



Departamento de Geociências

**CRISTALOQUÍMICA DA COLUMBITE E DA TAPIOLITE
(PEGMATITOS DA ZAMBÉZIA, MOÇAMBIQUE)**

JOSÉ ANTÓNIO PAULO MIRÃO

Dissertação apresentada à Universidade de Évora para a
obtenção do grau de Doutor em Geologia

ORIENTADOR: Prof. Doutora Maria Ondina Figueiredo (Prof. Catedrática convidada do Dep. de Ciências dos Materiais da Universidade Nova de Lisboa e Investigadora-coordenadora do Instituto de Investigação Científica Tropical)

CO-ORIENTADOR: Prof. Doutor Pedro Nogueira (Prof. Auxiliar do Dep. de Geociências da Universidade de Évora)

Universidade de Évora

2003

Universidade de Évora
Departamento de Geociências

CRISTALOQUÍMICA DA COLUMBITE E DA TAPIOLITE
(PEGMATITOS DA ZAMBÉZIA, MOÇAMBIQUE)

JOSÉ ANTÓNIO PAULO MIRÃO

Dissertação apresentada à Universidade de Évora para a
obtenção do grau de Doutor em Geologia

ORIENTADOR: Doutora Maria Ondina Figueiredo (Prof. Catedrática convidada do
Dept. de Ciências dos Materiais da Universidade Nova de Lisboa e Investigadora-coordenadora do
Instituto de Investigação Científica Tropical)

CO-ORIENTADOR: Doutor Pedro Nogueira (Prof. Auxiliar do Dept. de Geociências
da Universidade de Évora)



143 852

2003

ERRATA

Devido a deficiências de processamento informático detectaram-se as seguintes gralhas e erros: (os números dizem respeito a: página - linha)

- 4 – 3: Requisito
- 4 – 24: Carácter
- 5 – 22: Mobilização
- 6 – 2: Desenvolvimento
- 9 – 26: Ênfase
- 13 – 1: Longinquamente
- 15 – 1: Encarada
- 20 – 3: No binómio
- 21 – 20: Privilegia
- 25 – 15: Artística
- 25 – 17: Reivindicar
- 27 – 9: Um leque
- 32 – 19: Itens
- 33 – 19: Compreensão
- 36 – 6: Estrutura
- 36 – 19: Descoberta
- 47 – 25: Supérfluo
- 48 – 24: Incipiente
- 59 – 5: Deliberadamente

RESUMO

O presente trabalho aborda as características cristalquímicas dos niobotantalatos com fórmula geral AB_2O_6 ($A = Fe, Mn$; $B = Nb, Ta$), oriundos da província da Zambézia, Moçambique, sob os pontos de vista composicional e estrutural (análise topológica das estruturas cristalinas e estudo da estrutura electrónica).

Estes minerais assumem arranjos estruturais derivados da fase α - PbO_2 (columbites) e do rútilo (tapiolites), com modificações estruturais em função da composição, num espaço morfotrópico com interesse geofísico. Apesar de não se explorar directamente tal aspecto, pretende-se também que os resultados obtidos contribuam para o conhecimento de compostos análogos, utilizados como materiais.

A composição destes minerais foi estudada por convergência de dados provenientes de três técnicas de micro-análise: microsonda electrónica, microsonda fotónica (recorrendo a radiação de sincrotrão) e microsonda protónica. Os resultados mostram que as amostras estudadas se dispõem no tradicional quadrilátero, de forma ampla, sugerindo uma grande variabilidade composicional e uma evolução das columbites com gradual enriquecimento em Mn e Ta, relativamente a Fe e Nb. Apesar da abundância de elementos menores depender da sua disponibilidade no fluido, foi possível reconhecer que a incorporação destes elementos é favorecida pela presença de Nb na estrutura das columbites. Na tapiolite, a presença deste elemento parece facilitar também a incorporação de elementos menores; contudo, estes são menos abundantes do que na columbite. O zonamento químico em áreas extremamente reduzidas dos cristais analisados sugere a presença de micro- ou nanodomínios onde os elementos menores se concentram preferencialmente.

A aproximação topológica às estruturas cristalinas mostra que os elementos menores incorporados são aqueles que permitem reduzir - ou pelo menos não aumentar - a tensão cristalquímica na estrutura. Esta tensão resulta essencialmente da coexistência de posições octaédricas com dimensões distintas, ocupadas por metais pentavalentes e bivalentes, e é particularmente intensa nas tapiolites, onde os octaedros estão concatenados partilhando arestas, e nas columbites de Mn. Compensa-se esta tensão através da localização descentrada dos metais pentavalentes no octaedro de coordenação. Por outro lado, foi possível demonstrar que estes catiões se apresentam subligados, enquanto os metais bivalentes estão sobreligados.

Foram efectuados ensaios de tratamento térmico de columbites e tapiolites para induzir ordenação catiónica na estrutura, reconhecida através dos espectros de difracção de raios-X. O comportamento estrutural das amostras, tanto de columbites como de tapiolites, estudadas é semelhante ao amplamente relatado na bibliografia, mas registou-se que 2 horas

de aquecimento as 1000°C são suficientes para que a estrutura cristalina sofra ordenação. A tapiolite evidenciou oxidação mais ou menos extensa, em função do hábito dos grãos aquecidos.

As mesmas amostras foram utilizadas para recolher espectros de absorção de raios-X, recorrendo a radiação de sincrotrão, nas descontinuidades K do oxigénio e $L_{2,3}$ dos metais (Fe e Mn). Para a interpretação destes espectros, foi desenvolvido um trabalho extenso de simulação *ab-initio* de espectros, considerando compostos modelo (óxidos duplos de Fe/Mn, Nb/Ta). Os espectros da descontinuidade K do oxigénio mostram uma extensa hibridação dos estados $2p$ deste elemento com estados d dos metais, perturbados pela ligação química.

A modificação da intensidade relativa de diversos pormenores dos espectros $L_{2,3}$ dos metais Fe e Mn, mostra que estes elementos se oxidam parcialmente durante o processo de tratamento térmico, sendo a oxidação mais importante à superfície dos fragmentos cristalinos.

Palavras Chave: columbite, tapiolite, trirútilo, α -PbO₂, sincrotrão, XAS, “bond valence”, microsonda fotónica, microsonda-PIXE, simulação.

ABSTRACT

The crystal chemistry, composition and structure, of niobium and tantalum minerals with general formula AB_2O_6 ($A = Fe, Mn; B = Nb, Ta$) are studied. A topological analysis of crystal structure is developed and the electronic structure is study on the basis of experimental x-ray absorption spectra and *ab-initio* calculations.

The crystal structures of these minerals are derivatives of the α - PbO_2 and the rutile structures – respectively for columbites and tapiolites. Structural details are composition-dependent in a morphotropic space with geophysical importance. The results of this work can significantly improve the understanding of properties in analogous materials with industrial/technological applications, although this was not the main purpose of the Thesis.

The studied samples were collected in the Zambézia province, Mozambique. The chemical composition of these minerals was studied by a combination of three microanalytical techniques: electron microprobe, photon microprobe and proton microprobe. The plot of analysed samples within the traditional quadrilateral ($FeNb_2O_6$ - $MnNb_2O_6$ - $MnTa_2O_6$ - $FeTa_2O_6$) exposes the large data dispersion. A compositional evolution trend due to the increment of $Mn/(Mn+Fe)$ and $Ta/(Ta+Nb)$ ratios is suggested. Although minor element concentrations depend on geochemical features (such as the abundance in the fluid) their incorporation is constrained by the presence of Nb in the structure of columbite. The same mechanism seems to be present for tapiolite, despite minor elements being less abundant. The observed chemical heterogeneity in very small areas suggests the presence of micro- or nano-domains where minor elements are concentrated.

A topological approach to the crystal structures shows that incorporated minor elements are those that decrease or, at least, do not increase, the stress in the crystal structure. Such crystal chemical stress is the result of coexistence of two octahedral positions with different dimensions, occupied by bivalent and pentavalent ions; it is particularly strong for tapiolites and Mn-columbites. The stress is partially relaxed by moving the pentavalent ions to an off-centre position in the coordination octahedron. These metals ions are underbonded while bivalent cations are overbonded.

Cationic ordering in the structure of columbites and tapiolites was induced by thermal treatment experiments and monitored by x-ray diffraction. The observed structural behaviour is analogous to the one reported by other authors; however, only 2 hours of heating in air at 1000°C were enough to obtain an ordered structure in the studied samples. Tapiolite exhibits some oxidation dependent on the habit of the crystal fragment.

X-ray absorption spectra at the O-*K* edge and at Fe and Mn $L_{2,3}$ edges were collected from the same samples. Confrontation with spectra collected from simple compounds and *ab-initio* simulation were done to improve the interpretation of experimental spectra. Some features of O 1s spectra are explained by hybridization between oxygen 2p states and metal *d* states disturbed by chemical bonding.

The variation of relative intensities of some features in Fe and Mn $L_{2,3}$ spectra implies that these elements are oxidized by heat treatment in air; the oxidation is more intense on the surface of crystal fragments.

Key Words: columbite, tapiolite, trirutile, α -PbO₂, synchrotron, XAS, bond valence, photon microprobe, proton microprobe, simulation.

AGRADECIMENTOS

A realização desta tese só foi possível com o apoio financeiro de:

- PRODEP - Medida 5/Ação 5.3, Formação avançada para o Ensino Superior.
- Nos últimos dois anos de execução, o trabalho foi apoiado financeiramente pelo Centro Geofísico de Évora.
- União Europeia (quadro dos programas Human Capital Mobility e Training and Mobility of Researchers) que financiou a realização de experiências nos sincrotrões de BESSY e do LURE.

Em primeiro lugar expresso o meu agradecimento à Professora Maria Ondina Figueiredo, minha orientadora, pela sua orientação ao longo deste trabalho e pela sua persistência que, permanentemente, abre novas oportunidades.

Ao Professor Pedro Nogueira, meu co-orientador, agradeço ter-se disponibilizado para sancionar este trabalho junto da Universidade de Évora. O seu estímulo e observações ao manuscrito final contribuíram para a execução desta tese.

Ao Centro de Mineralogia e Cristalografia do Instituto de Investigação Científica Tropical (IICT) agradeço a disponibilização de meios técnicos e bibliográficos que permitiram a realização deste trabalho. Ainda do IICT: à Teresa e à D. Maria Laura, o meu agradecimento.

Aos Doutores W. Braun, P. Bressler e R. Mittbank (BESSY), e ao Prof. Pierre Chevallier (LURE), os meus agradecimento pelo apoio concedido nas experiências de espectroscopia de absorção de raios-X e de análise por microsonda fotónica.

Ao Prof. Doutor Machado Leite e ao Doutor Farinha Ramos, do Laboratório do Instituto Geológico e Mineiro, S. Mamede de Infesta, agradeço a disponibilidade de utilização da microsonda electrónica da Instituição.

Ao Colega Jorge Ferreira agradeço o inestimável apoio que me prestou, com o desejo de que voltemos a trabalhar juntos.

Agradeço ao Instituto de Tecnologia Nuclear ter permitido o uso da microsonda protónica para a obtenção dos mapas de zonamento químico, em especial ao Dr. Luís Cerqueira por todo o apoio técnico concedido.

Com esta tese fecha-se um ciclo que se iniciou com a minha entrada na Universidade de Évora, como assistente estagiário. Por esta oportunidade, agradeço ao Prof. Fernando Barriga e ao saudoso Prof. Francisco Gonçalves, pela confiança em mim depositada.

Agradeço à minha Família e aos meus Amigos pela sua paciência e carinho ao longo destes anos.

... à Bia, ao Pedro e à Paula...

Índice

Resumo e palavras-chave	ii
Abstract and key-words	iv
Agradecimentos	vi
Índice	viii
Preâmbulo	1
Capítulo 1. Aspectos mineralógicos e cristalóquímicos dos niobotantalatos (Fe,Mn)(Nb,Ta)₂O₆	5
1.1. Enquadramento geológico dos Pegmatitos do Alto Ligonha, Moçambique	8
1.2. Domínio composicional e estrutura da columbite e da tapiolite	11
1.3. Implicações cristalóquímicas das estruturas “ α -PbO ₂ ” e “rútilo” em Geofísica	13
1.4. Geoquímica global do nióbio e do tântalo	15
1.5. Columbites e tapiolites enquanto materiais	17
Capítulo 2. Microanálise e Composição das Columbites e da Tapiolite	19
2.1. Análises com microsonda electrónica: elementos maiores	22
2.2. Análises com microsonda fotónica: elementos menores e vestigiais	25
2.2.1. Princípios e instrumentação	25
2.2.2. Condições analíticas e tratamento de dados	32
2.2.3. Relação entre a estrutura cristalina e a incorporação de elementos menores e vestigiais	34
2.2.4. Relação entre elementos maiores e a incorporação de elementos menores	35
2.3. Mapeamento químico utilizando uma microsonda protónica	42
2.3.1. Princípios e instrumentação	42
2.3.2. Resultados	43
2.4. Análise e discussão de resultados	50
Capítulo 3. Análise topológica das estruturas das columbites e da tapiolite	52
3.1 Estrutura das columbites e tapiolite: generalidades	54
3.1.1 Estruturas cristalinas semelhantes	58
3.1.2. Fenómenos de ordem-desordem.	61
3.2. Cristalóquímica comparativa e estruturas ideais de empacotamento denso	63

3.3. Abordagem às ligações de valência em sólidos (<i>bond valence approach</i>)	73
3.3.1. Apresentação do método	73
3.3.2. Modelação de niobotantalatos recorrendo à teoria da valência de ligações	79
3.4. Discussão de resultados	86
Capítulo 4. Tratamento Térmico e Difracção das Columbites e da Tapiolite	92
4.1 Amostras estudadas	94
4.2 Condições experimentais	96
4.3. Apresentação e discussão de resultados	98
Capítulo 5. Espectroscopia de absorção de Raios-X a baixas energias das Columbite e da Tapiolite	104
5.1. Espectroscopia de Absorção de Raios-X em Mineralogia e Ciências do Estado Sólido	106
5.2. Instrumentação, aquisição e tratamento de dados	114
5.3. Simulação e modelação dos espectros de absorção de raios-X	118
5.4. Estudo da descontinuidade de absorção K de oxigénio	122
5.4.1. Espectros experimentais	122
5.4.2. Simulação dos espectros	130
5.5. Espectroscopia absorção de raios-X na descontinuidade $L_{2,3}$ dos metais	137
5.6. Análise e discussão de resultados	145
Capítulo 6. Considerações finais e trabalho futuro	152
Bibliografia	158

PREÂMBULO

A Mineralogia moderna tem evoluído rapidamente e não pode ser confundida com a ciência descritiva do início do século passado. A incidência nos processos e a convergência, no objecto e no método, com as ciências de base criam novos desafios e novas oportunidades. Os investigadores em Mineralogia, Física e Química do Estado Sólido e Engenharia de Materiais usam hoje ferramentas instrumentais comuns, desde avançadas espectroscopias de raios-X recorrendo a radiação de sincrotrão, a técnicas de "computação experimental" baseadas em sólidos conceitos de mecânica quântica ou na aproximação iónica.

Também no objecto de estudo tem diminuído a distância entre diversas disciplinas às quais se atribuíam anteriormente uma contribuição de ciência de base distinta. Actualmente, o que diferencia a Física do Estado Sólido da Mineralogia é que a primeira aborda essencialmente compostos simples, cujas propriedades explora em profundidade enquanto a segunda lida com uma vasta gama de compostos, geralmente mais complexos e que, por isso, não é possível abordar com idêntica abrangência. Por outro lado, as aplicações tecnológicas de compostos como as perovskites ou as espinelas induzem o estudo das propriedades dos compostos naturais por Físicos ou Engenheiros de Materiais, enquanto a possibilidade de estudo dos materiais do núcleo terrestre, por meios instrumentais e técnicas computacionais, impelem os Geocientistas para o estudo de compostos simples.

É objectivo geral desta tese contribuir para dar resposta a algumas perguntas sobre um grupo de minerais com fórmula geral $A^{2+}B^{5+}_2O_6$, em que A^{2+} é ferro ou manganês e B^{5+} é nióbio ou tântalo, sendo que as estruturas cristalinas predominantes são derivadas dos arranjos atômicos do rútilo (TiO_2 tetragonal) e da fase sintética ortorrômbica α - PbO_2 . Utilizaram-se técnicas físico-químicas avançadas, tendo sempre presente o contexto geológico e sem olvidar eventuais contributos para a Ciência dos Materiais.

Este volume está organizado da forma que se segue. O primeiro capítulo apresenta os minerais estudados e a problemática abordada, sendo referidas eventuais consequências deste estudo em outras áreas científicas. No segundo capítulo descreve-se a caracterização composicional das columbitas e tapiolites estudadas, destacando a incorporação de elementos fora do espaço composicional fundamental destes óxidos complexos; foram utilizadas três técnicas de micro-análise, recorrendo a feixes de electrões, de raios-X e de protões. No terceiro capítulo apresentam-se as estruturas cristalinas destes minerais em detalhe e desenvolvem-se modelos topológicos e cristaloquímicos, baseados na comparação com

estruturas de empacotamento denso de aniões, no contexto da teoria recentemente desenvolvida sobre as valências efectivas de ligação (*bond valence theory*, Brown, 2002). O quarto capítulo é um contributo para a compreensão de processos de ordem-desordem nestes minerais, descrevendo experiências de tratamento térmico efectuadas e interpretando os resultados de difracção de raios-X obtidos. No quinto capítulo descreve-se a aplicação de espectroscopias de raios-X à caracterização da especiação dos metais presentes e da estrutura electrónica destes minerais; o recurso à simulação *ab-initio* mostrou-se essencial na interpretação dos dados experimentais. Finalmente, no sexto e último capítulo apresentam-se as principais conclusões do estudo desenvolvido e esboçam-se caminhos para investigação futura.

CAPÍTULO 1

Aspectos Mineralógicos e Cristalquímicos dos Niobotantalatos



Os niobotantalatos de fórmula geral AB_2O_6 são minerais típicos dos pegmatitos, onde ocorrem associados a quartzo, micas e feldspatos. Por facilidade logística, neste estudo recorreu-se a amostras anteriormente colhidas e catalogadas no âmbito das actividades do Instituto de Investigação Científica Tropical (IICT) na Província Pegmatítica do Alto Ligonha (Zambézia) em Moçambique. Como o estudo focará essencialmente aspectos minero-cristalográficos, a envolvência geológica só é abordada sumariamente para enquadramento das amostras estudadas.

No entanto, é extremamente motivante reconhecer que estes minerais constituem uma riqueza endógena de Moçambique. Os minerais $A^{2+}B^{5+}_2O_6$ são uma importante fonte de Nb¹ e Ta. A produção de concentrados destes elementos tem crescido nos últimos anos (fig. 1.1), função das necessidades da indústria de ponta. Cerca de 50% do tântalo produzido é usado em

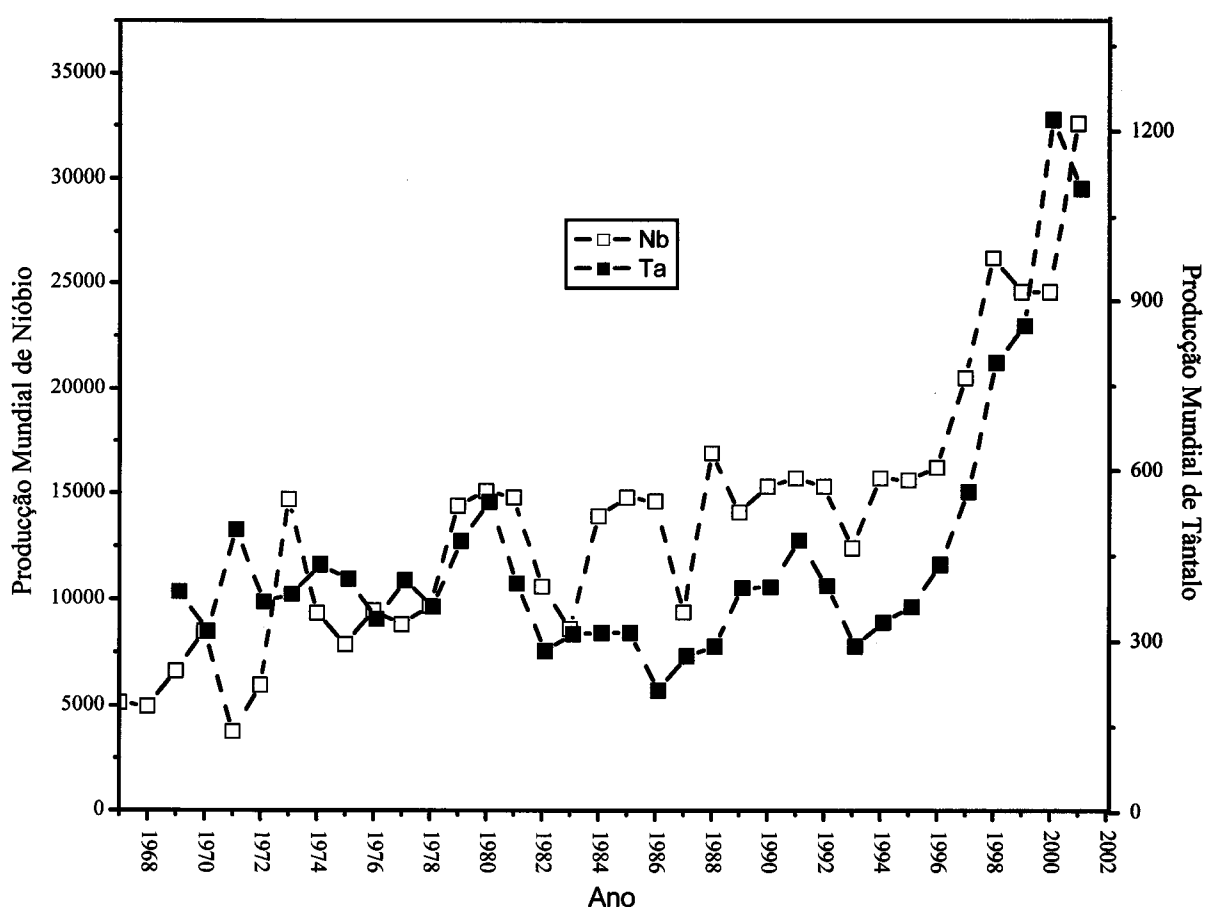


Figura 1.1. Produção mundial de nióbio e de tântalo entre 1968 e 2002. Fonte: *United States Geological Survey*, dados provisórios actualizados em Setembro de 2002.

¹ Apesar de maior parte do nióbio provir de minerais com estrutura do tipo pirocloro, em maciços carbonatíficos.

condensadores para computadores, sistemas de comunicações e instrumentação de controlo de aviões, mísseis e sistemas de armas. Porque tem um ponto de fusão elevado, combinado com o Co, Fe e Ni, o tântalo é ainda usado em super-ligas para a indústria aeroespacial. O nióbio tem uma refractoridade semelhante, sendo igualmente usado nestas ligas quando a resistência a altas temperaturas é um factor essencial.

