuste com somente o sítio C.

Comparando os parâmetros δ e Δ das amostras analisadas por este trabalho nas diferentes temperaturas, com seus correspondentes da Tantalita sintética encontrada na literatura (ver tabelas V.2, V.3 e V.4) [TAKANO, TAKADA - 1970], observa-se haver concordância total nos seus valores. A tantalita sintética mantém seu desdobramento quadrupolar constante entre 300K e 90K.

A Tantalita sintética apresenta, na temperatura de hélio líquido, um desdobramento magnético com sete linhas, o que demonstra a existência de um campo magnético e um gradiente de campo elétrico na região nuclear, cujos eixos de simetria não são coincidentes [TAKANO, TAKADA - 1970].

Os espectros obtidos da amostra 06, na temperatura de hélio líquido, no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer da UFRS e no Francis Bitter National Magnet Laboratory - MIT, apresentam um desdobramento magnético não resolvido que lembra o espectro obtido por Takano e Takada. A figura V.20 mostra os espectros da tantalita sintética e da amostra 06 obtido no MIT. Embora com um número bastante grande de contagens, o espectro da amostra 06 não é resolvido, pois trata-se de uma amostra natural pobre em ferro.

Das discussões acima podemos interpretar o sítio C, como sendo o mineral Tantalita.

VI.3. SÍTIO B

O sítio B das amostras estudadas neste trabalho, também característico de Fe^{2+} , apresenta valores de δ e Δ , a temperatura ambiente, variando entre 1,06/1,11 mm/s e entre 2,26/2,36 mm/s, respectivamente.

Nas temperaturas de 130K e 110K observa-se um aumento no valor

de Δ , porém, este aumento é menos acentuado que o correspondente aumento do desdobramento quadrupolar do sítio A.

A Columbita/Tantalita ocorre em rochas pegmatíticas e em depósitos aluvionares associados, principalmente, a muscovita, ao berilo, a wolframita, a ilmenita, ao quartzo, a turmalina e a cassiterita |BETEJTIN - 1977, DA COSTA - 1973, DANA - 1960, MASON - 1968|

Hogg e Meads |HOGG, MEADS 1970| obtiveram espectros de muscovitas naturais na temperatura ambiente e a 4,2K. Os parâmetros Mössbauer nestas temperaturas permaneceram praticamente inalterados. Os espectros ajustados com dois sítios octaédricos de Fe^{2+} e um sítio de Fe^{3+} , cujos parâmetros são: Fe^{2+} (A) $\delta \sim 1,40$ mm/s e $\Delta \sim 3,00$ mm/s; Fe^{2+} (B) $\delta \sim 1,40$ mm/s e $\Delta \sim 2,20$ mm/s e Fe^{3+} $\delta \sim 0,60$ mm/s e $\Delta = 0,80$ mm/s, com o deslocamento isomérico relativo ao Ferrocianeto de Potássio. Drago et al. e Coey, também estudaram muscovitas ajustando-as com parâmetros de Fe^{3+} , que concordam com os descritos acima |DRAGO et al. - 1976, COEY - 1980|

O Berilo ou Água Marinha, foi estudado por Perkin et al. |PERKIN et al. - 1977|. O espectro Mössbauer de uma amostra natural mostrou nitidamente a presença de dois sítios de ferro. Um dos sítios característico de Fe^{2+} , enquanto o outro característico de Fe^{3+} .

A análise da wolframita, a temperatura ambiente, revelou a presença de somente um sítio de Fe^{2+} , com parâmetros iguais a $\delta = 0,96$ mm/s (relativo ao Co) e $\Delta = 1,15$ mm/s. [HERZENBERG et al - 1968].

O espectro Mössbauer de uma amostra sintética de ilmenita foi interpretado em termos de dois sítios de Fe^{2+} , por Boekema et al. [BOEKEMA et al.]. A relação entre as intensidades destes dubletos é de 16. Os parâmetros do dubleto mais intenso, devido ao Fe^{2+} nas camadas de ferro, tem $\delta = 1,08$ mm/s e $\Delta = 0,69$ mm/s. O outro sítio apresenta valores iguais a 1,01 mm/s e 1,78 mm/s, para os parâmetros δ e Δ , respectivamente.