A estrutura cristalina e a constituição química destes minerais permitirá, no contexto das Ciências Mineralógicas, estudar processos cristaloquímicos, tais como: estabilidade e transições de fases, fenómenos de ordem-desordem, soluções sólidas e incorporação selectiva de elementos menores. Em concreto, pretende-se que este estudo seja relevante para a compreensão dos seguintes aspectos:

- a) relação entre as estruturas rútilo e α -PbO₂ e subsequentes constrangimentos geoquímicos, com eventuais consequências na mineralogia a altas pressões;
- b) comportamento do nióbio e tântalo em pegmatitos e mecanismos de enriquecimento, com eventuais consequências na geoquímica global destes elementos e, consequentemente, na discriminação Nb-Ta no magmatismo associado a Zonas de Subducção;
- c) possibilidades de incorporação de elementos menores e consequências na estabilidade de estruturas para aplicações tecnológicas.

1.1. Enquadramento geológico dos pegmatitos do Alto Ligonha, Moçambique

Como foi anteriormente referido, o estudo que se apresenta é essencialmente uma reflexão mineralógica, onde a proveniência das amostras é um aspecto secundário. No entanto, apresenta-se uma breve introdução à geologia dos pegmatitos da Zambézia que permitirá relativizar alguma discussão.

Os pegmatitos da Província Metalogenética do Alto Ligonha são contemporâneos de intensa actividade magmática pós-panafricana. A maior parte das mineralizações estão localizadas entre os paralelos 15,0° e 17,0° Sul e os meridianos 37,0° e 39,0° Este (fig. 1.2.), coincidindo essencialmente com a província da Zambézia.

As rochas encaixantes (micaxistos, xistos anfibolíticos, anfibolitos, entre outros) pertencem ao chamado *Mozambique Belt* (Lopes Nunes, 1973). Os pegmatitos são heterogéneos e constituídos por cristais bem desenvolvidos. Podem ser filonianos, lenticulares ou tabulares, sendo alguns horizontais ou sub-horizontais, enquanto outros são sub-verticais. A sua instalação foi controlada por factores geológicos tais como antigas zonas de fraqueza estrutural e proximidade a corpos graníticos com cerca de 450 M.a. (Afonso *et al.*, 1998).

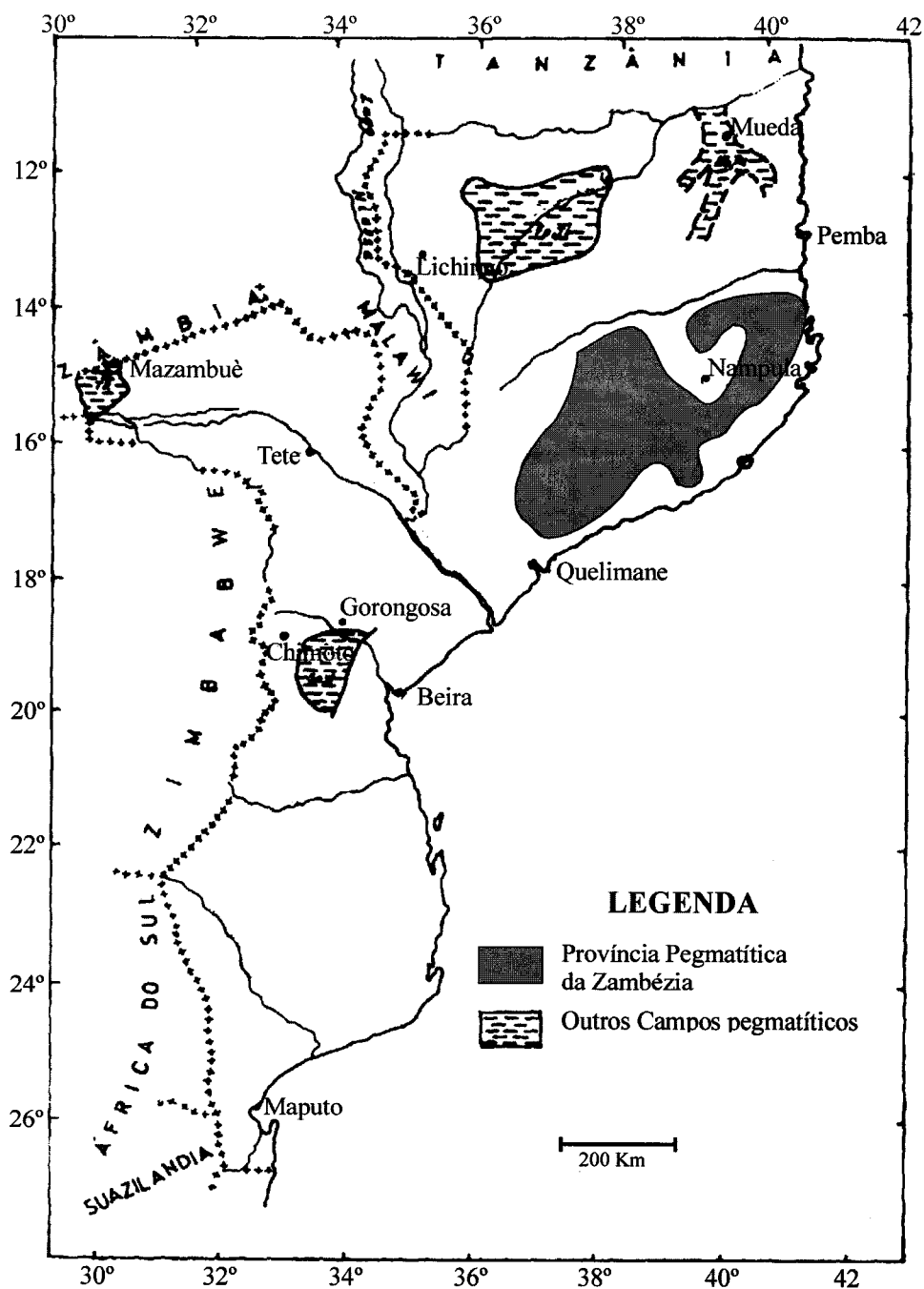


Figura 1.2. Distribuição das principais áreas pegmatíticas de Moçambique. (adaptado de Laechelt, 1985 in Afonso *et al.*, 1998).

Os corpos pegmatíticos são zonados (fig. 1.3). Apesar de nem sempre estarem presentes todas as unidades, admite-se um modelo geral de zonação (Figueiredo Barros & Martins Vicente, 1963) com as seguintes unidades internas:

- Zona de Contacto: textura equigranular fina, com espessura de poucos centímetros a alguns decímetros; composta essencialmente por plagioclase, quartzo e moscovite;
- Zona de Mica “Livro”;

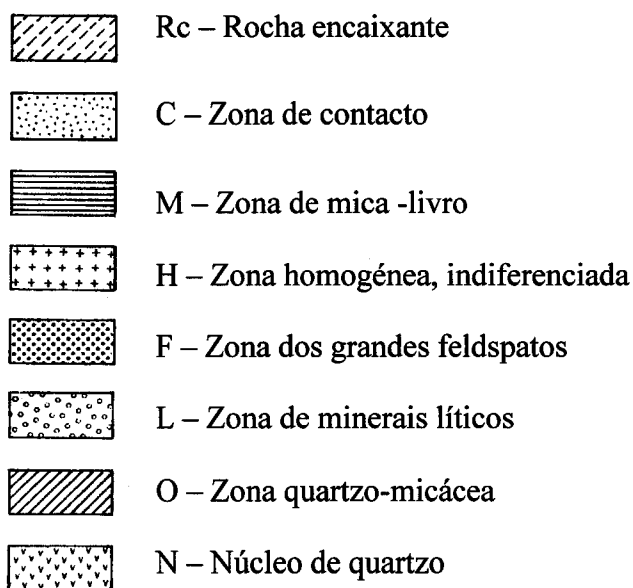
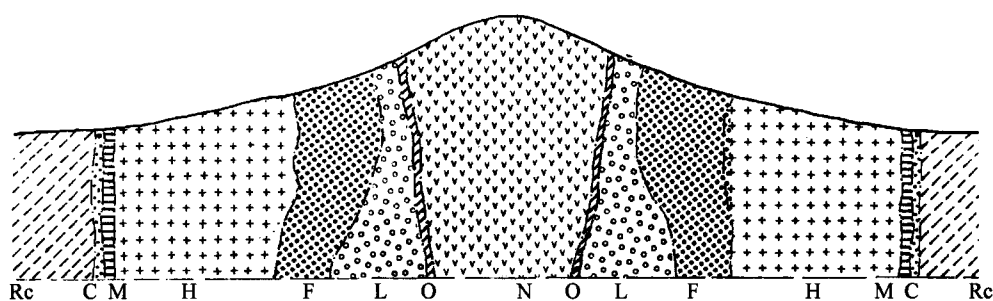


Figura 1.3. Corte esquemático interpretativo da estrutura interna dos pegmatitos da Zambézia (adaptado de Figueiredo Barros & Martins Vicente, 1963)

- Zona Homogénea Indiferenciada: muito semelhante aos pegmatitos homogéneos, com plagioclase, microclina, moscovite e quartzo;

- Zona dos Grandes Feldspatos: com concentrações significativas de berilo industrial, columbo-tantalite, monazite, bismutite e sobretudo caulinite (von Knorring, 1962), proveniente da alteração dos feldspatos;

- Zona dos Minerais Líticos: caracteriza-se pela abundância de lepidolite em associação com espodumena, nem sempre presente, e pela ocorrência de contactos difusos, sendo a zona economicamente mais valiosa pelas concentrações de berilo industrial e gemológico, turmalinas, algumas interessantes como pedras semipreciosas (Bank *et al.*, 1994), columbo-tantalite, topázio;

- Zona Quartzo-Micácea;
- Núcleo de Quartzo.

Apesar de ocorrerem em todo o pegmatito, as columbo-tantalites parecem concentrar-se na Zona dos Grandes Feldspatos e na Zona dos Minerais Líticos (Figueiredo Barros & Martins Vicente, 1963). Segundo estes autores, a molécula tantalítica parece ser mais importante na última zona; posteriormente, Leal Gomes (1999a) mostrou que a distribuição dos teores Nb_2O_5 e Ta_2O_5 é heterogénea, com o tântalo concentrado sobretudo em fases do grupo pirocloro-microlite e uranomicrolite (Leal Gomes, 1999b).

1.2. Domínio composicional e estrutura da columbite e da tapiolite

Em termos de elementos maiores, a composição química destes niobotantalatos naturais é resumida na fórmula AB_2O_6 (onde A é ferro ou manganês e B é nióbio ou tântalo), passível de ser descrita num quadrilátero com os vértices $FeNb_2O_6$ - $MnNb_2O_6$ - $MnTa_2O_6$ - $FeTa_2O_6$ (fig. 1.4).

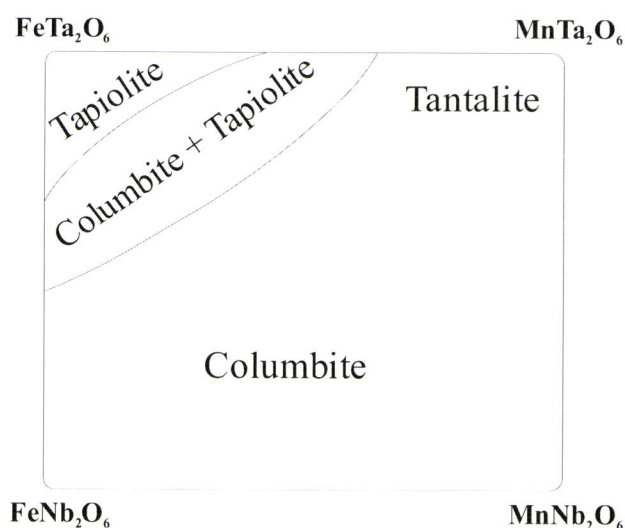


Figura 1.4. Projeção dos campos de estabilidade da columbite e da tapiolite, no espaço composicional delimitado pelos compostos $FeNb_2O_6$ - $MnNb_2O_6$ - $MnTa_2O_6$ - $FeTa_2O_6$.

Na proximidade do extremo Fe-Ta, os minerais têm uma estrutura derivada do rútilo e são designados por “tapiolites”. A maior parte do campo composicional é ocupado por minerais com estrutura do tipo $\alpha-PbO_2$, designados genericamente por “columbites” ou “tantalites” no extremo de Ta. A estas designações são frequentemente acrescentados os prefixos ferro-... ou mangano-... referindo-se, respectivamente, aos extremos ricos em Fe e em

Mn. Entre os campos da tapiolite e da columbite há um domínio de coexistência das duas fases. As diadoquias possíveis são então $Ta^{5+} \leftrightarrow Nb^{5+}$ e $Fe^{2+} \leftrightarrow Mn^{2+}$.

É a presença de cadeias rectilíneas de octaedros numa célula unitária tetragonal que confere à tapiolite estreitas afinidades com a estrutura do rútilo. Esses octaedros são ocupados sequencialmente por $[-Fe - Ta - Ta -]$, implicando que a célula unitária seja triplicada na direcção das cadeias (eixo c), o que leva a definir esta superestrutura do rútilo como “trirútilo” (fig. 1.5a).

Como no α - PbO_2 , também na estrutura da columbite é possível identificar cadeias de octaedros, mas em zig-zag, paralelas ao eixo c . Os metais bivalentes e pentavalentes estão distribuídos por cadeias distintas (fig. 1.5b).

A posição exacta das linhas que delimitam o campo onde coexistem as duas fases não está completamente definida (Černý *et al.*, 1992). A relevância das variáveis físico-químicas tais como a temperatura e a pressão, a fugacidade do oxigénio, a incorporação de elementos menores e o grau de ordem-desordem, também ainda não está suficientemente esclarecida. Existem mesmo resultados contraditórios, com autores a sugerirem que este espaço se amplia com a redução da temperatura, enquanto outros sugerem exactamente o contrário. Por exemplo, Turnock (1966) mostrou que a estabilidade da estrutura trirútilo (tapiolite) é favorecida pelo aumento de temperatura na solução sólida $(Mn, Fe)Ta_2O_6$.

Para além dos catiões dominantes, estes minerais incorporam um vasto cortejo de elementos menores, onde se incluem Sc, Sn, Ti, W, Pb, U, Zr e Y (Černý & Ercit, 1989; Černý *et al.*, 2000), com o titânio e o estanho a acompanharem o ferro e o tântalo, concentrando-se preferencialmente nas estruturas rútilo ou trirútilo, enquanto os outros elementos menores se concentram preferencialmente na estrutura da columbite ou em fases estruturalmente semelhantes - ixiolite/pseudoixiolite $(Nb, Ta, Mn, Fe)O_2$ e wodginite (ABC_2O_8) , onde $A = Fe, Mn$; $B = Sn, Ti$ e $C = Nb, Ta$).

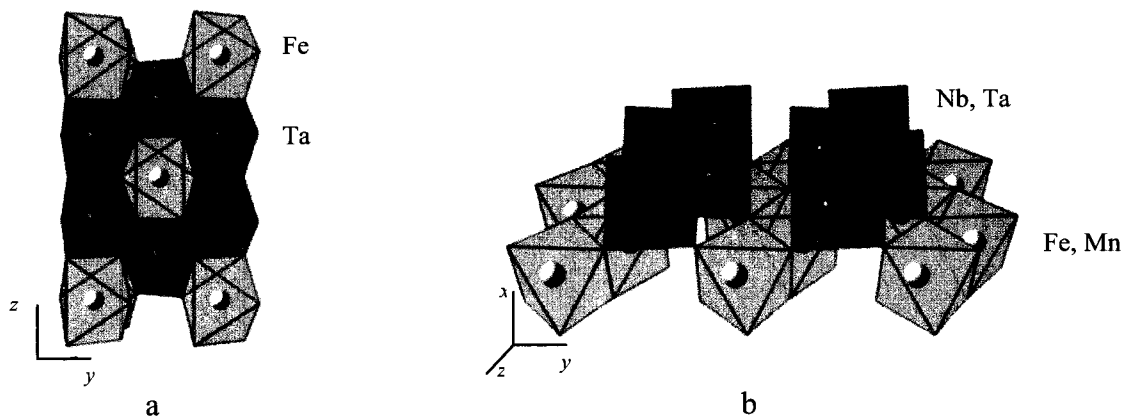


Figura 1.5 Representação das estruturas cristalinas da tapiolite (a) e da columbite (b).

Considerando cristais de columbite zonados e a posição paragenética de alguns cristais, é possível afirmar que, de uma maneira geral, a composição das columbites evolui gradualmente para o aumento das razões Mn/Fe e Ta/Nb com o avanço na sequência de cristalização do pegmatito (Ercit *et al.*, 1995). A primeira destas razões parece estar relacionada com maior estabilidade de complexos de Mn, relativamente aos de Fe, com lítio e/ou flúor. A retenção de Ta para fases tardias parece depender da sua retenção apenas em complexos fluoretados e portanto acompanhar a maior abundância de flúor nos últimos estádios de cristalização. Os óxidos de nióbio e tântalo da Zambézia são conhecidos pela sua extrema fraccionação e conseqüente enriquecimento em Ta e em elementos menores (Zelt, 1975; von Knorring & Fadipe, 1981), especialmente escândio (von Knorring *et al.*, 1969).

São conhecidas diversas fases sintéticas com fórmula geral $M^{2+}(Nb, Ta)_2O_6$ onde M^{2+} também pode ser um metal de transição como Zn, Ni e Co ou até um metal-alkalino-terroso (Ca e Mg). Destas, apenas $MgNb_2O_6$ e $CaNb_2O_6$ têm alguma representatividade na Natureza, provavelmente porque é difícil conseguir as situações geoquímicas onde estes elementos coexistam ou onde os metais M^{2+} não preferiram outras fases. Geralmente, os compostos $M^{2+}Ta_2O_6$ e $M^{2+}Nb_2O_6$ são estruturalmente diferentes, assumindo o primeiro uma estrutura do tipo trirútilo e o segundo uma estrutura do tipo columbite. Cria-se assim uma afinidade entre a natureza do catião B (Nb ou Ta) e a estrutura dos compostos estáveis, que pode ser explicada (Wenger & Armbruster, 1993) porque a força iónica do Nb^{5+} e a conseqüente capacidade de polarizar a nuvem electrónica dos átomos vizinhos é superior à do Ta^{5+} .

1.3. Implicações cristaloquímicas das estruturas “ α - PbO_2 ” e “rútilo” em Geofísica

A existência de duas estruturas essenciais no sistema $(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_6$, rútilo e α - PbO_2 , permite extrapolações para a estabilidade destas estruturas em função de diversos parâmetros físico-químicos. Esta transição de fases é intensamente estudada recorrendo a métodos experimentais de difracção a alta pressão (Gerward & Olsen, 1997; Olsen *et al.*, 1999; Arlt *et al.*, 2000; Dubrovinskaia *et al.*, 2001; Luo, *et al.*, 2002) e a métodos de computação experimental (Dewhurst & Lowther, 1996; George & Catlow, 1996; Teter *et al.*, 1998; Ahuja *et al.*, 2001; Łodziana & Parlinski, 2001; Sasaki, 2002; Muscat *et al.*, 2002). Além do interesse tecnológico destas fases (Dubrovinskaia & Dubrovinsky, 2001; Dubrovinsky *et al.*, 2001; Ahuja & Dubrovinsky, 2002), um objectivo essencial destes estudos é também conhecer as fases preferenciais pós-stishovite da sílica (uma estrutura do tipo rútilo), com o incremento da pressão, e as conseqüências em termos de Geofísica e Planetologia. Estas estruturas cristalinas do tipo α - PbO_2 , com composições SiO_2 e TiO_2 , têm

sido associadas a impactos meteoríticos (Dubrovinsky *et al.*, 1997; Sharp *et al.*, 1999; Dubrovinskaia *et al.*, 2001; El Goresy *et al.*, 2001).

Para atingir este objectivo recorre-se com frequência a compostos análogos (ex. GeO_2 , TiO_2 , RuO_2) como modelo. Particularmente úteis são as estruturas do tipo rútilo com cátions de raio iónico maior, pois espera-se que as transições de fases ocorram a pressões mais baixas, sendo assim mais acessíveis experimentalmente. No entanto, tanto quanto se conhece, as estruturas dos tipos rútilo e $\alpha\text{-PbO}_2$ estáveis só no sistema natural que se pretende estudar neste trabalho coexistem, em função da composição.

A sequência de estruturas obtidas com o aumento da pressão e/ou da temperatura ainda deixa algumas dúvidas mas envolve sempre a sequência rútilo $\rightarrow \alpha\text{-PbO}_2$ (TiO_2 II) \rightarrow baddeleyite (fig. 1.6). Nas fases do TiO_2 - as mais estudadas - a linha que limita o campo de estabilidade rútilo/ $\alpha\text{-PbO}_2$ é curva e a sua posição depende da textura do material inicial. A fase TiO_2 II (com estrutura $\alpha\text{-PbO}_2$) deverá ser preferida ao rútilo a alta pressão porque apesar do seu menor volume por fórmula unitária, quando comparado com o rútilo, a distância média Ti-O é igual e o zig-zag das cadeias permite uma maior distância Ti-Ti (tab. 1.1.), minimizando as repulsões electrostáticas.

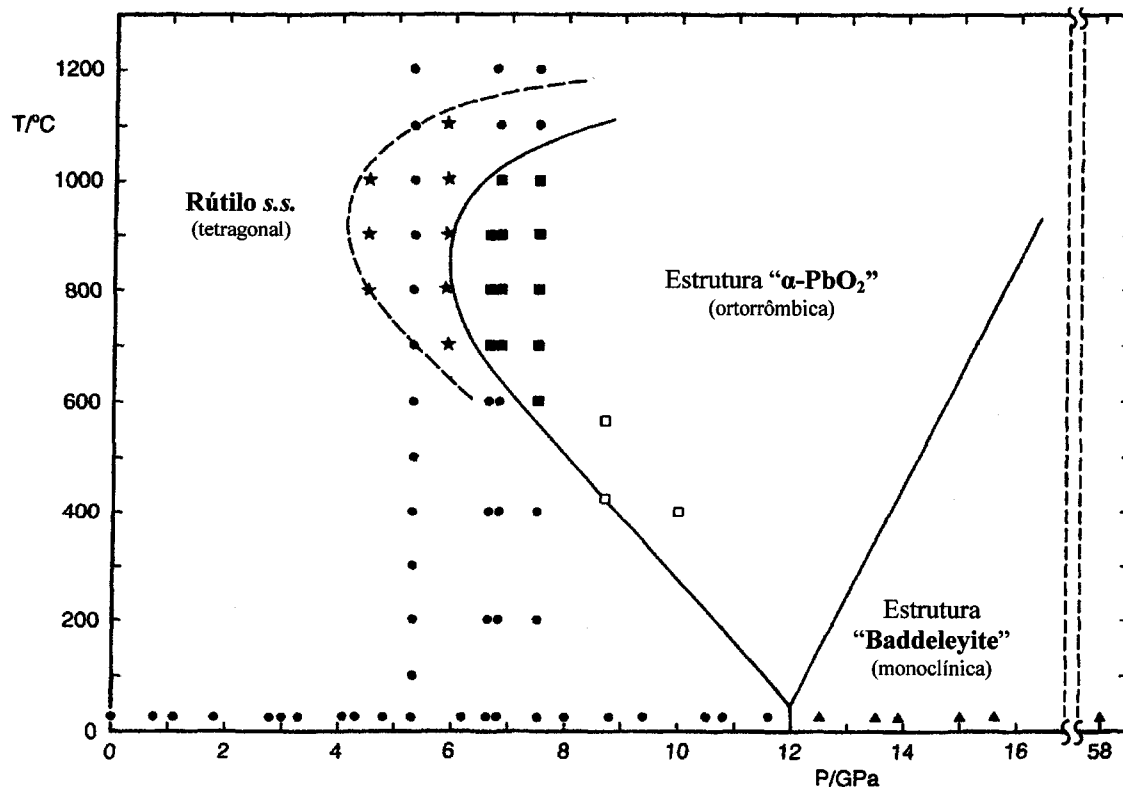


Figura 1.6. Diagrama de fases do TiO_2 . Os círculos, os quadrados e os triângulos representam estruturas dos tipos rútilo, $\alpha\text{-PbO}_2$ e baddeleyite, respectivamente. As estrelas representam nanofases ortorrômbicas (adaptado de Olsen *et al.*, 1999).