Amostras naturais de cassiterita foram estudadas por Banerjee et al. A amostra pulverizada teve sua parte magnética separada manualmente por meio de um imã. A parte paramagnética de uma das amostras foi estudada em função da temperatura e do campo magnético aplicado. Na temperatura ambiente os parâmetros Mössbauer δ e Δ , valem, respectivamente, 1,24 mm/s (relativo ao ferro natural) e 2,62 mm/s. Com a diminuição da temperatura nota-se um ligeiro crescimento no valor de Δ , enquanto o campo aplicado alarga a linha menos energética. A 1,4K o espectro apresenta com nitidez um dubleto, porém, em velocidades altas e baixas o espectro apresenta ombros não resolvidos, sugerindo uma ordenação magnética parcial [BANERJEE et al. - 1970].

A turmalina é um silicato de Boro e Alumínio de composição e es-

estrutura complexas. Há as turmalinas magnesianas, as turmalinas de ferro e as alcalinas. É admitido, apesar da complexidade de sua estrutura, apenas dois sítios octaédricos, o sítio 1 do Mg e o sítio 2 que contém Al. A cor das turmalinas é extremamente variável; as de ferro são pretas ou esverdeadas, dependendo da quantidade de ferro presente.

Scorzelli, em sua Tese de Mestrado, analisou amostras naturais de turmalina preta e verde. A turmalina preta teve seu espectro ajustado com dois sítios característicos de Fe^{2+} . Seus resultados concordam com resultados obtidos da literatura, que mostram que o Fe^{2+} pode ocupar posições de Al ou de Mg que diferem em suas simetrias. Para a turmalina de coloração verde o espectro apresenta, aparentemente, um único sítio de Fe^{2+} , cujos valores de δ e Δ são 0,86 mm/s e 2,39 mm/s, respectivamente. Há referências de que este tipo de turmalina difere da preta por possuir Fe numa única posição octaédrica (octaedro de Mg). A quantidade de ferro em octaedros de Al nesta turmalina é muito pequena |SCORZELLI, Tese Mestrado - 1975|.

Uma turmalina natural analisada |DE COSTER et al. - 1963| foi interpretada em termos de dois sítios de Fe^{2+} e um sítio de Fe^{3+} .

No trabalho de Lefelhocz et al |LEFELHOCZ et al - 1967| o espectro da turmalina foi interpretado com somente um dubleto de Fe^{2+} . Seus parâmetros δ e Δ concordam com os corresponden-

tes da turmalina verde analisada na Tese de Mestrado de Scorzelli.

Considerando os dados da literatura correspondentes aos minerais associados à Columbita/Tantalita, acima comentados, somente a Cassiterita e a Turmalina Verde possuem um único sítio de Fe^{2+} . Uma comparação dos parâmetros δ e Δ do sítio B ($\delta=1,08\text{mm/s}$ e $\Delta=2,30\text{mm/s}$) com os da cassiterita ($\delta=1,24\text{mm/s}$ e $\Delta=2,62\text{mm/s}$) e da turmalina verde ($\delta=0,86\text{mm/s}$ e $\Delta=2,39\text{mm/s}$), não os excluem como proposta para o sítio B. As diferenças observadas nos parâmetros são perfeitamente normais em se tratando de amostras naturais, onde os diferentes graus de cristalização, impurezas, etc., podem resultar em diferentes valores para o deslocamento isomérico e quadrupolo. Uma afirmação conclusiva só poderia ser feita com o auxílio de técnicas suplementares à Espectroscopia Mössbauer, tais como Fluorescência e Difratometria de Raios-X.

VI.4. TEORES DE Nb_2O_5 e Ta_2O_5

As tabelas de densidade da tantalita em função da quantidade de Ta_2O_5 tem uso comercial corriqueiro, sendo aceitas, com erro máximo de 5%, como indicadoras do teor de Ta_2O_5 presente na amostra.

Utilizando a curva de densidade mostrada na figura IV.1, onde estão assinaladas as densidades das amostras deste trabalho, foram estimados os teores de Nb_2O_5 e Ta_2O_5 (Ver tabela da Seção V.3). De acordo com a curva da figura IV.1 as amostras do segundo gru

po não contém columbita, sendo, portanto, tantalitas "puras". Os correspondentes espectros Mössbauer não apresentam nenhuma componente do sítio A, interpretado como sendo de Columbita, concordando com o resultado fornecido pela tabela.