Tabela 1.1. Comparação dos parâmetros reticulares, do volume e das principais distâncias interatómicas do TiO₂ II e rútilo.

	TiO ₂ II	Rútilo <i>s.s</i>
a (Å)	4,563	4,594
b (Å)	5,469	4,594
c (Å)	4,911	2,959
Volume por fórmula unitária (Å ³)	30,6	31,22
Ti – O (Å)	2× 1,89	4× 1,9485
Ti – O (Å)	2× 1,94	2× 1,9800
Ti – O (Å)	2× 2,05	
Ti – O (Å), valor médio	1,96	1,96
Ti - Ti (Å), na mesma cadeia	3,09	2,96
Ti - Ti (Å), entre cadeias vizinhas	3,56	3,57

1.4. Geoquímica global do nióbio e do tântalo

O comportamento global do nióbio e do tântalo na Terra não está completamente esclarecido. Julga-se que o rútilo é o principal mineral carreador destes elementos (Zack *et al.*, 2002); neste caso o seu comportamento geoquímico depende fundamentalmente da estabilidade/instabilidade deste mineral.

O magmatismo associado a zonas de subducção é relativamente bem conhecido (Wilson, 1989) e o seu característico empobrecimento (fig. 1.7) em catiões com potencial iónico elevado (incluído nióbio e tântalo) foi explicado pela sua retenção em fases “rútilo”, relativamente refractárias e menos susceptível de reagir com os fluidos aquosos resultantes da desidratação da crosta oceânica subductada (Foley *et al.*, 2000). Neste contexto geodinâmico, a variação da razão Nb/Ta estará associada a diferenças na intensidade dos processos de fusão parcial e no transporte de elementos em solução aquosa (Münker, 1998).

Bastante mais interessante é o que se pode designar por “paradoxo” da razão Nb/Ta. É vulgarmente aceite que a diferenciação do manto primitivo resulta na geoquímica da crosta e do manto empobrecido, representado pelos MORB (*Mid Ocean Ridge Basalts*). O manto primitivo tem uma razão Nb/Ta condrítica de 17,4±0.5 e o manto empobrecido tem razão subcondrítica de 15,5±0.5 (fig. 1.8). O facto do mesmo quociente ter valor de 11,4 na crosta continental cria o referido paradoxo, porque é necessário um “reservatório” complementar onde a razão Nb/Ta seja claramente superior às razões condríticas da Manto inicial. A localização dessa fonte, com uma razão Nb/Ta supercondrítica, é polémica. Rudnick *et al.* (2000) e Barth *et al.* (2000) evocam uma fonte mantélica, essencialmente eclogítica, onde o nióbio e o tântalo se concentrariam no mineral rútilo. É possível amostrar estas rochas em

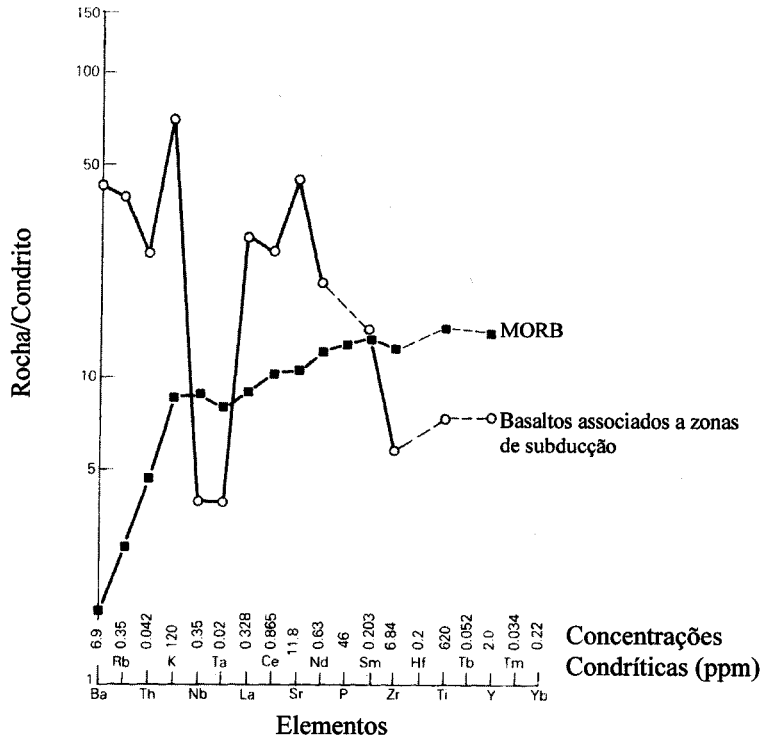


Figura 1.7 Concentrações normalizadas de diversos elementos, em MORB e basaltos resultantes de processos magmáticos nas zonas de subducção (adaptado de Wilson, 1989).

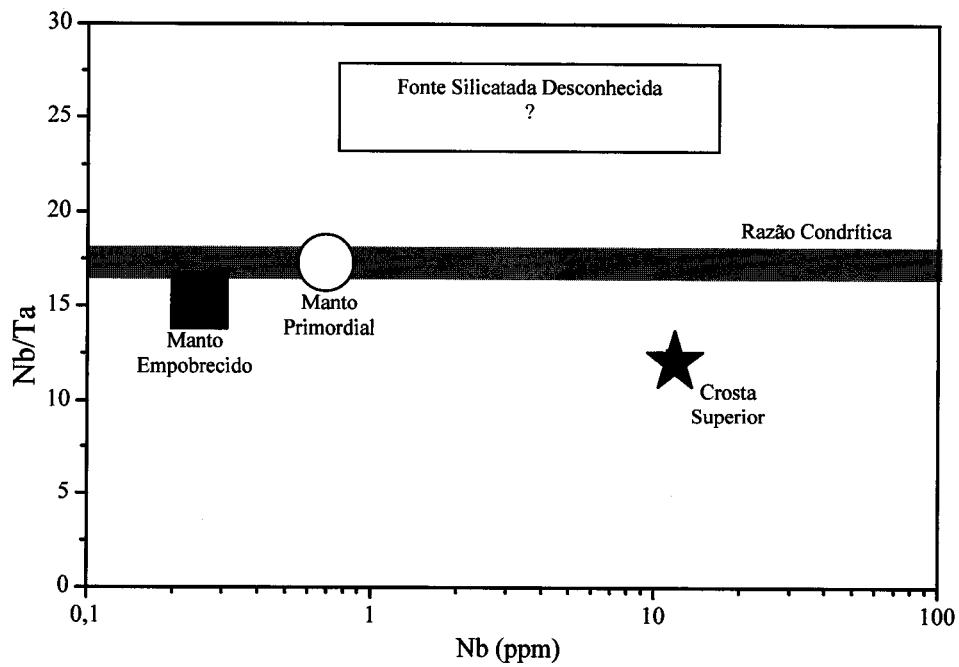


Figura 1.8 Projecção da concentração de Nb vs. razão Nb/Ta em diversos reservatórios terrestres (adaptado de Barth *et al.*, 2000).

xenólitos de eclogito associados a chaminés kimberlíticas, onde o rútilo típico de altas pressões se apresenta enriquecido em Nb. Em clara contradição, Wade & Wood (2001) analisaram os coeficientes de distribuição do Nb e Ta entre diversos líquidos ricos em ferro e magmas silicatados, para concluir que nas condições prevalentes no núcleo, o Nb tem um comportamento mais siderófilo que o Ta e tenderá a fraccionar-se para o núcleo.

Infelizmente, apesar de evocarem repetidamente o rútilo como a fase retentora de Nb e Ta no manto, nenhum grupo de investigadores evoca a provada transição de fases do TiO_2 a altas pressões.

1.5. Columbites e tapiolites enquanto materiais

Novos métodos de síntese de compostos AB_2O_6 (Tanaka *et al.*, 1985; Ananta *et al.*, 1999; Ferrari & Hernandez, 2002) e o subsequente estudo das suas propriedades têm resultado em numerosas publicações, cujo interesse se cruza com o da Mineralogia.

As estruturas cristalinas e as propriedades magnéticas das columbites e dos trirútilos foram as primeiras características com interesse tecnológico a despertar atenção, dado que a presença de cadeias de octaedros, partilhando uma aresta, lhes confere características de magneto quase unidimensional (Lopes, 2001). Diversas composições foram estudadas entre as quais a tapiolite FeTa_2O_6 (Weitzel & Klein, 1974; Eicher *et al.*, 1986; Schmidbauer *et al.*, 1987) e as columbites MnTa_2O_6 (Weitzel & Klein, 1973) e FeNb_2O_6 (Heid *et al.*, 1996) ou fases não existentes na Natureza como CoTa_2O_6 (Kremer & Greedan, 1988), CoNb_2O_6 (Heid *et al.*, 1997), CrTa_2O_6 (Guillen-Viallet *et al.*, 2001) ou mesmo soluções sólidas $\text{Mn}(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ (Klein & Weitzel, 1976) e $(\text{Fe}, \text{Co})\text{Ta}_2\text{O}_6$ (Mello *et al.*, 1999).

A identificação de actividade fotoelétrica no rútilo (TiO_2) e a possibilidade de usar este e outros semicondutores em células fotoelétricas que permitam a electrólise da água (Fujishima & Honda, 1972; Fujishima *et al.*, 2000, para uma revisão recente), impeliu a investigação científica a tentar obter hidrogénio e uma nova forma de energia utilizável recorrendo apenas a água e energia solar. O processo de fotoelectrólise da água usando semicondutores implica a absorção de fotões por excitação dos electrões de valência para as bandas de condução e a criação de lacunas electrónicas. Para tal é necessário que o *band-gap* seja ligeiramente inferior à energia da luz solar (visível e ultravioleta).

No início dos anos oitenta, surgiu o interesse pela aplicação de compostos $\text{M}^{2+}\text{Nb}_2\text{O}_6$ com estrutura columbite (Scaife, 1980; Blasse *et al.*, 1981). A columbite NiNb_2O_6 , apesar de interessante sob o ponto de vista científico, mostrou-se muito sensível à corrosão, sendo de aplicação duvidosa (Guochang *et al.*, 1991).

Recentemente, o interesse tem favorecido principalmente os tantalatos (Kato & Kudo, 1998) e melhores resultados foram obtidos para a columbite NiNb_2O_6 e o trirútilo NiTa_2O_6 (Ye *et al.*, 2003).

Respondendo às necessidades tecnológicas da sociedade, as propriedades dielétricas de alguns materiais, incluindo alguns compostos AB_2O_6 , têm sido intensamente estudadas. Estas propriedades estão relacionadas com a polarizabilidade e o poder polarizante dos iões, inseridos numa estrutura cristalina. Maeda *et al.* (1987) mostraram que estes materiais tinham potencialidades e sugerem que o extremo de Ta na columbite $\text{Zn}(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ apresenta uma constante dielétrica maior que o extremo de Nb. Por outro lado, Lee *et al.* (1997) estudaram o comportamento de compostos MNb_2O_6 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) e mostraram que as propriedades dielétricas dependem claramente da polarizabilidade dos catiões M. Deste grupo, o composto ZnNb_2O_6 é o mais promissor para aplicações tecnológicas. A influência dos catiões B é demonstrada nos compostos de magnésio (Thirumal & Ganguli, 2001a, b), mas onde o melhor comportamento dos compostos com Ta pode resultar da composição ou da estrutura trirútilo, quando comparada com a estrutura columbite do MgNb_2O_6 .

A acumulação de subprodutos da fissão em centrais nucleares civis e de actínídeos resultantes do desmantelamento de armas nucleares são problemas que causam graves preocupações de índole ambiental. A existência de fases minerais que contêm naturalmente estes elementos problemáticos anima a investigação científica, com perspectivas da sua aplicação tecnológica como encapsuladores destes materiais. É neste âmbito que se insere o estudo e debate inicial (Lima de Faria, 1964; Graham & Thornber 1974c; Ewing, 1974; Graham & Thornber, 1975; Ewing, 1976) sobre a metamitização de columbites. Recentemente, a utilização de técnicas avançadas permitiu testar o comportamento destes minerais e da brannerite (UTi_2O_6) aos efeitos do decaimento radioactivo, irradiando-os com iões Kr^+ (Lumpkin *et al.*, 2001; Lian *et al.*, 2002). Os resultados mostram que as columbites e a brannerite têm comportamentos semelhantes. Nos primeiros minerais, parece existir uma proporcionalidade entre o grau de ordem e a dose crítica necessária para provocar a amorfização.

CAPÍTULO 2

Micro-análise e Composição das Columbites e da Tapiolite

A caracterização química de minerais com a fórmula geral $M^{2+}M^{5+}_2O_6$, onde M^{2+} é Fe^{2+} ou Mn^{2+} e M^{5+} é Nb^{5+} ou Ta^{5+} , foi efectuada recorrendo a três técnicas diferentes de micro-análise: microsonda electrónica, microsonda fotónica e microsonda protónica. A distribuição de elementos menores foi objecto de especial atenção. No presente contexto, entende-se por elementos menores aqueles elementos químicos que entram na estrutura destes minerais, mas que não são representados na fórmula geral $(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_6$.

O espaço cristalográfico e os principais elementos menores que integram estes minerais foram já apresentados no primeiro capítulo. Recorrendo a microsonda electrónica, Ercit (1994) estudou o comportamento dos elementos menores, concluindo que os teores variavam entre os extremos constantes da tabela 2.1.

Tabela 2.1 Concentrações máximas e mínimas de elementos menores (dados de Ercit, 1994).

Óxido	Máximo (%)	Mínimo (%)
MgO	0,39	0,00
CaO	0,41	0,00
Sc ₂ O ₃	1,17	0,00
Y ₂ O ₃	0,82	0,00
TiO ₂	4,80	1,33
ZrO ₂	0,40	0,00
SnO ₂	0,54	0,00
UO ₂	0,31	0,00
WO ₃	1,71	0,00

Vários autores se debruçaram sobre a química dos óxidos de tântalo e nióbio da Província Pegmatítica do Alto Ligonha, Moçambique. Zeld (1975) não refere explicitamente o método usado e exprime a composição apenas em termos de óxidos de tântalo, nióbio, ferro, manganês, estanho e titânio. Sahama (1980) analisou os mesmos elementos recorrendo a uma microsonda electrónica. Von Knorring & Fadipe (1981) aplicaram fluorescência de raios-X clássica laboratorial, o que permite analisar mais elementos com menor limiar de detecção, mas fornece apenas a composição média.

Recentemente, Leal Gomes (1999a, b) salientou a elevada complexidade da estrutura interna destes pegmatitos e sugeriu uma evolução da composição das columbitas enriquecendo-se em manganês, relativamente ao ferro e em tântalo relativamente ao nióbio.

2.1. Análises com microsonda electrónica: elementos maiores

A microsonda electrónica e a emissão de raios-X induzida por um feixe de electrões de elevada energia cinética constituem o fundamento de uma técnica de micro-análise extensamente utilizada na análise de materiais geológicos. Este equipamento compreende (1) um mecanismo de produção e aceleração dos electrões, (2) um sistema de lentes electromagnéticas para focalizar o feixe de electrões na amostra, (3) um sistema de controlo de posição da amostra, com um microscópio acoplado, (4) um ou mais espectrómetros de raios-X, (5) equipamento de vácuo, (6) um sistema de *hardware* e *software* que permita controlar a recolha de dados e efectuar algum tratamento preliminar de dados.

Ao colidirem com os átomos, os electrões perdem energia cinética sob a forma de raios-X; esta radiação (*bremstrahlung*) contribui decisivamente para o fundo dos espectros, limitando a técnica no que concerne a elementos em traço. Concomitantemente, são expulsos electrões dos átomos constituintes da amostra, desencadeando-se um processo de reocupação de lacunas que resulta na emissão de raios-X. O comprimento de onda ou a energia destes fótons são característicos de um determinado estado electrónico de um electrão num elemento e a intensidade que lhe corresponde, depois de corrigida dos efeitos de matriz, é proporcional à concentração do elemento na amostra.

As amostras estudadas foram montadas em resina epoxy, desgastadas e polidas, à semelhança de preparações para microscopia de luz reflectida.

As análises foram efectuadas numa microsonda electrónica Cameca Camebax, pertença do Instituto Geológico e Mineiro, S. Mamede de Infesta. Utilizou-se uma voltagem de aceleração de 20 KV e uma corrente de feixe de 20 mA. A risca característica de cada elemento foi contada 10 segundos. As contagens foram calibradas recorrendo a padrões Fe_2O_3 (FeK_α), MnTiO_3 (MnK_α e TiK_α), Ta (M_α) e Nb (L_α) metálicos, WO_3 (WL_α), andradite (CaK_α), YAG (YL_α), ZrO_2 (ZrL_α), Sb_2O_5 (SbL_α), e Bi_2O_5 (BiM_α). Posteriormente, corrigiram-se os efeitos de matriz segundo o procedimento ZAF.

Na tab. 2.2, apresentam-se resultados representativos (média de um mínimo de 6 análises) de minerais com a fórmula geral AB_2O_6 . A projecção do conjunto dos resultados num quadrilátero com as diadoquias dos metais bivalentes e pentavalentes representadas em abcissas e ordenadas, respectivamente, (fig. 2.1) mostra a sua grande dispersão. O espaço de impossibilidade composicional (Černý & Ercit, 1985) está bem marcado nos resultados

Tabela 2.2 Análises de amostras de columbitas e tapiolites (Alto Ligonha, Moçambique) obtidas por microsonda electrónica; n.d.- não detectado, n.a.- não analisado

Óxidos (concentrações em percentagens de massa)	Columbitas							Tapiolites	
	CA-157-61	CA-BoaEsp1	CB-156-61	D'-303-61	Da-33-61- PRETA	DB-56-719	CB-158-61	D"-7673	D"-813A
MgO	0,03	0,01	0,01	n.a.	0,01	0,01	0,04	0,01	n.d.
CaO	0,03	n.a.	0,02	0,03	n.a.	0,02	0,02	0,01	0,01
TiO ₂	0,85	4,52	1,00	0,05	0,19	1,13	0,78	0,93	0,27
MnO	4,45	12,76	11,59	16,32	13,29	14,97	6,25	2,75	2,28
FeO	15,29	5,07	4,65	n.d.	n.d.	4,37	12,10	11,04	12,03
Y ₂ O ₃	n.d.	0,06	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ZrO ₂	0,11	0,45	0,19	0,04	0,10	0,18	0,45	0,24	0,13
Nb ₂ O ₅	54,09	38,56	17,30	8,35	2,14	52,12	37,19	5,09	3,96
SnO ₂	0,06	0,10	0,27	0,39	0,01	0,22	0,15	2,57	0,77
Sb ₂ O ₃	0,02	0,01	n.d.	n.a.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ta ₂ O ₃	23,75	35,78	61,55	74,53	84,08	26,10	42,03	76,64	78,33
WO ₃	0,52	2,55	3,52	n.d.	0,53	0,96	1,55	1,03	2,20
Bi ₂ O ₃	n.d.	n.d.	0,06	n.a.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
UO ₂	n.d.	n.a.	n.d.	n.d.	n.a.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Total	99,19	99,86	100,16	99,71	100,35	100,06	100,56	100,31	99,99

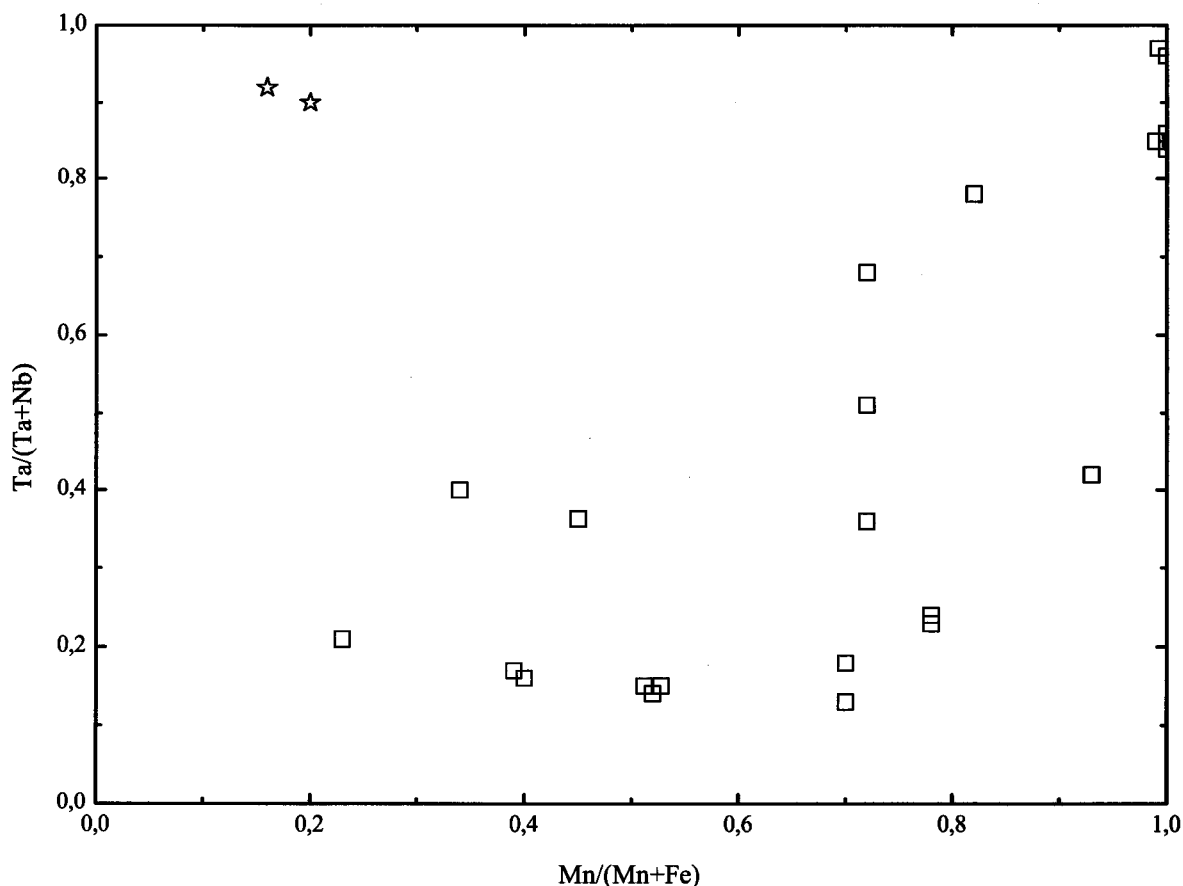


Figura 2.1 Composição das columbo-tantalites (□) e tapiolites (☆) analisadas, projectada no quadrilátero definido pelos extremos FeTa₂O₆ - FeNb₂O₆ - MnNb₂O₆ - MnTa₂O₆. Cada um dos pontos projectados é uma média de um número análises superior a 6.

analíticos das columbitas e tapiolitas do Alto Ligonha, com os segundos minerais a projectarem-se junto do extremo FeTa_2O_6 .

As columbitas analisadas projectam-se em todo o campo composicional (fig. 2.1), excepto nos extremos FeNb_2O_6 e MnNb_2O_6 , esta distribuição confere aos dados analíticos carácter extremamente representativo sob o ponto de vista cristalográfico. Evidencia-se uma tendência geral para o enriquecimento de Fe e Nb, por um lado, e Mn e Ta, por outro. As principais diadoquias ($\text{Fe} \leftrightarrow \text{Mn}$ e $\text{Nb} \leftrightarrow \text{Ta}$) são também evidenciadas pelas correlações inversas dos metais bivalentes e pentavalentes (fig. 2.2 e 2.3).

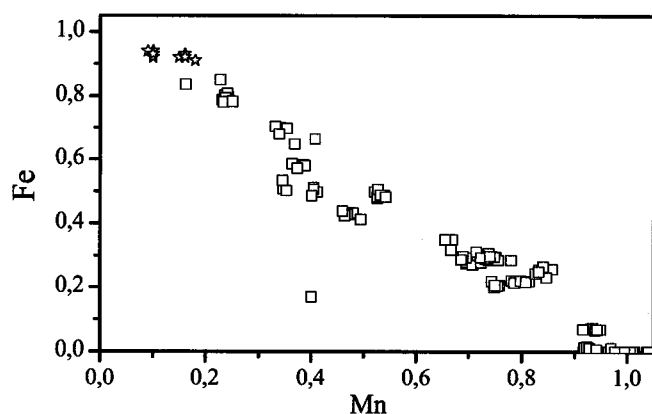


Figura 2.2. Relação entre o ferro e o manganês (representada em número de átomos por unidade de fórmula) nas columbitas (\square) e nas tapiolites (\star).

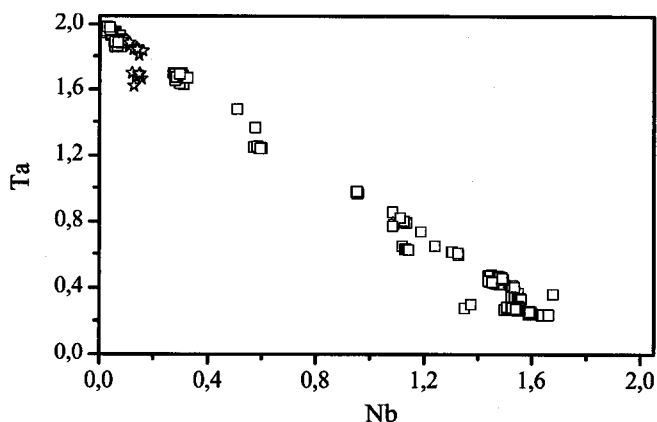


Figura 2.3 Relação entre o nióbio e o tântalo (representada em número de átomos por unidade de fórmula) nas columbitas (\square) e nas tapiolites (\star).

Dos elementos menores, apenas o titânio e o volfrâmio, nas columbitas, e o titânio, nas tapiolites, atingem concentrações médias que permitam a sua interpretação recorrendo a dados de microsonda electrónica. No entanto, a proximidade entre as riscas de emissão do tântalo e do volfrâmio, tornam o estudo da concentração deste elemento extremamente complicado quando o sistema de tratamento de dados contabiliza as contagens numa linha e não numa área.

O titânio entra nas estruturas das columbitas essencialmente por substituição dos átomos pentavalentes (fig. 2.4), num mecanismo de diadoquia acoplada que exigirá a

compensação de cargas pela entrada de iões hexavalentes (W^{6+}) ou a ocupação de posições intersticiais. A sua relação (fig. 2.5) com $Nb/(Ta+Nb)$ vem mostrar que o Ti é incorporado na estrutura da columbite nos primeiros episódios de cristalização, onde esta proporção entre iões pentavalentes é elevada.

Figura 2.4 Relação entre o número de átomos de Ti e a soma de átomos Ta+Nb, por unidade de fórmula das columbites (□) e tapiolites (☆).

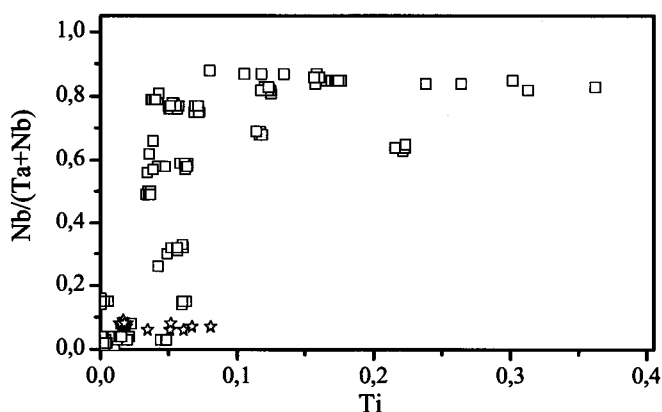
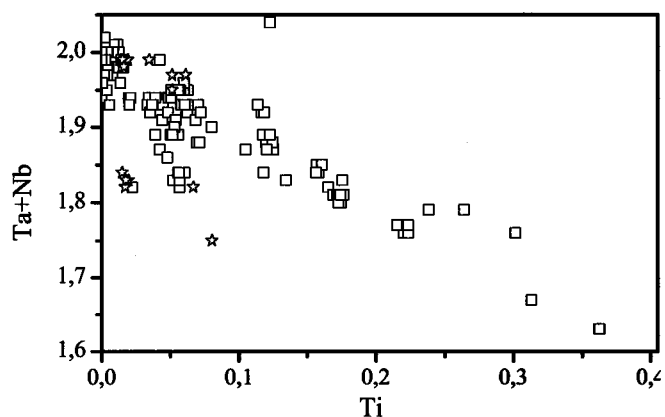


Figura 2.5 Relação entre o número de átomos de Ti e a razão $Nb/(Ta+Nb)$, por unidade de fórmula das columbites (□) e tapiolites (☆).

2.2. Análises com microsonda fotónica: elementos menores e vestigiais

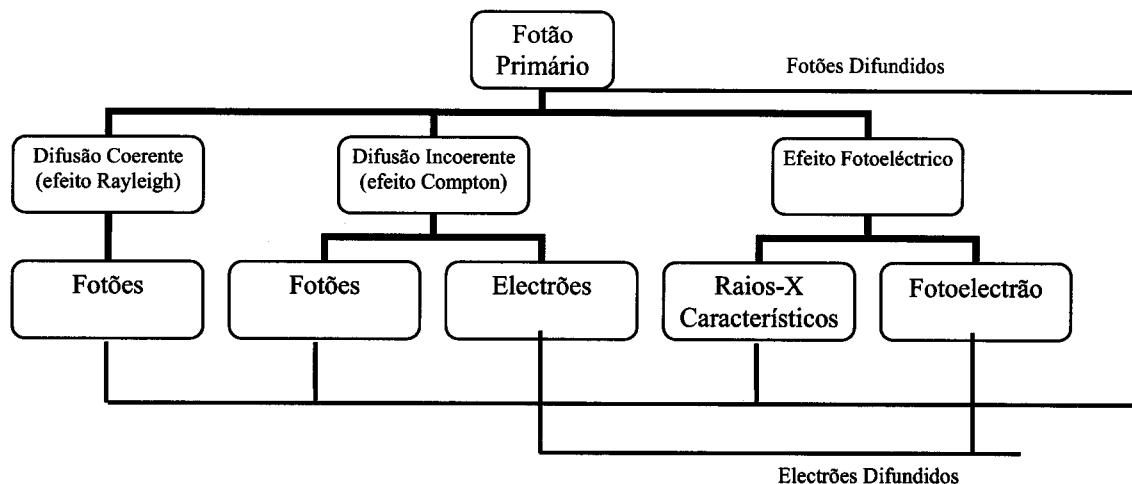
2.2.1. Princípios e instrumentação

Os fenómenos de interacção dos raios-X com a matéria são relativamente bem conhecidos e encontram-se resumidos no esquema da figura 2.6.

A difusão coerente ou de Rayleigh resulta da dispersão de radiação incidente, sem alteração da energia, por parte de electrões firmemente ligados aos átomos. A difusão incoerente ou efeito Compton resulta da interacção dos raios-X com electrões externos.

Os processos fotoeléctricos são basilares no contexto da análise por fluorescência de raios-X. Quando a energia de um fóton X é superior à energia de ligação (*binding energy*) de um electrão interno de um átomo de determinado elemento, existe a probabilidade deste ser expulso (fotoelectrão). A sua posição será imediatamente ocupada por um electrão de

Interacções Fotónicas



Interacções Electrónicas

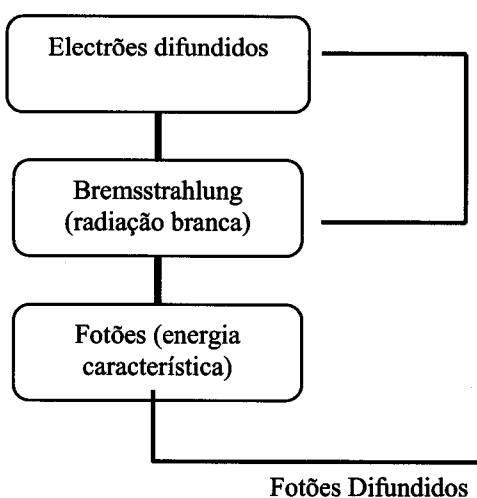


Figura 2.6 Esquema representativo das interacções entre a radiação X e a matéria (adaptado de Fernandez, 2000).

nível energético mais alto, num processo em cadeia (fig. 2.7). A diferença de energia entre as duas posições corresponde à emissão de fótons X com comprimento de onda (e energia) característicos desse elemento e dessa transição electrónica. A intensidade desta radiação característica é proporcional à abundância do elemento na amostra e, se devidamente calibrada, permite determinar a concentração do elemento emissor.

A nomenclatura ainda hoje aceite pelos especialistas em análise por fluorescência de raios-X é anterior à completa compreensão das transições electrónicas. Em termos analíticos, apenas as séries *K*, *L* e *M* são importantes, referindo-se a transições para cada um dos níveis orbitais. Cada uma das séries é ainda dividida em α , β , γ , ... segundo a intensidade e subdividida pelos valores 1, 2, 3.... Assim, a notação completa de uma linha será, por exemplo, $K\alpha_1$ ou $L\gamma_2$ (fig. 2.8).

As interacções electrão-electrão contribuem para aumentar a radiação branca ou *bremsstrahlung*. A relação entre a intensidade da radiação característica e a abundância do

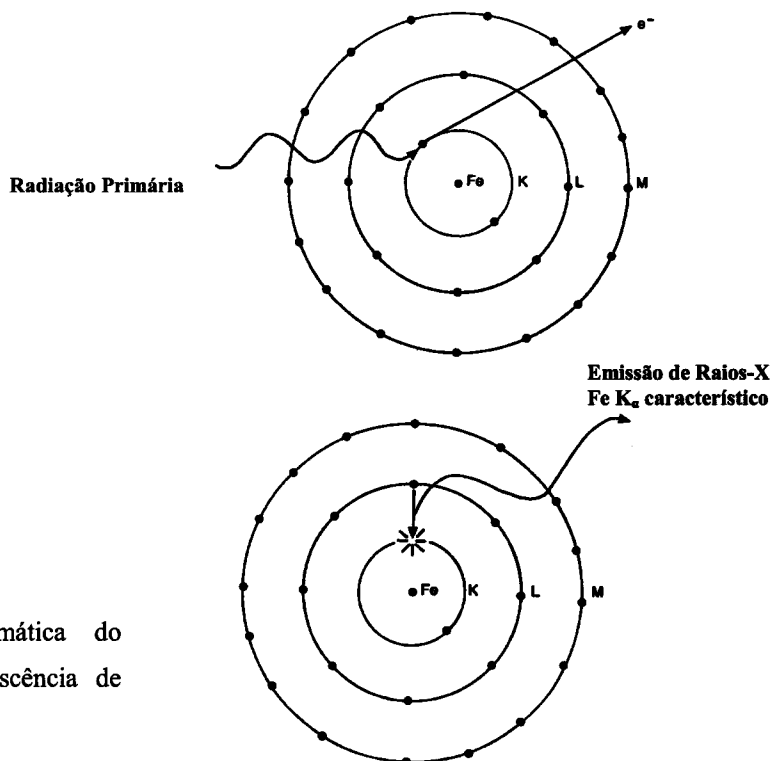


Figura 2.7 Representação esquemática do mecanismo de produção de fluorescência de radiação X, num átomo de ferro.

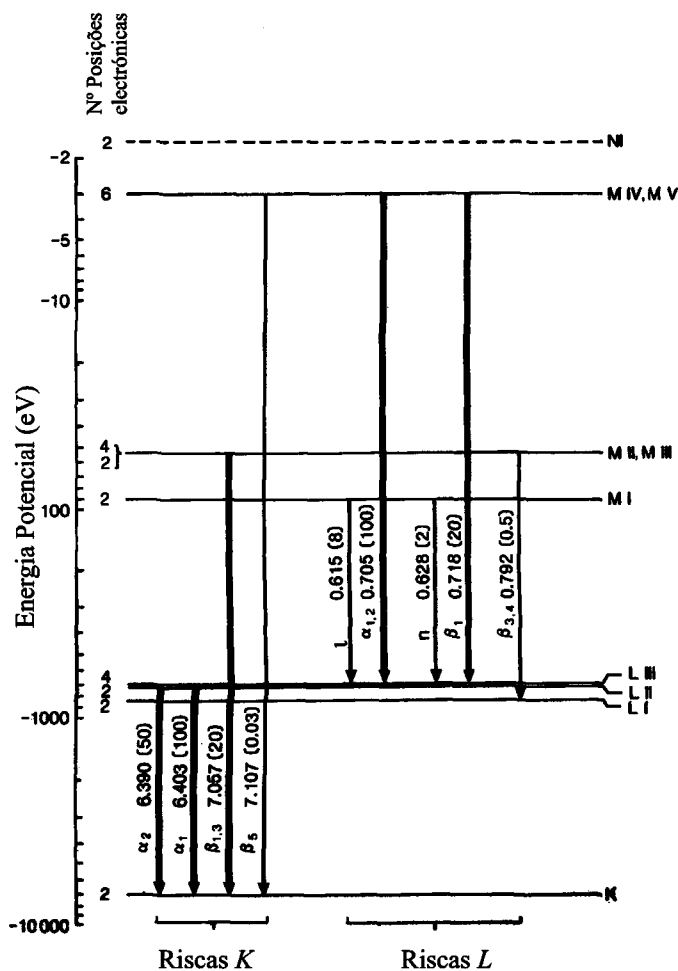


Figura 2.8 Diagrama representando os diferentes níveis de energia num átomo de ferro. As transições electrónicas permitidas são identificadas pela notação habitual, energia, intensidade relativa (entre parênteses). Adaptado de Potts (1995).

elemento na amostra irradiada é perturbada quando parte da radiação característica for absorvida dando lugar à expulsão de um electrão de uma orbital exterior (efeito Auger).

A técnica de fluorescência de raios-X usando fontes de sincrotrão e ampolas convencionais, difere em três características fundamentais da radiação proveniente da primeira fonte: intensidade, colimação natural e a polarização. Enquanto a radiação emitida pelas ampolas de laboratório vibra homogeneamente em todas as direcções perpendiculares ao feixe, a radiação de sincrotrão está linearmente polarizada. Como a intensidade da radiação difundida (I_s) devido aos efeitos Rayleigh e Compton está relacionada com o ângulo (Ψ) entre o vector de campo eléctrico (E) e a radiação difundida (S), segundo a expressão (veja-se o esquema da fig. 2.9):

$$I_s \propto \sin^2 \Psi \quad (\text{eq. 2.1})$$

é possível minimizar simultaneamente os efeitos da difusão (Rayleigh e Compton), colocando o detector da radiação fluorescente, a 90° do feixe de raios-X (Chevallier, 1988).

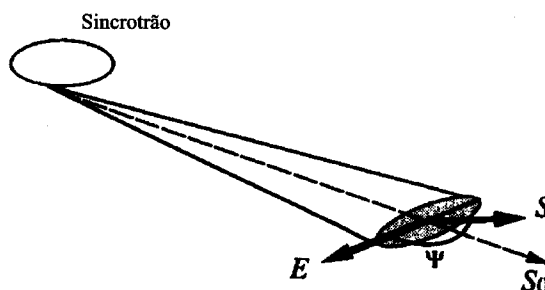


Figura 2.9 Relação geométrica entre os vector E e S (eq. 2.1). Adaptado de Iida (2000).

A divergência vertical de um feixe de raios-X de sincrotrão é da ordem das décimas de miliradiano (mrad). Esta colimação natural permite, através do esforço de investigação de sistemas ópticos complexos, focar os feixes de raios-X numa pequena área (Ice, 1997; Rindby *et al.*, 2000).

A intensidade do feixe de raios-X das fontes de sincrotrão é várias ordens de grandeza superior às das fontes convencionais, mesmo com ampolas de ânodo rotativo. Este facto possibilita a monocromatização por cristais duplos sem reduzir a eficiência do feixe e conduz a uma razão pico/fundo melhorada (Adams *et al.*, 1998).

Pode-se usufruir da monocromatização, reduzindo os limites de detecção, ao seleccionar energias especialmente eficientes na excitação de elementos escolhidos. Para tal é necessário escolher um comprimento de onda imediatamente após a descontinuidade de absorção do elemento que se pretende investigar, porque neste caso a absorção mássica é

máxima, sem deixar que a radiação de fluorescência seja afectada pela difusão coerente e incoerente.

As análises com microsonda fotónica (μ -SRXRF) foram efectuadas na linha D15, no anel DCI do LURE, em Orsay, França. Este sincrotrão opera normalmente a energias próximas de 1,85 GeV e com uma corrente de 250 mA. Desde os anos 80 que a linha é dedicada à análise por fluorescência de raios-X de elementos em traço (Wang, 1984), recorrendo a um micro-feixe. Recentemente, novos incrementos técnicos vieram permitir a realização de mapeamento elementar e da recolha simultânea de espectros de difracção (Chevallier *et al.*, 1996).

A infra-estrutura experimental da linha D15 inicia-se por um monocromador de cristal duplo (fig. 2.10). Cada um dos cristais é um mosaico de grafite, extremamente bem orientado. O primeiro é plano e destina-se a monocromatizar o feixe no comprimento de onda pretendido, conforme a Lei de Bragg. O segundo cristal é curvo, permitindo focalizar o feixe sobre um ponto seleccionado na amostra. Os dois cristais estão montados sobre goniómetros independentes, podendo mover-se um relativamente outro, variando a distância d (fig. 2.11). Consegue-se, assim, obter um feixe convergente na amostra, para a energia pretendida. A monocromatização e a focalização na amostra é garantida pelo movimento conjunto dos dois cristais. Todo o conjunto se encontra em alto vácuo, separado do resto da montagem experimental por uma janela de berílio e é controlado por *software* desenvolvido localmente.

As amostras são montadas num suporte (fig. 2.12) que permite translações num sistema de eixos perpendiculares, com precisão de 1 μ m. A selecção do ponto a analisar é efectuado com o auxílio de um microscópio para visualizar a amostra, controlado no módulo de comando e utilizando um laser que mimetiza a incidência do feixe de raios-X.

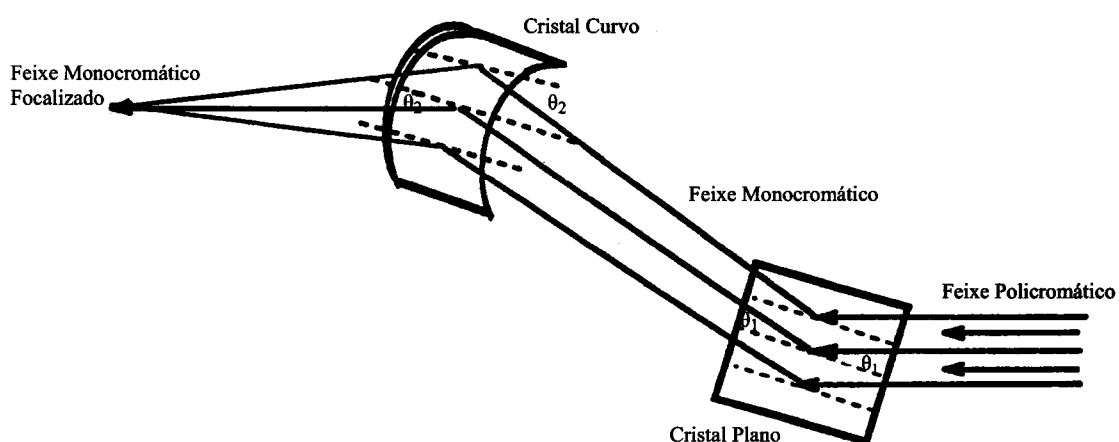


Figura 2.10 Esquema da acção do monocromador de duplo cristal na linha D15, com o intuito de obter um feixe de raios-X, monocromatizado e focalizado na amostra (adaptado de Abbas, 1991).

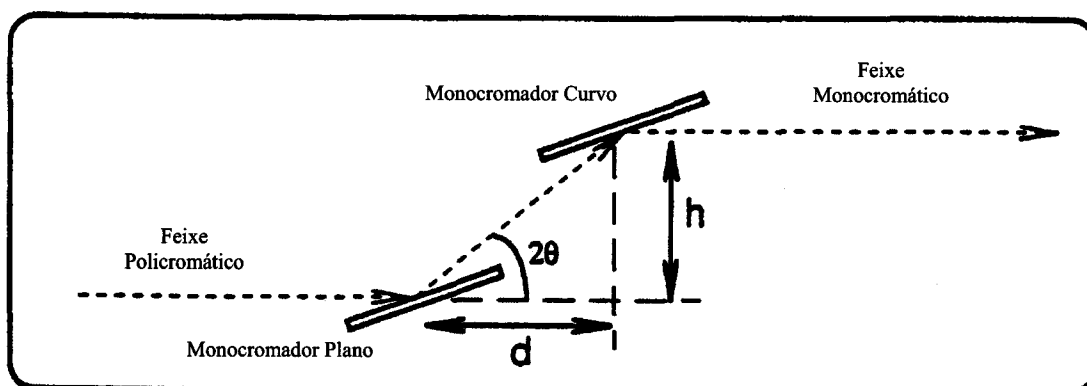


Figura 2.11 Esquema de um corte transversal no monocromador, mostrando as possibilidades de movimento (adaptado de Abbas, 1991).