As amostras do primeiro grupo não apresentam um comportamento único com relação aos teores de Nb_2O_5 e Ta_2O_5 .

Os espectros das amostras 09, 01 e 07, cujos teores de pentóxido de tântalo são 6%, 12% e 16%, respectivamente, não apresentam nenhuma componente relativa ao mineral tantalita. A ausência deste sítio em seus espectros pode ser entendida pela pequena concentração de ferro ressonante nas amostras, mesmo considerando que todo o tântalo esteja ligado ao ferro e não ao manganês.

Os espectros das amostras 08, 02 e 05, cujos teores de Ta_2O_5 são 24%, 28% e 44%, respectivamente, também não apresentam nenhuma componente correspondente à tantalita.

Considerando que a contribuição do sítio da tantalita para a amostra 05 é comparável à contribuição da columbita, o fato do espectro Mössbauer desta amostra apresentar somente o sítio da columbita parece indicar que o tântalo presente na amostra está ligado ao manganês, não contribuindo, portanto, com espectro ressonante.

VI.5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, utilizamos a Espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe para caracterizar o tipo de ferro associado à solução sólida Columbita/Tantalita provenientes de várias regiões do interior do Ceará.

As amostras foram divididas em dois grupos, segundo seus parâmetros Mössbauer. Estes parâmetros foram estudados em função da temperatura. As amostras do primeiro grupo foram ajustadas por meio de dois sítios de Fe^{2+} : o sítio A e o sítio B. Uma das amostras do segundo grupo foi ajustada com somente um sítio de Fe^{2+} , o sítio C, as restantes com este sítio e mais um outro idêntico ao sítio B das amostras do primeiro grupo.

O sítio A foi interpretado como sendo o mineral Columbita. O sítio C das amostras do segundo grupo foi identificado como sendo o mineral Tantalita.

Não foi observado, em nenhuma das amostras analisadas, a ocorrência simultânea dos sítios A e C, que correspondem aos minerais Columbita e Tantalita, respectivamente.

Não foi possível, exclusivamente a partir dos parâmetros Mössbauer, caracterizar conclusivamente o sítio B. É sugerido, segundo estes parâmetros, tratar-se da Cassiterita ou Turmalina verde.

As densidades das amostras foram determinadas e os teores de Nb_2O_5 e Ta_2O_5 estimados a partir de uma tabela de densidades, que e utilizada comercialmente. É sugerido que o Ta na amostra 05 liga-se preferencialmente ao Mn.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BANERJEE, S.K., JOHNSON, C.E. and KRS, M. Nature, 225, 173/5 (1970).
- BETEJTIN, A. Curso de Mineralogia. 3^a Edición. Editorial MUR (Moscu - 1977).
- BOEKEMA, C., van der WOUDE, F. and SANATZKY, G.A.J. Physique Coll. C6, Suppl. 12, 37, pp 503 (1976).
- COEY, J.M.D. Atom. Energy Review 18, 1 (1980).
- COSTER, M.D., POLLAK, H. and AMELINCKX, S. Phys. Stat. Sol. 3, 283 (1963).
- DA COSTA, F.E.V.T.B. Perfil Analítico da Columbita - Tantalita. Boletim Nº 9. DNPM. (Rio de Janeiro - 1973).
- DANA, J.D. and HURLBUT, C.S. Manual de Mineralogia, 17^a Edición. Editorial Reverté (1960).
- DANON, J., Lectures on the Mössbauer Effect (Gordon and Breach, Science Publishers, N.York (1968).
- DRAGO, V., SAI TOVITCH, E.B. and DANON, J. J. Inorg. Nucl. Chem. 39, 973/79 (1976).
- EIBSCHÜTZ, M., GANIEL, U. and SHTRIKMAN, S. Phys. Rev. 156(2), 259-61 (1967).
- GOLDANSKII, V. I. and MAKAROV, E.F., "Fundamentals of Gamma-Resonance Spectroscopy" in Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy, ed. by V.I. Goldanskii and R.H. Herber (Academic Press, N. York, 1971).
- GREENWOOD, N.N. and GIBB, T.C., Mössbauer Spectroscopy (Chapman and Hall Ltd., London, 1971).