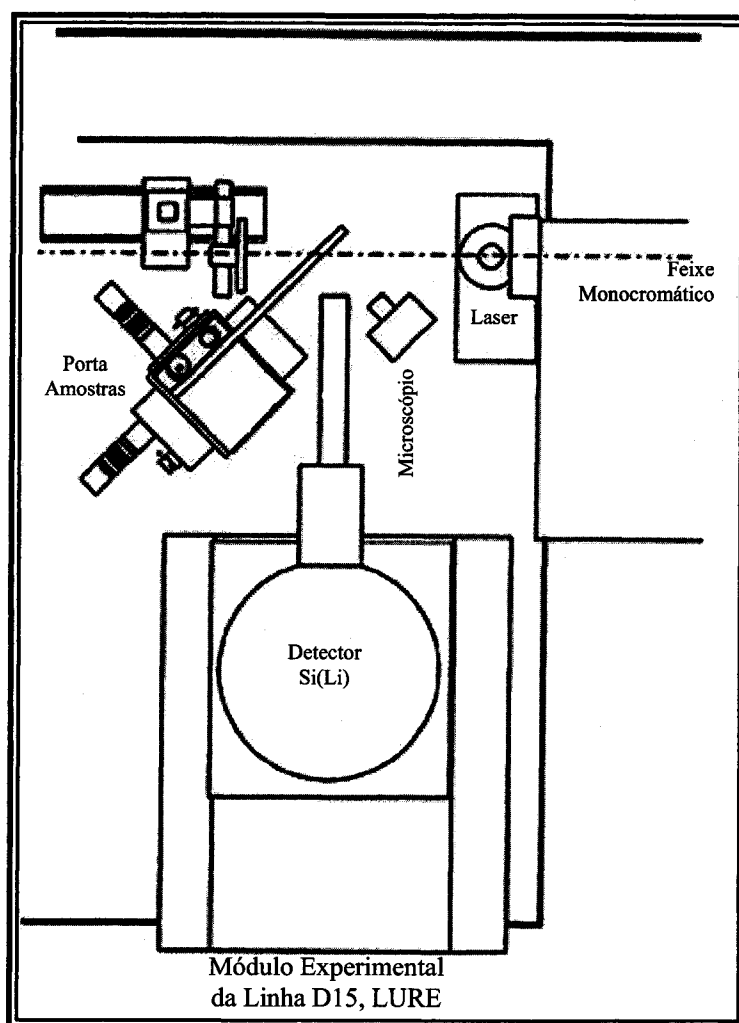


Figura 2.12 Planta esquemática da linha D15, LURE (adaptado de Website do LURE).

A radiação de fluorescência é captada num detector Si(Li), com uma área de 13 mm² e posicionado no plano do anel, a 90° do feixe de raios-X.

O uso de espectrómetros de dispersão em energias (Energy Dispersive Spectrometry, EDS) conduz a que nem toda a radiação característica de uma determinada transição electrónica seja considerada na energia correcta e a aspectos parasitas:

1.- A ocorrência de pico-fuga (*escape peaks*), com menos 1,74 KeV (energia da risca K_{α} do Si do detector de estado sólido) do que o pico principal cuja radiação é contabilizada (Kang *et al.*, 2002). Este fenómeno ocorre sobretudo a baixas energias (Wang, 1984) e é tomado em conta no processamento dos espectros.

2.- Os picos deveriam ter um perfil gaussiano, mas desenvolvem um espraioamento do lado das energias mais baixas. Este problema resulta do comportamento do detector (Campbell & Wang, 1991).

3.- Se o fluxo fotónico for elevado, dois fotões podem ser captados ao mesmo tempo e ser processados como um *pico soma*, com energia igual à soma das energias desses fotões.

Apesar de não ser um método de micro-análise trivial, a versatilidade da fluorescência de raios-X induzida por radiação de sincrotrão tem-se afirmado em diversos campos científicos. Um dos aspectos hoje relevantes é a possibilidade de analisar *in-situ* tecidos biológicos com resolução espacial à escala da célula (Bohic *et al.*, 2001)

No estudo de materiais culturais (Janssen & Adams, 2000), o conhecimento da composição química dos objectos (metais e ligas, vidros, cerâmicas...) contribui para a contextualização dos ambientes históricos, designadamente sobre os processos de fabrico e a proveniência dos objectos. O aspecto não destrutivo da técnica é de especial importância e permite dar indicações sobre a autenticidade das peças e da adequação de métodos de restauro e conservação das mesmas. Por exemplo, escavações recentes para a construção do metropolitano, na Baixa de Lisboa, revelaram achados valiosos, entre os quais contas coloridas de vidro tubulares que foram estudadas por microsonda fotónica (Figueiredo *et al.*, 1999a; Veiga & Figueiredo, 2002), obtendo-se indicações sobre os elementos responsáveis por cada uma das cores observadas e sobre uma eventual proveniência Mediterrânica das contas.

O carácter “micro” da técnica tem permitido múltiplas aplicações no âmbito das ciências ambientais, nomeadamente no que concerne a partículas ou aerossóis atmosféricos (Osán *et al.*, 2000). A geoquímica dos metais pesados (Hg, Pb e Tl) carregados por gases, presentes em fumarolas activas depois da erupção do vulcão do Ilha do Fogo (Cabo Verde), é

um outro aspecto ambiental onde a microsonda fotónica foi usada com sucesso (Figueiredo *et al.*, 1999b).

Uma revisão actualizada sobre o uso de radiação de sincrotrão para análise química de materiais geológicos pode ser encontrada em Smith & Rivers (1995) e Jones (2000). A fraccionação de elementos menores entre a fase cristalina e o fluido, durante o processo de génese, ou entre diferentes fases mineralógicas, é um assunto de evidente interesse científico e eventualmente económico. Esta última vertente surge tanto no apoio à beneficiação de minérios, reconhecendo os minerais onde se encontra o elemento menor economicamente interessante, por exemplo ouro nas arsenopirites (Steele *et al.*, 2000), como no apoio à prospecção, estimando a abundância de ouro em minerais ubíquos (Basto *et al.*, 1995). Neste último caso, apesar das dificuldades para obter dados quantitativos devido à ausência de padrões adequados, o ouro foi analisado em moscovites e lepidolites de diversas proveniências no território português, tendo motivado paralelamente o estudo da influência da dimensão e orientação dos cristais daqueles minerais (Figueiredo *et al.*, 1999c)

2.2.2. Condições analíticas e tratamento de dados

Usufruindo do sistema de posicionamento da linha, as amostras foram montadas sobre uma película de Kapton, também analisada. Os fragmentos de minerais são obtidos de amostras maiores, imediatamente antes da análise. Pretende-se assim minimizar o efeito de contaminação e oxidação. Os minerais foram previamente identificados como columbitas e tapiolites por difracção de raios-X.

A radiação incidente é monocromatizada, para energias de 21 KeV e de 8 KeV, procurando-se assim otimizar a sensibilidade aos elementos menores e vestigiais, com energia característica de fluorescência de raios-X inferior (fig. 2.13). Assim, a primeira energia é adequada para excitar e analisar elementos de número atómico intermédio, usando as riscas *K* (ex. Zr e oY) e elementos de número atómico elevado, recorrendo às riscas *L* (ex. W, Bi e U). Por outro lado, o recurso à energia de excitação de 8 KeV permite otimizar a sensibilidade às riscas *K* de elementos com número atómico inferior a 25, tais como o Ti, Sc e Ca.

A identificação dos elementos presentes e a desconvolução dos espectros, com a consequente obtenção das áreas efectivas dos picos de análise expressa em contagens, foi efectuada com o programa WAPI3 (Wang *et al.*, 1993). Este *software* permite identificar os elementos presentes e, considerando as condições experimentais, calcular um espectro teórico que melhor se ajuste ao experimental (incluindo os picos soma e picos de fuga), por um

método de Mínimos Quadrados com sucessivas iterações. Para obter um bom tratamento do ruído espectral é aconselhável tratar o espectro dividido em secções.

Se admitirmos que a eficiência de emissão de fluorescência de raios-X do Fe e do Mn é semelhante, então a soma das contagens destes elementos, nas columbitas e nas tapiolites, apenas depende das condições analíticas no momento da recolha do espectro. Se normalizarmos as contagens por “Fe+Mn”, será possível estudar as relações de abundância entre os diferentes elementos e encontrar grupos de amostras com comportamento análogo.

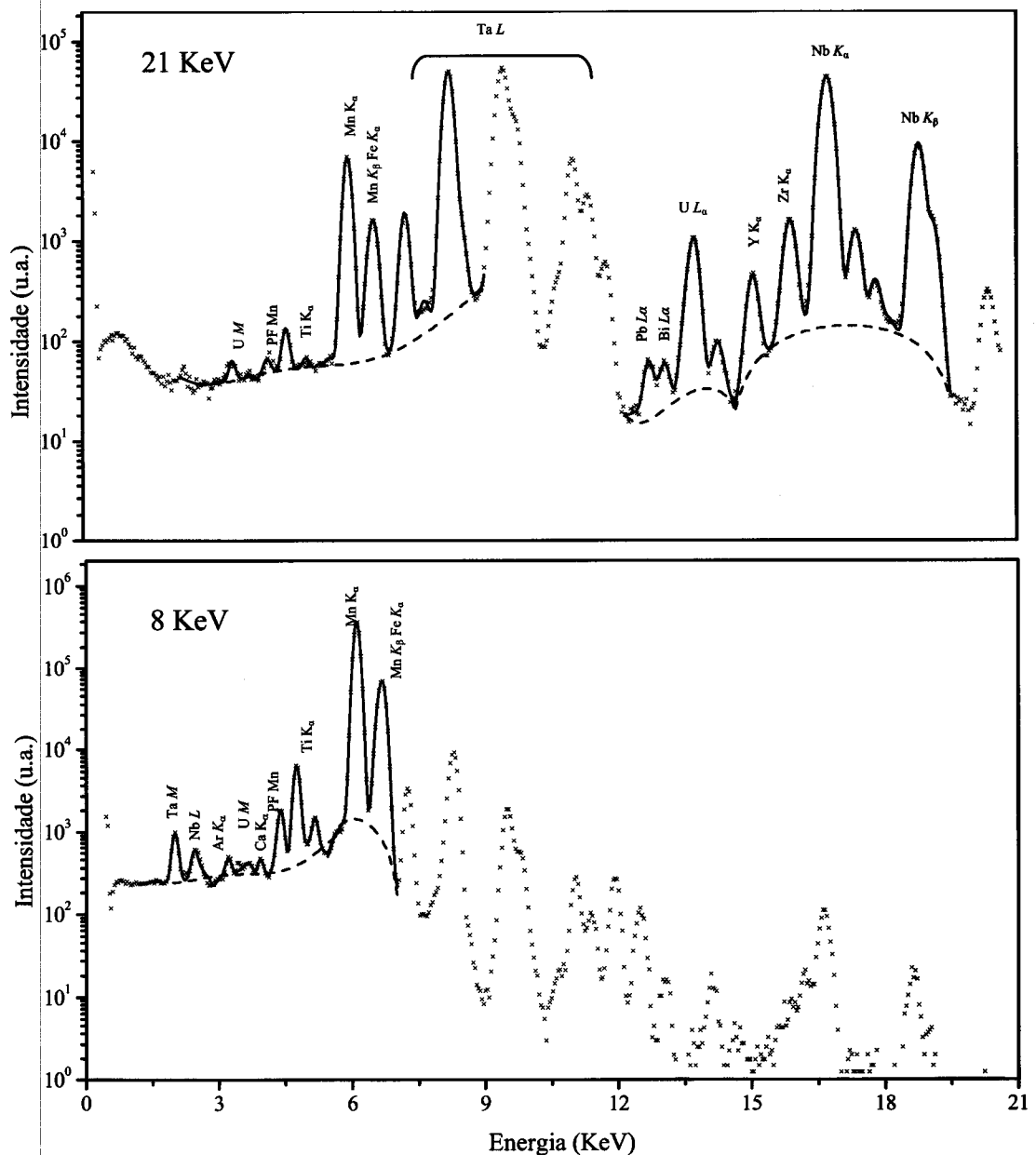


Figura 2.13 Espectros de columbotantalite 1185, obtido com energia de excitação de 21 KeV (a) e 8 KeV (b). Os pontos (×) representam os dados experimentais, o espectro calculado e o ruído espectral estão representados pelas linhas a cheio e a tracejado, respectivamente. Assinala-se a posição de algumas riscas de diagnose.

2.2.3. Relação entre a estrutura cristalina e a incorporação de elementos menores e vestigiais

Como era expectável, nas columbites excitadas com raios-X monocromáticos de energia 21 KeV, os elementos com maiores contagens são o Nb e o Ta, seguidos do Fe e do Mn. A razão de contagens Mn/(Mn+Fe) varia de extremo a extremo (0,99 a 0,01). Como a eficiência de fluorescência destes elementos é semelhante, então a razão de concentrações será próxima da razão de contagens.

A proximidade entre a energia de excitação (21 KeV) e as riscas K_{α} do nióbio incrementa a eficiência de excitação deste elemento comparativamente com a do Ta. Assim, apesar de não ser possível comparar directamente as razões Ta/(Ta+Nb) de contagens e de concentrações, a variabilidade da primeira (de 0,95 a 0,03) indica que estamos perante um conjunto de amostras representativo de um vasto domínio composicional.

Considerando as composições conhecidas de columbites e tapiolites do Alto Ligonha (ex. Von Knorring & Fadipe, 1981) a abundância de Y, W, Th, Pb é inesperada. O bismuto, o estrôncio e o rubídio são detectados com alguma frequência e o U, Ti e Zr estão sempre presentes. O Sn e Sc são detectados apenas com excitação de 8 KeV, onde são acompanhados por Ca e Ti.

Como se viu pelo uso de microsonda electrónica, as tapiolites concentram Fe e Ta como elementos maiores em desfavor de Mn e Nb. Os elementos menores apresentam contagens quase sempre mais baixas do que nas columbites, sugerindo que a estrutura trirútilo é bastante restritiva na incorporação de elementos menores. Nos espectros obtidos a 21 KeV detecta-se a presença de algum Ti, Zr, W e U.

As contagens médias nas columbites e nas tapiolites, usando energias de excitação de 21 e 8 KeV, são comparadas na figura 2.14. Os dados dos catiões Ti, Sc, Sn e Ca foram obtidos com excitação de 8 KeV. Como a estrutura da tapiolite não permite acomodar quantidades importantes de outros catiões que não Ta e Fe, há uma tendência geral para se enriquecer nestes elementos, comparativamente com as columbites. Por outro lado, o estanho é o único elemento menor que se concentra preferencialmente no trirútilo, não sendo acompanhado pelo titânio ou pelo chumbo - elementos que cristalizam naturalmente em estruturas do tipo rútilo (rútilo_{s.s.} e plattenerite).

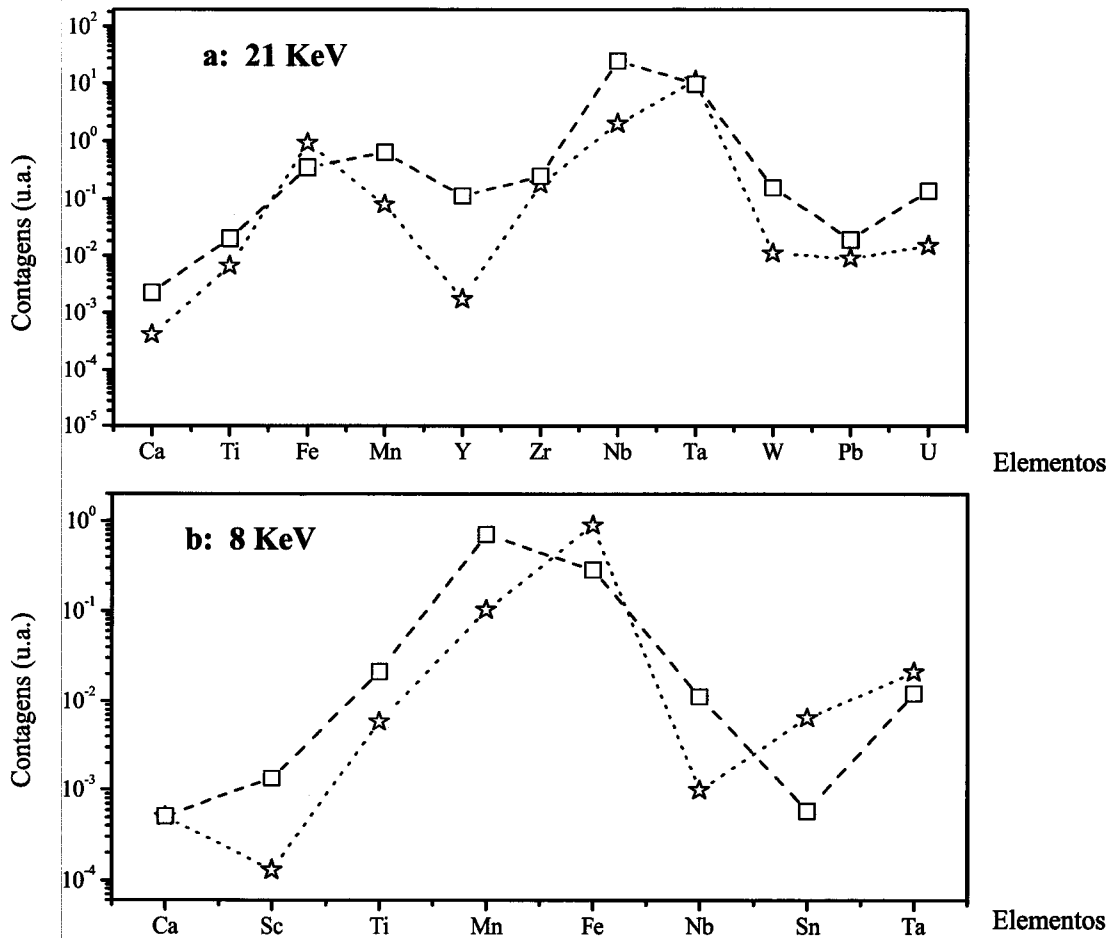


Figura 2.14 Contagens de diversos elementos obtidos nas columbitas (□) e na tapiolite (☆) recorrendo a análises por fluorescência de raios-X, induzida por radiação de sincrotrão com energias de 21 KeV (a) e 8 KeV (b).

2.2.4. Relação entre elementos maiores e a incorporação de elementos menores

Com base nos dados analíticos obtidos com a microsonda fotónica, é possível esboçar a variabilidade dos elementos menores em função dos elementos maiores e inferir mecanismos de incorporação. O seu comportamento é regido por um coeficiente de partição (D_i):

$$D_i = [C_i]_{\text{crist}} / [C_i]_{\text{fluido}} \quad \text{eq. 2.1}$$

onde $[C_i]_{\text{crist}}$ e $[C_i]_{\text{fluido}}$ representam, respectivamente, a concentração do elemento no cristal e no fluido a partir do qual o cristal se forma.

A evolução composicional em elementos menores é complexa, sendo necessário distinguir entre efeitos geoquímicos resultantes da evolução do meio onde o mineral cristaliza

é efeitos cristaloquímicos, *i.e.*, condicionamentos impostos pela estrutura cristalina à incorporação de um determinado elemento.

A relação entre elementos maiores é regida pelas diadoquias $Fe \leftrightarrow Mn$ e $Nb \leftrightarrow Ta$. Este aspecto reflecte-se na correlação negativa destes pares de elementos, claramente expressa nos espectros de columbites recolhidos com energia de excitação de 21 KeV (fig. 2.15).

Também a evolução composicional das columbites, com o enriquecimento crescente em Mn e Ta, se encontra bem expresso (fig. 2.16), à semelhança do que se vislumbrava nos dados de microsonda electrónica. Pode-se afirmar que a evolução composicional das columbites se faz “em dois tempos”: primeiro, evolui enriquecendo-se em Mn relativamente a Fe (linha A na fig. 2.16) e depois, quando o teor em Mn já é elevado, enriquecendo-se em Ta relativamente a Nb (linha B na fig. 2.16).

As razões $Fe/(Fe+Mn)$ e $Nb/(Nb+Ta)$ serão tanto maiores quanto mais precoce for um mineral, na sequência de cristalização (Černý & Ercit, 1985). Assim, tomando estas razões é possível avaliar como evolui a incorporação de elementos menores na estrutura da columbite, seja por razões de índole geoquímica, seja por motivos de ordem cristaloquímica.

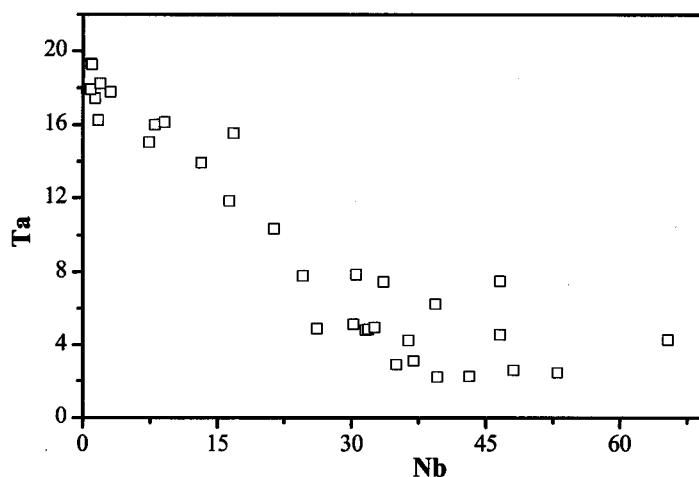


Figura 2.15 Relação entre as abundâncias de Ta e Nb, contabilizadas pelas contagens destes elementos, obtidas com uma energia de excitação de 21 KeV, normalizadas pela soma Fe+Mn.

Uma parte substancial dos elementos menores da columbite, nomeadamente U, Th, Bi, Pb, Zr, Y, W, Sn e Ti, concentram-se preferencialmente nas fases com as razões $Nb/(Nb+Ta)$ mais elevadas (fig. 2.17). A relação com a razão $Fe/(Fe+Mn)$ não é óbvia (fig 2.18).

O escândio apenas é detectado nos espectros recolhidos com energia de 8 KeV, quando a eficiência de excitação é otimizada comparativamente com os espectros recolhidos com energia mais elevada (21 KeV). O comportamento é distinto (fig. 2.19), mostrando concentrar-se em minerais tardios, com menores teores em Nb e Fe.

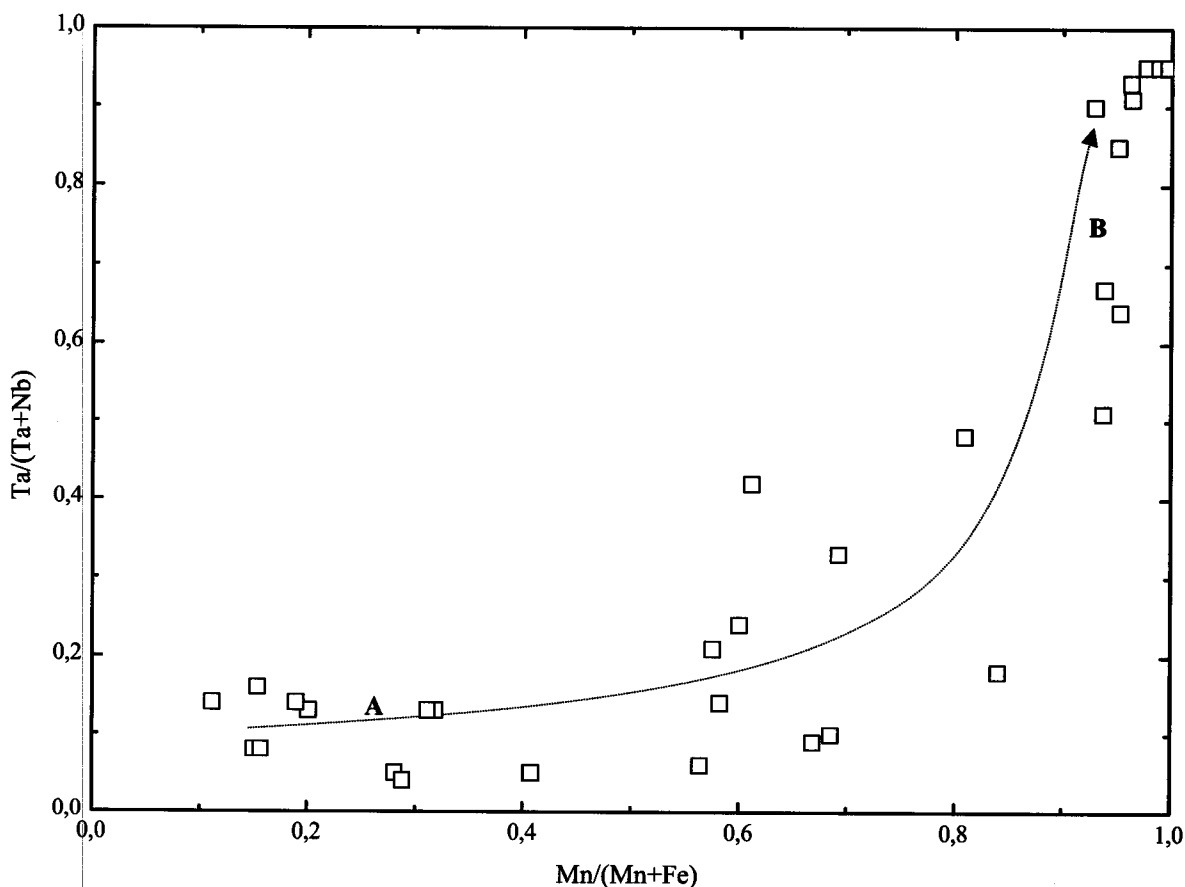


Figura 2.16 Distribuição das columbites analisadas num espaço Ta/(Ta+Nb) vs. Mn/(Fe+Mn). Este diagrama não é correlacionável directamente com a fig. 2.1 porque agora as proporções são de contagens e não de átomos.

Os mecanismos de manutenção do equilíbrio electrostático durante as substituições heterovalentes não podem ser completamente compreendidos porque não é possível avaliar as substituições compensadas pela criação de lacunas nem os fenómenos de oxidação-redução. No entanto, a incorporação de W^{6+} é parcialmente proporcional à abundância de U^{4+} e Zr^{4+} , (fig. 2.20 e 2.21), sugerindo que dois iões de metais pentavalentes são substituídos na estrutura da columbite por um ião hexavalente e outro tetravalente, segundo a equação:



No entanto, é possível vislumbrar que existe um enriquecimento em U e Zr sem o correspondente enriquecimento em W^{6+} . Assim, deverá existir um outro factor de controlo na incorporação dos primeiros elementos.

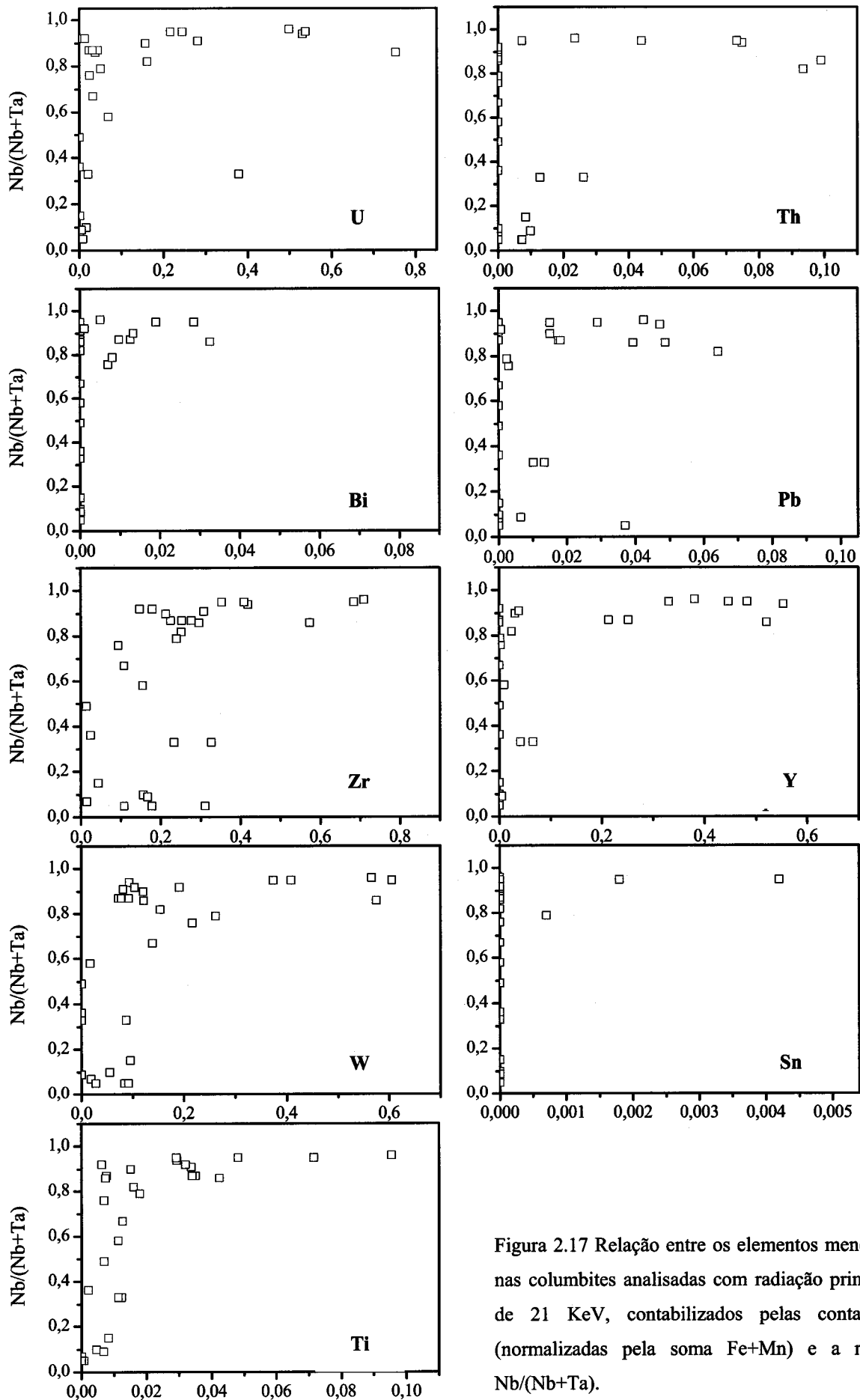


Figura 2.17 Relação entre os elementos menores, nas columbitas analisadas com radiação primária de 21 KeV, contabilizados pelas contagens (normalizadas pela soma Fe+Mn) e a razão Nb/(Nb+Ta).

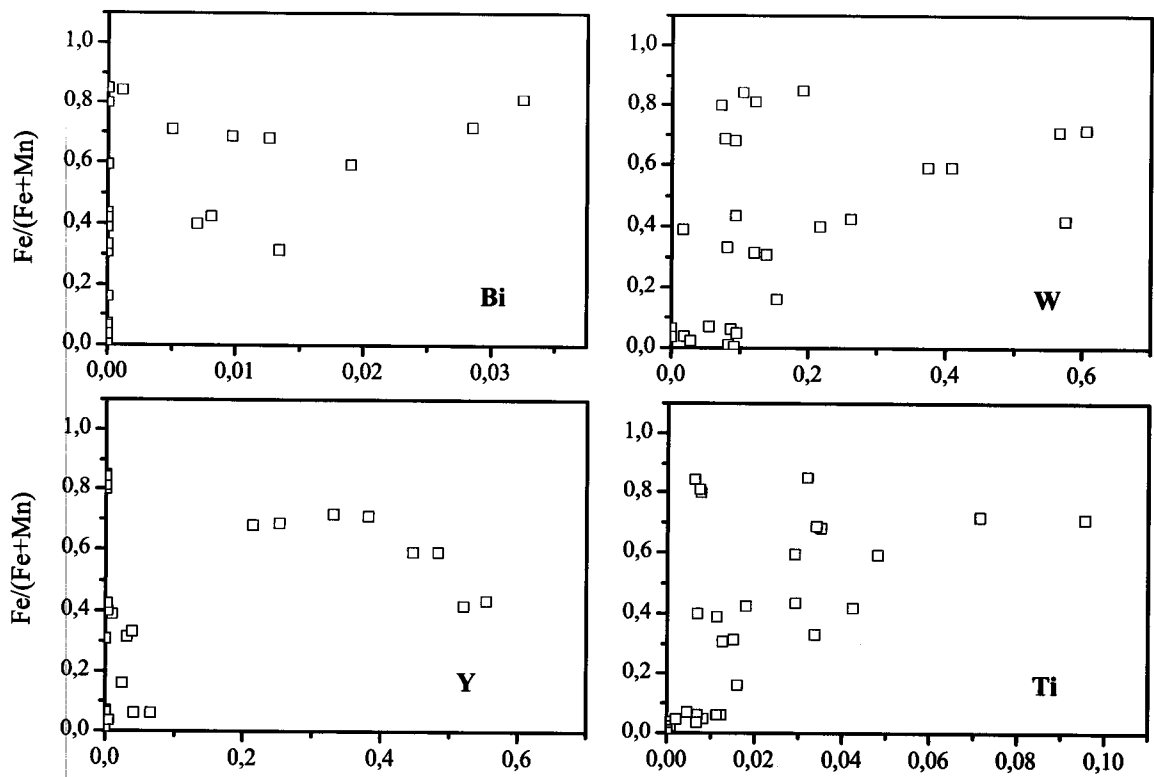


Figura 2.18 Relação entre os elementos menores, nas columbites analisadas com radiação primária de 21 KeV, contabilizados pelas contagens (normalizadas pela soma Fe+Mn) e a razão Fe/(Fe+Mn).

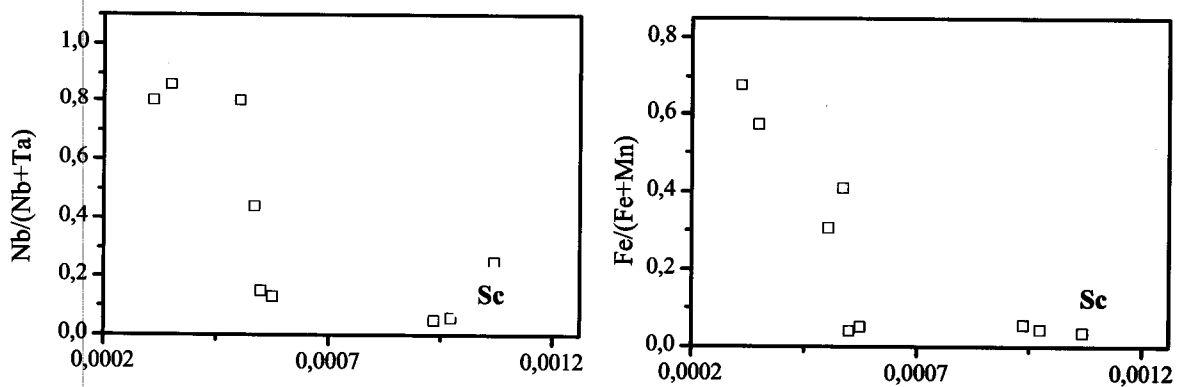


Figura 2.19 Relação entre escândio, nas columbites analisadas com radiação primária de 8 KeV, contabilizado pelas contagens (normalizadas pela soma Fe+Mn) e as razões Nb/(Nb+Ta) e Fe/(Fe+Mn).

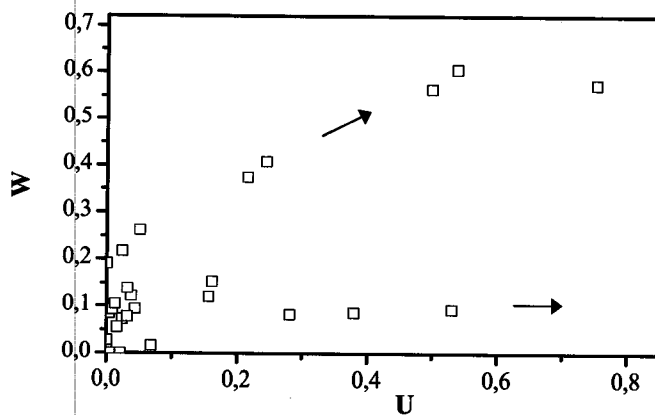
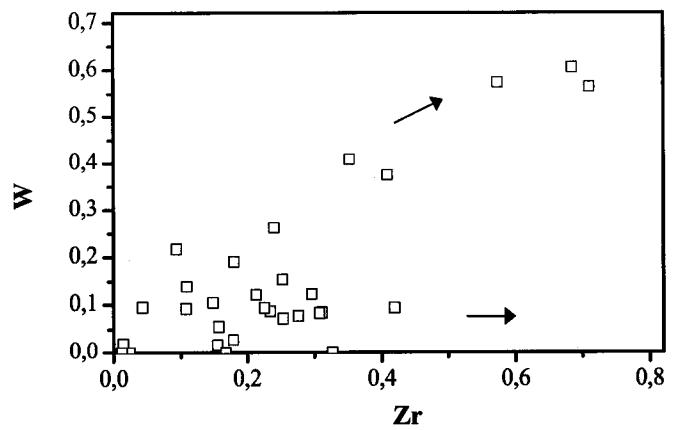


Figura 2.20 Abundâncias relativa de U e W, nas columbites analisadas com a energia de 21 KeV (teores normalizados pela soma Fe+Mn). As setas indicam duas tendências: enriquecimento de W^{6+} compensado pela entrada na estrutura de U, e incorporação de U sem consequências na abundância de W.

Figura 2.21 Abundâncias relativa de Zr e W, nas columbitas analisadas com energia de 21 KeV (teores normalizados pela soma Fe+Mn). As setas indicam as duas tendências já referidas na figura anterior, agora para o Zr.



Os elementos menores tetravalentes têm um comportamento simpático, enriquecendo-se simultaneamente (fig. 2.22). Este padrão parece aplicar-se também a elementos trivalentes, nomeadamente ao Y^{3+} (fig. 2.23).

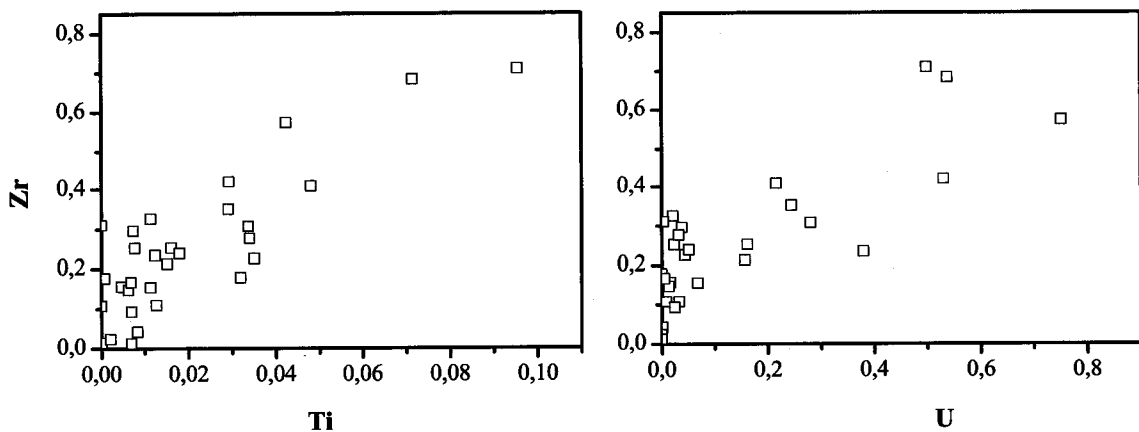


Figura 2.22 Relação de enriquecimento simultâneo de elementos tetravalentes (nomeadamente U, Ti e Zr) nas columbitas. As abundâncias dos elementos estão quantificadas em contagens, normalizadas pela soma Fe+Mn.

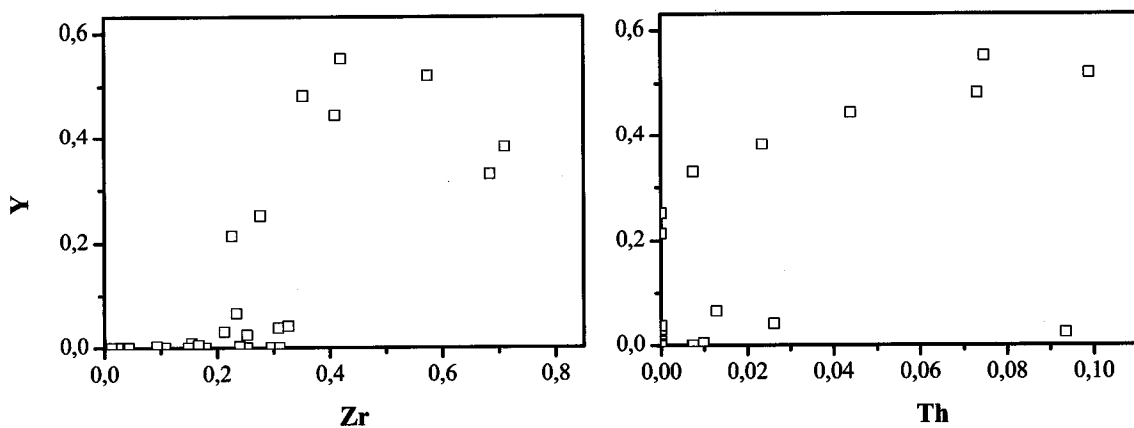
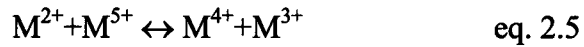
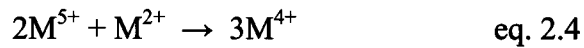


Figura 2.23 Relação de enriquecimento simultâneo de elementos tetravalentes (Zr e Th) e trivalentes (Y) nas columbitas. Tal como nas figuras anteriores, as abundâncias dos elementos estão quantificadas em contagens e são normalizadas pela soma Fe+Mn.

Estes enriquecimentos simultâneos podem ser explicados por mecanismos de diadoquia segundo as equações:



O número de análises efectuadas em tapiolites é relativamente pequeno, mas permite extrair algumas observações. Apesar de não ser conhecido um “marcador da evolução” geoquímica como o das columbitas (o incremento das razões Mn/(Fe+Mn) e Ta/(Nb+Ta)), neste grupo de minerais há igualmente tendência para que os elementos menores Ti e Zr se incorporem nas fases mais ricas em Nb (fig. 2.24). Os cátions bivalentes também parecem exercer um forte controlo sobre a composição dos trirútilos, fomentado o enriquecimento nestes elementos proporcionalmente à concentração de Mn (fig. 2.24).

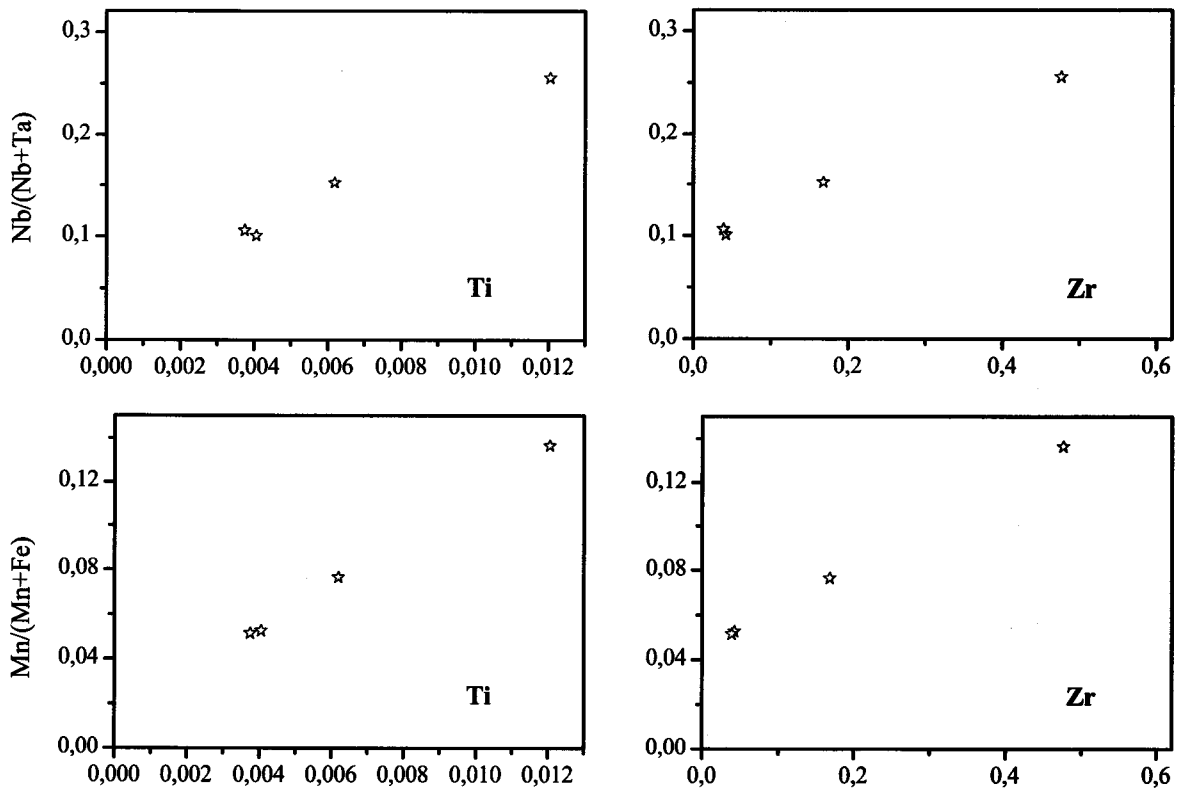


Figura 2.24 Relação entre a abundância de tetravalentes (exemplificado pelo Ti e Zr) em função das razões Mn/(Fe+Mn) e Nb/(Ta+Nb).

2.3. Mapeamento químico utilizando uma microsonda protónica

2.3.1. Princípios e instrumentação

Como acontece com a microsonda electrónica ou com a fluorescência induzida por radiação de sincrotrão, os elementos constituintes da amostra são excitados por expulsão de electrões das suas posições orbitais. O consequente rearranjo dos electrões conduz à emissão de raios-X característico de um elemento e cuja intensidade é relacionável com a sua abundância na amostra. No caso da microsonda nuclear, o feixe que induz este processo é normalmente constituído por protões, pelo que a técnica também é conhecida por Microsonda Protónica; mas podem também ser utilizáveis partículas alfa, iões de oxigénio ou até de enxofre. Este processo, em língua inglesa, é conhecido por *Particle Induced X-ray Emission* (PIXE).

O conjunto instrumental envolve um sistema de produção e concentração de iões H^+ (protões), um acelerador *van de Graaf* que acelera estas partículas e um sistema de focalização, constituído por magnetos quadrupolares. Todo o sistema é controlado por computador. A figura 2.25 representa esquematicamente a constituição da microsonda protónica do ITN - Instituto de Tecnologia Nuclear (Alves, *et al.*, 2000; Rita *et al.*, 2001). A posição do feixe protónico na amostra é controlado através de um microscópio e os raios-X emitidos pela amostras são recolhidos no detector Si(Li); toda a câmara se encontra em vácuo.

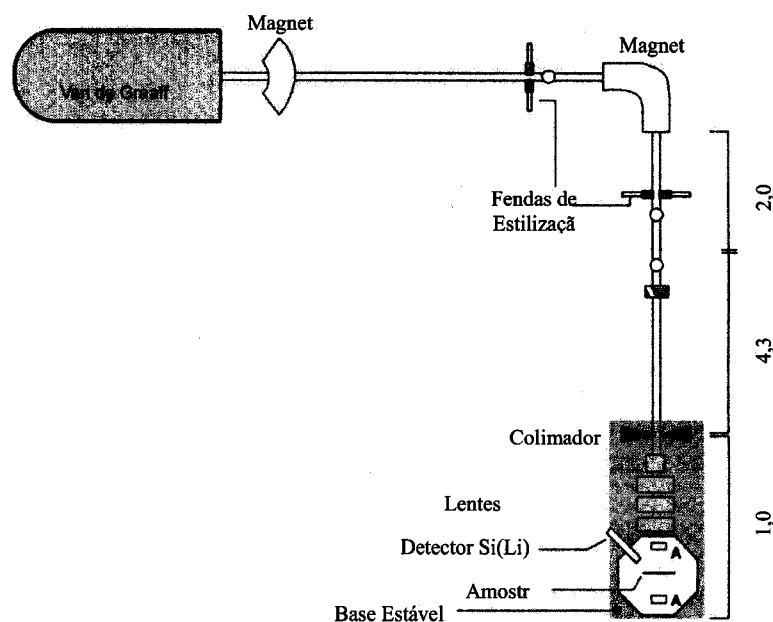


Figura 2.25 Esquema da microsonda PIXE instalada no Instituto de Tecnologia Nuclear (ITN). Adaptado de Alves *et al.*, (2000).

Quando uma partícula não neutra desacelera em contacto com um objecto, liberta energia, sob a forma de radiação de forma contínua (*bremstrahlung*). Cujas intensidade é proporcional à força exercida na partícula (f), em desaceleração e inversamente proporcional à sua massa (m), segundo a equação:

$$I \propto (f / m)^2 \quad \text{eq. 2.6}$$

Como os electrões e os protões sofrem repulsões electrostáticas semelhantes e a massa do protão corresponde a 1836 vezes a do electrão, o fundo (*Background*) de uma análise por microsonda protónica é inferior por um factor de $(1/1836)^2$ ao de uma microsonda electrónica (Fraser, 1995). Esta característica permite reduzir os limites de detecção, complementando a análise por microsonda electrónica, no que concerne a elementos em traço, e obtendo mapas de distribuição de elementos, com boa definição, sem recorrer a radiação de sincrotrão que envolve instalações extremamente onerosas.

A amostra move-se, por passos discretos, relativamente à posição da incidência do feixe e, com grande definição, em cada ponto é recolhido um espectro, cuja intensidade da emissão de raios-X de cada elemento é medida. A integração do conjunto dos dados permite estabelecer um mapa de distribuição dos elementos, inclusive de elementos menores. O aparato experimental que permite esta aplicação é vulgarmente conhecida como SPM - *Scanning Proton Microprobe* (Campbell & Czamanske, 1998).

As amostras estudadas foram irradiadas com um feixe de protões com 2 MeV produzidos por um acelerador *van de Graaff* operado a 3,1 MV. Foi usada uma microsonda nuclear Oxford Microbeam® que focaliza, na amostra, um feixe de 3 µm.

Como se pretende estudar associações espaciais de elementos, seleccionaram-se, para análise por microsonda protónica, as amostras de que existissem suspeitas de zonamento ou mesmo de fraccionamento de elementos entre diferentes fases.

2.3.2. Resultados

O principal objectivo na utilização da microsonda protónica foi obter mapas de distribuição de elementos, mas este objectivo é sempre precedido da recolha e análise do espectro de emissão primária de raios-X.

A figura 2.26 ilustra o andamento de um espectro µ-PIXE, comparando-o com os espectros obtidos por µ-SRXRF para energias de 8 e 21 KeV. A microsonda protónica é muito eficiente a baixas energias (também porque a energia emitida se capta sob vazio), sendo extremamente sensível, por exemplo, à emissão *L* do Nb ou *K* do Ti.

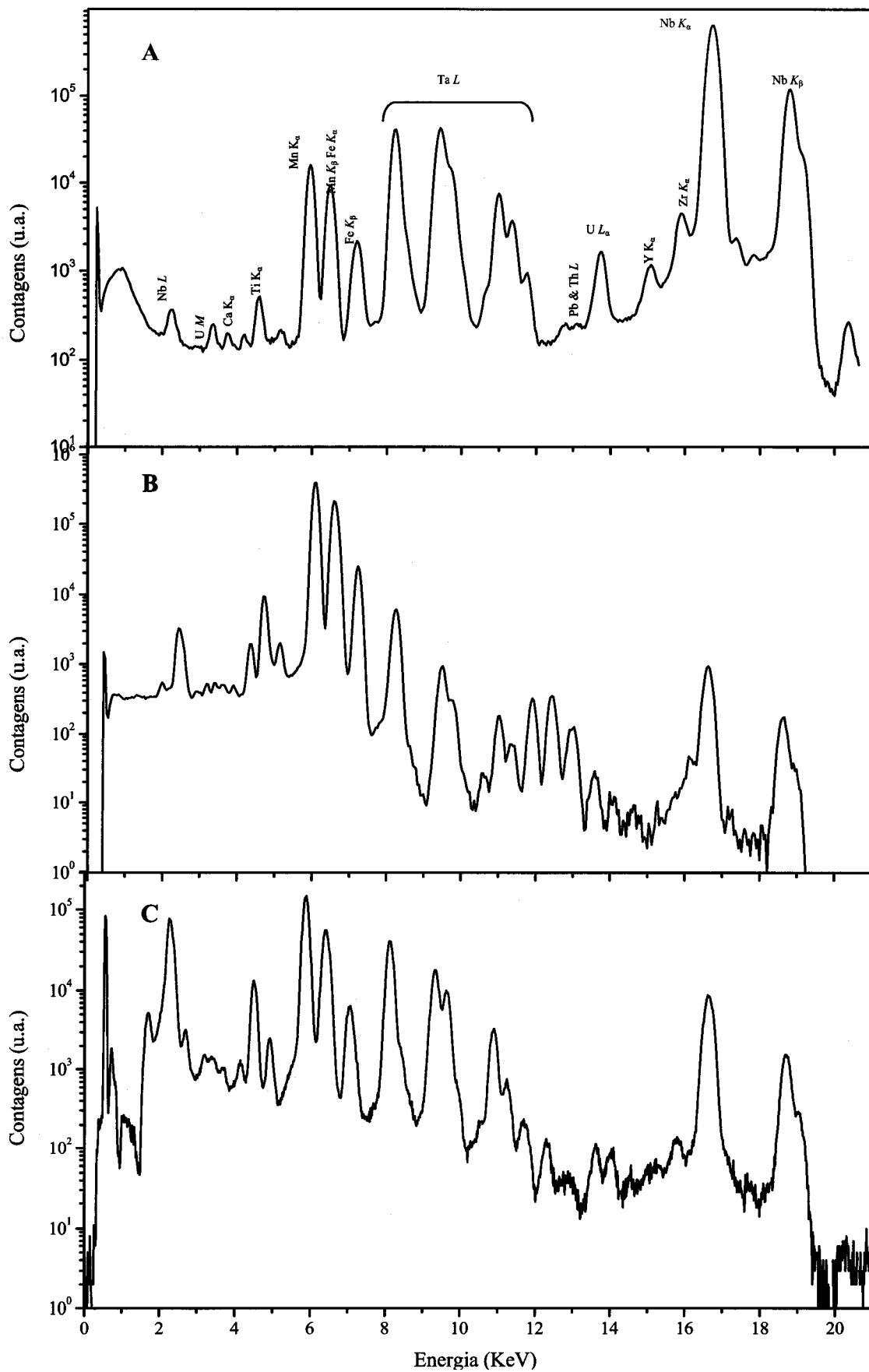


Figura 2.26 Comparação entre os espectros de fluorescência obtidos na amostra 56-719 (columbite) com radiação de sincrotrão a 21 KeV (A) e 8 KeV (B), e o espectro de emissão obtido por PIXE (C).

Para energias mais elevadas, perde eficiência se comparada com a fluorescência de raios-X induzida por radiação de sincrotrão.

A generalidade das amostras mostrou-se homogénea no que concerne a elementos maiores e elementos menores e, conseqüentemente, pouco interessantes para estudos de mapeamento composicional. Só são apresentados os resultados de amostras heterogéneas.

A amostra 298-61 é mais rica em Mn e Nb do que em Fe e Ta, apresentando um enriquecimento, relativamente à generalidade das amostras, em Ti e U. Na figura 2.26 são apresentados os resultados do mapeamento composicional destes elementos, e ainda do Mn, Fe, Nb e Ta, sendo possível identificar três zonas com características diferentes. Quase no centro dos mapas, marcado com **A**, existe um enriquecimento em titânio, com eventual cristalização de um óxido deste metal, que expurga completamente o Mn e o Nb e reduz a abundância de Ta e Fe. Esta área contacta de forma difusa com a restante amostra. Apesar do urânio não acompanhar o titânio na zona **A**, estes dois elementos têm um comportamento semelhante quando se concentram em zonas difusas de que são exemplo as nomeadas com a letra **B**. Concomitantemente, as abundâncias de elementos maiores, sobretudo Nb e Mn, são atenuadas nestas áreas, confirmando um modelo de diadoquia representado pelas equações 2.4 e 2.5. Com a letra **C**, assinala-se uma área de enriquecimento em ferro (não acompanhado por outros elementos) tratando-se, provavelmente, de uma exsolução de um óxido deste elemento.

A amostra “Boa Esperança 3” tem características composicionais muito semelhantes à amostra anterior: o Mn e o Nb dominam relativamente ao Fe e Ta, sendo igualmente enriquecida em elementos menores, particularmente em Ti e U. O mapeamento de uma área de $530 \times 530 \mu\text{m}^2$ obtido por microsonda protónica desta amostra (fig. 2.28) exhibe dois padrões diferentes. As zonas designadas com a letra **L** são enriquecidas difusamente em Ti e U e empobrecidas em Nb e Mn. O efeito na abundância de Fe e Ta não é tão evidente porque estes elementos estão menos concentrados na amostra. Este comportamento é compatível com a equação de diadoquia $\text{Mn} + \text{Nb} \leftrightarrow 2(\text{Ti}, \text{U})$. A inscrição **M** marca a zona onde a diminuição de Nb é compensada pelo aumento de Ta segundo a diadoquia $\text{Nb} \leftrightarrow \text{Ta}$.

O mapeamento (fig. 2.29) em pormenor ($106 \times 106 \mu\text{m}^2$), incluindo a área designada por **L₁**, mostra que as abundâncias de Fe e Ta não são praticamente afectadas em toda a extensão analisada. Pelo contrário, o Mn e o Nb têm um comportamento paralelo e diminuem de concentração em **L₁**, em clara oposição ao Ti e U, cuja abundância se incrementa nessa zona. Os contactos são difusos, sugerindo que se trate de uma segregação, hipótese que ganha consistência quando se nota que as concentrações de Ti diminuem na vizinhança imediata de **L₁**. Em pormenor, verifica-se que no interior de **L₁** as abundâncias de Ti e U nem sempre se incrementam simpaticamente.

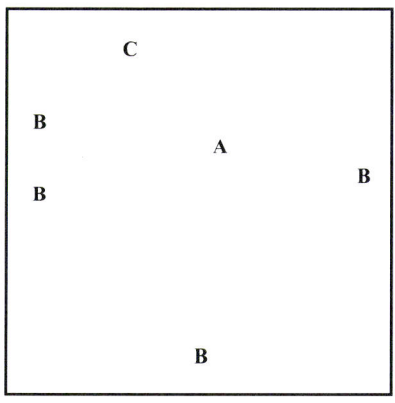
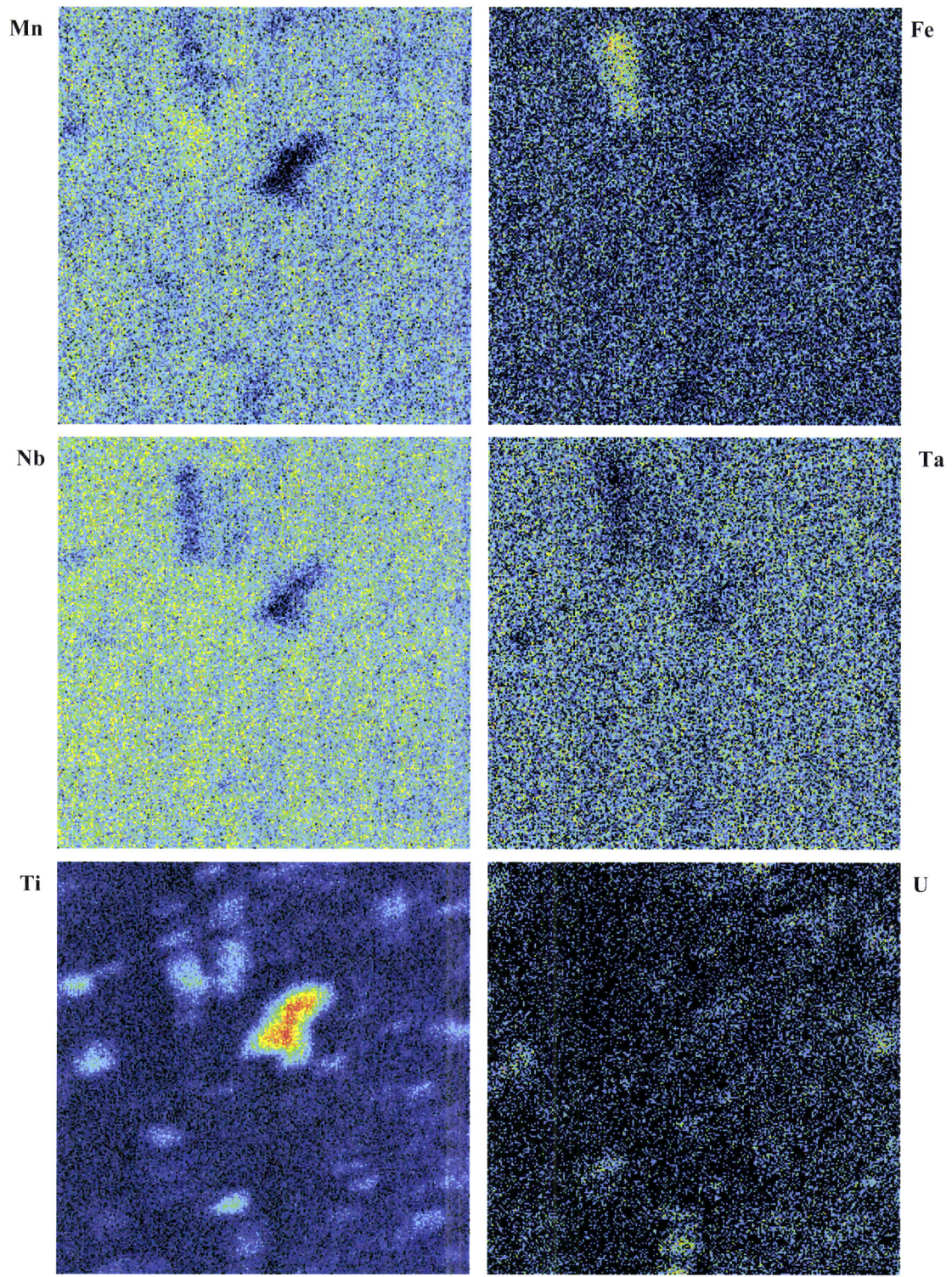


Figura 2.27 Mapas composicionais na amostra 298-61, com áreas de 264 x 264 μm^2

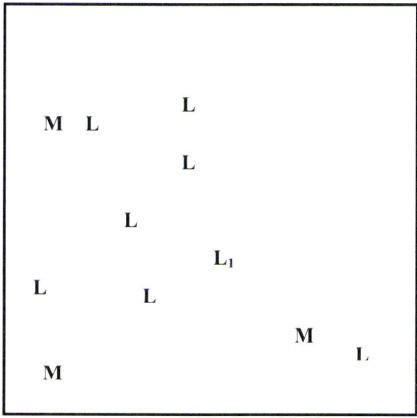
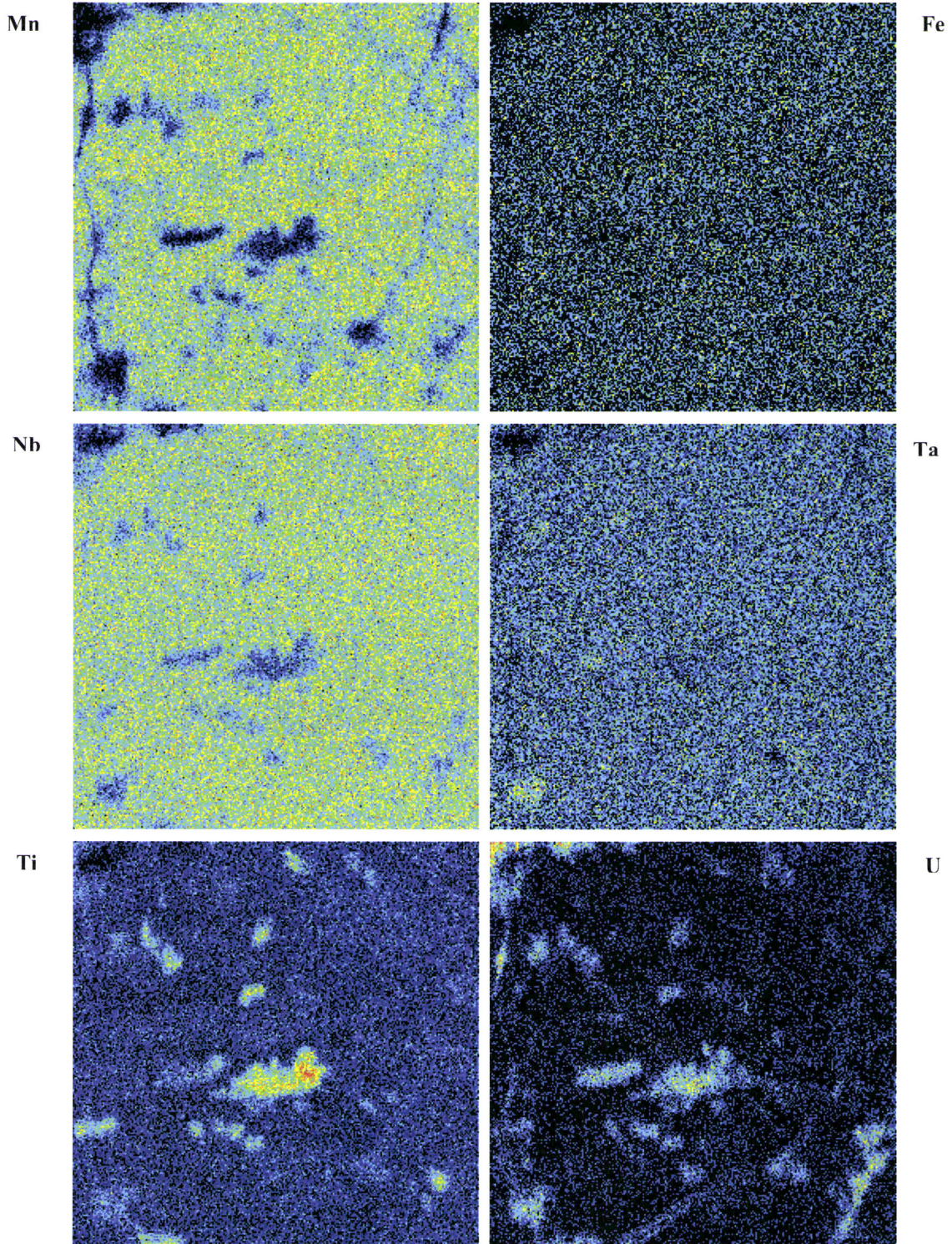


Figura 2.28 Mapas composicionais na amostra Boa Esperança 3, com áreas de 530 x 530 μm^2

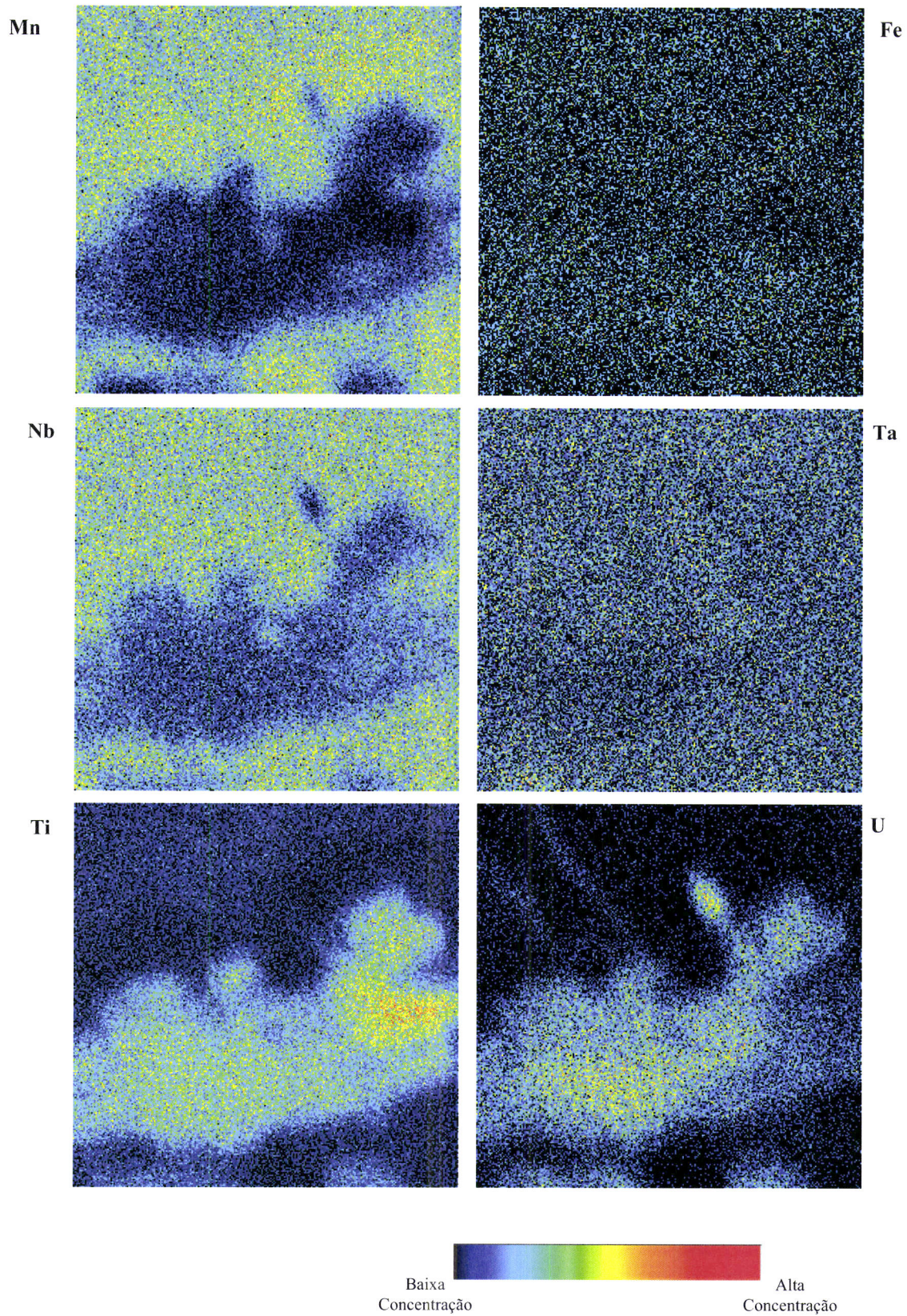


Figura 2.29 Mapas composicionais na amostra Boa Esperança 3, com áreas de $106 \times 106 \mu\text{m}^2$.

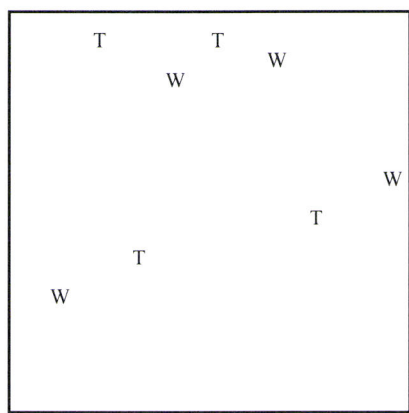
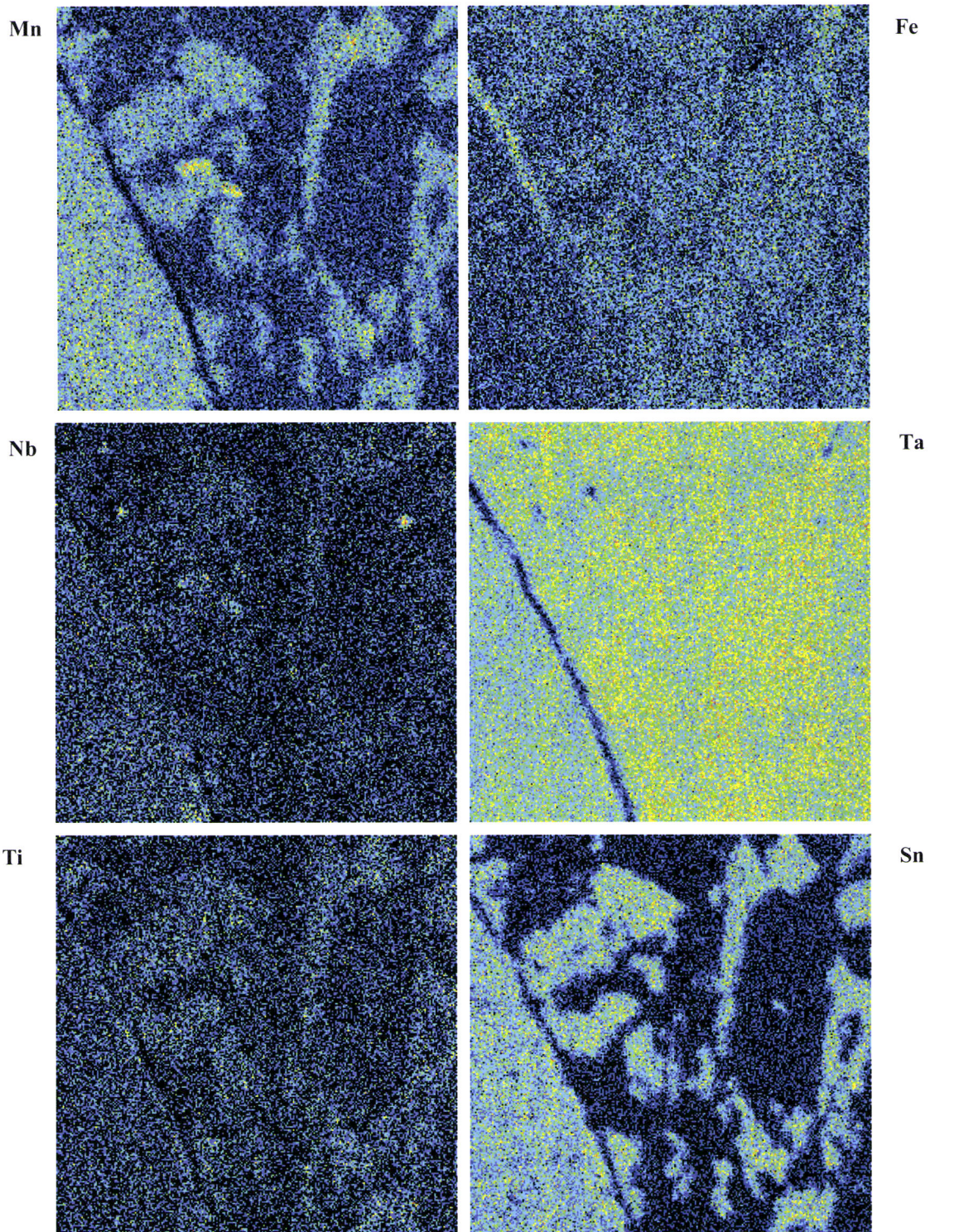


Figura 2.30 Mapas composicionais na amostra 7673, com áreas de 530 x 530 μm^2

Os difractogramas da amostra 7673 indicam que coexistem duas fases, uma de tapiolite e outra de wodginite. Este aspecto é perceptível na fig. 2.30 onde coexistem zonas, com contactos difusos, (W) enriquecidas em Mn+Nb+Sn+Ti (possivelmente wodginite) e outras (T) apenas com Fe+Ta (possivelmente tapiolite).

2.3. Análise e discussão de resultados

A estrutura cristalina dos minerais influencia de forma decisiva o seu comportamento geoquímico. Assim, a complementar as considerações que se seguem, novos contributos para a compreensão do comportamento químico destes minerais serão proporcionados pela análise topológica das estruturas (capítulo 3).

As columbites analisadas distribuem-se segundo tendências bem definidas no espaço FeTa_2O_6 - FeNb_2O_6 - MnNb_2O_6 - MnTa_2O_6 , sustentando a bem documentada evolução geoquímica destes minerais: o incremento de ferro relativamente ao manganês, seguido do enriquecimento em tântalo relativamente ao nióbio, à medida que sucessivos minerais cristalizam.

De uma forma geral, os elementos menores são mais facilmente incorporados na estrutura da columbite do que na estrutura da tapiolite, onde a sua presença é pouco representativa, com excepção do estanho.

A projecção de elementos menores contra as razões $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mn})$ e $\text{Nb}/(\text{Nb}+\text{Ta})$ parecem demonstrar que a generalidade dos elementos vestigiais se incorporam nas columbites em fases precoces de cristalização. Mais ainda, esta incorporação é condicionada pela presença de Nb na estrutura. O efeito do ferro é menos evidente. O facto de mesmo com elevadas proporções de Nb relativamente ao Ta existir variabilidade na abundância de elementos vestigiais, sugere que a incorporação destes elementos é controlada por factores cristalocímicos, de maneira a que apenas as amostras com teores máximos de Nb têm a possibilidade de incorporar esses elementos, em estreita dependência da sua disponibilidade no fluido.

O comportamento do Sc parece ser o oposto à generalidade dos elementos menores, concentrando-se preferencialmente nas columbites com razões $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mn})$ e $\text{Nb}/(\text{Nb}+\text{Ta})$ baixas. Este comportamento já foi observado por Wise *et al.* (1998) em ixiolites, mas estes autores não apresentaram dados conclusivos sobre a columbite, eventualmente porque neste mineral as concentrações de Sc eram diminutas.

A manutenção do equilíbrio electrostático nas columbites, de forma a permitir a incorporação de elementos vestigiais, é conseguida por sistemas de diadoquias acopladas

envolvendo os elementos maiores e menores (trivalentes, tetravalentes e hexavalentes). O efeito da substituição de dois íons maiores pentavalentes e um maior bivalente por três tetravalentes é bem visível nos mapas obtidos por microsonda protônica, onde o titânio e o urânio têm um comportamento simpático e oposto aos elementos maiores. Quando muito abundante, o titânio concentra-se em fases separadas (provavelmente rútilo), com ausência de Nb e Mn, em nanodomínios numa matriz de columbite.

A dependência entre a possibilidade do mineral incorporar elementos vestigiais e a presença de Nb na estrutura é reforçada nas tapiolites, onde estes elementos são tanto mais abundantes quanto mais elevadas forem as razões $Mn/(Fe+Mn)$ e $Nb/(Nb+Ta)$.

CAPÍTULO 3

Análise Topológica das Estruturas da Columbite e da Tapiolite

3.1 Estrutura das columbites e tapiolite: generalidades

A célula unitária da columbite pode ser derivada da do $\alpha\text{-PbO}_2$ por ordenação dos cátions A e B e triplicação do parâmetro a , enquanto a triplicação do parâmetro c do rútilo resulta na célula unitária do trirútilo, de que a tapiolite é um exemplo.

O tipo estrutural “ $\alpha\text{-PbO}_2$ ” pode ser descrito por um empacotamento hexagonal denso de aniões, com os cátions a ocuparem metade das posições octaédricas disponíveis, definindo cadeias em zig-zag, paralelas a c , no que constitui o aspecto mais marcante deste tipo de estrutura cristalina (fig. 3.1). A descrição cristalográfica (notação de Wyckoff, Tabelas Internacionais de Cristalografia, 1983) é a seguinte: grupo espacial $Pbcn$, com os cátions a ocuparem a posição equivalente (ou equiposição) univariante $(4c)^y$ e os átomos de oxigénio ocupando posições gerais, trivariantes, $(8d)^{xyz}$.

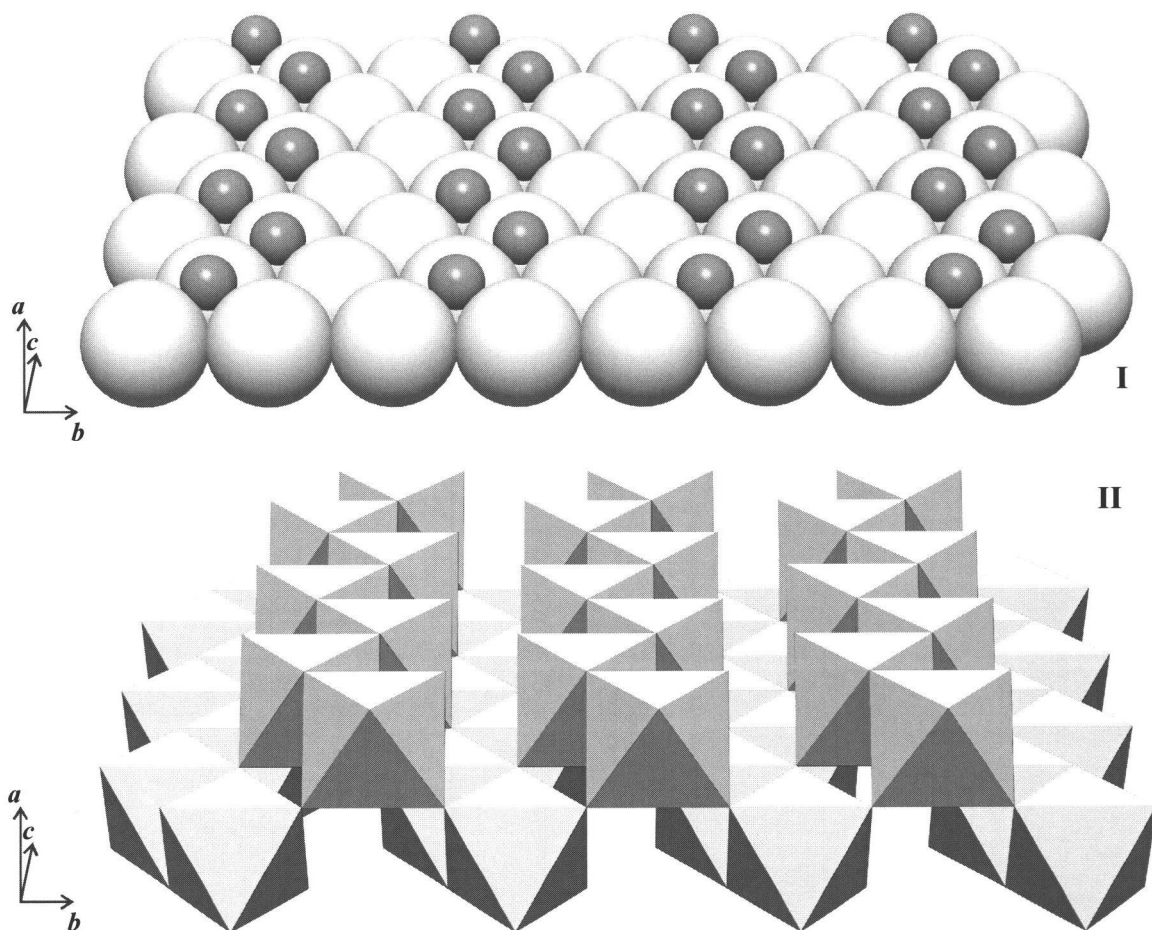


Figura 3.1. Estrutura idealizada, baseada no empacotamento hexagonal denso de aniões, do $\alpha\text{-PbO}_2$.

I- Os átomos de Pb (esferas pequenas) estão dispostas em zig-zag, sobre camada de aniões (esferas grandes).

II- posições octaédricas, ocupadas por Pb, com oxigénio nos vértices.

O símbolo cristalográfico abreviado (Figueiredo, 1979) é $oP12$ e a descrição será:



A estrutura cristalina da columbite é descrita pelo mesmo grupo espacial $Pbcn$ (Sturdivant, 1931). Os catiões bivalentes (normalmente Fe^{2+} e Mn^{2+}) ocupam conjuntamente, uma posição univariante $(4c)^y$, enquanto os catiões pentavalentes (normalmente Ta^{5+} e Nb^{5+}) se dispõem conjuntamente em posições gerais $(8d)^{xyz}$. Os átomos de oxigénio definem um empacotamento denso, com as camadas dispostas paralelamente a (100) , sendo as cadeias octaédricas paralelas a $\langle 001 \rangle$. Nas estruturas ordenadas, cada cadeia é composta por octaedros preenchidos por catiões bivalentes (A) ou pentavalentes (B) e cada plano 100 contém apenas cadeias de um tipo (A ou B), permitindo individualizar camadas de cadeias de catiões bivalentes ou pentavalentes (fig. 3.2.).

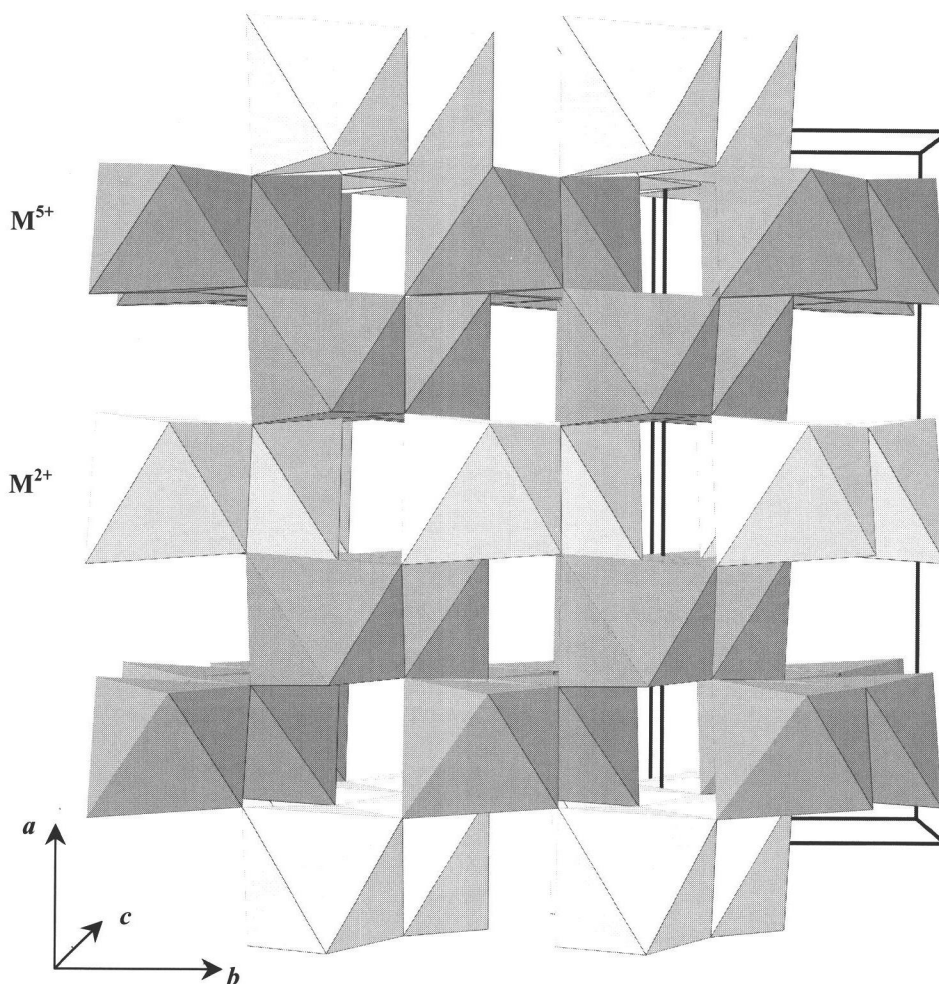


Figura 3.2. Estrutura da columbite representada sob a forma de poliedros de coordenação catiónica.

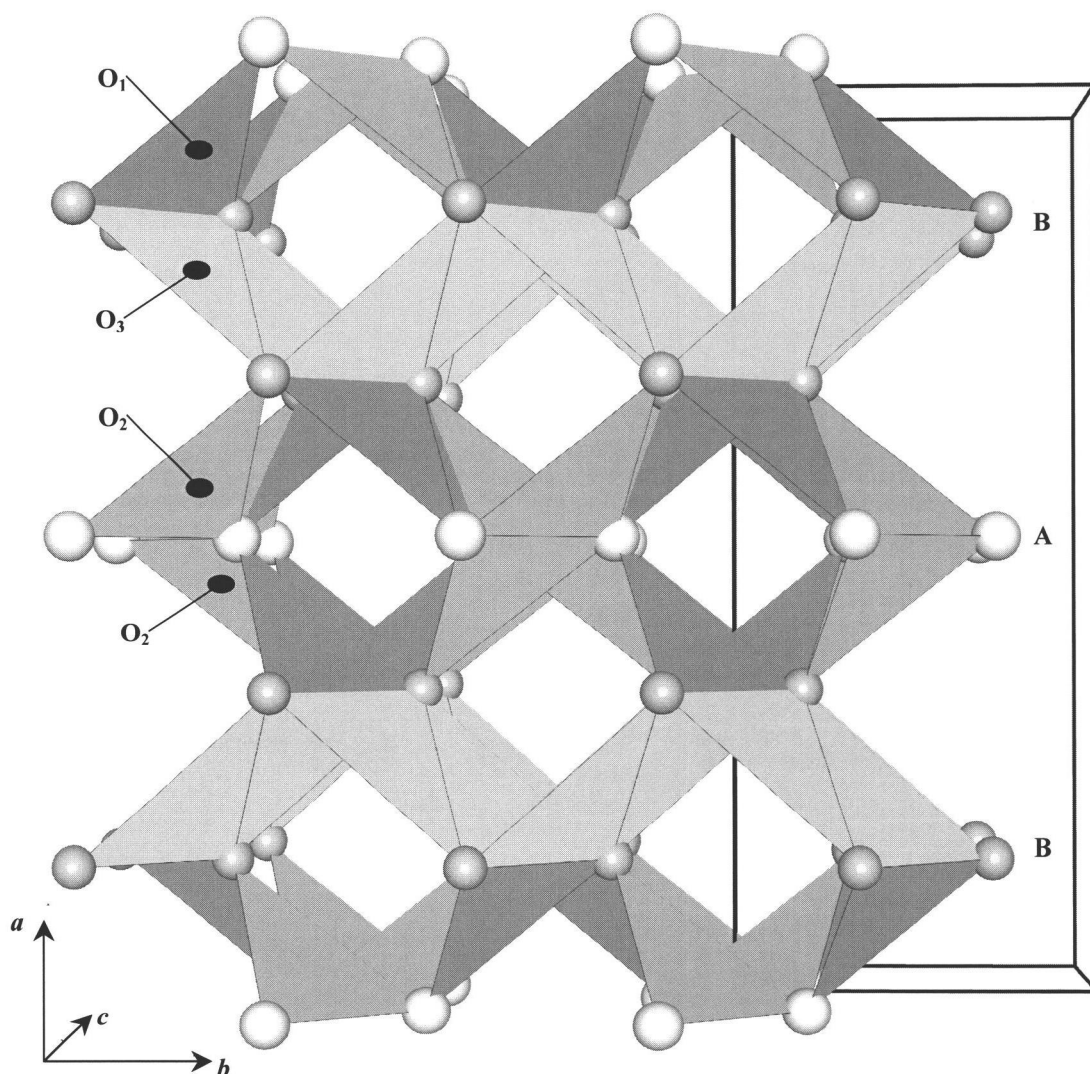


Figura 3.3. Estrutura da columbite evidenciando a coordenação triangular dos átomos de oxigênio. Os cátions pentavalentes (Nb^{5+} , Ta^{5+}) e bivalentes (Mn^{2+} , Fe^{2+}) são representados por esferas cinzento-escuro e cinzento claro, respectivamente.

As cadeias estão separadas por outras de octaedros vazios, aqui designados por A' ou B' conforme se encontrem nos planos das cadeias A ou B, respectivamente.

Os átomos de oxigênio ocupam três posições equivalentes trivariantes $(8d)^{xyz}$ e cada oxigênio é coordenado triangularmente por três cátions (fig. 3.3), mas o tipo de coordenantes varia; assim, O_1 é coordenado por dois M^{5+} e um M^{2+} , O_2 por um M^{5+} e dois M^{2+} e O_3 é coordenado por três M^{5+} . Em cada cadeia, dois octaedros vizinhos partilham uma aresta.

A estrutura do rútilo é provavelmente uma das mais estudadas (Vegard, 1916). Basicamente, consiste num empacotamento de oxigênios (fig. 3.4), menos denso do que o da estrutura $\alpha\text{-PbO}_2$, no qual cada oxigênio tem 11 aníões vizinhos próximos e dois mais distantes (Baur, 1994). A estrutura tem simetria tetragonal, grupo espacial $P4_2/mnm$; os cátions ocupam posições octaédricas, ocorrendo partilha de arestas entre octaedros vizinhos, o

que dá lugar à presença de cadeias rectilíneas, segundo o eixo c da estrutura. A coordenação dos átomos de oxigénio é triangular, à semelhança da estrutura do $\alpha\text{-PbO}_2$.

A descrição cristalográfica abreviada da estrutura do rútilo é então:

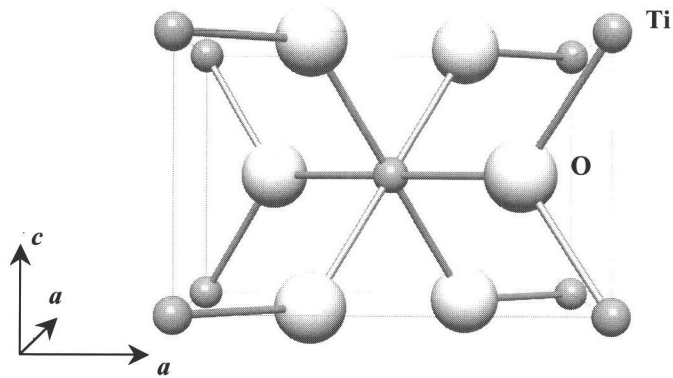


Figura 3.4. Célula unitária da estrutura cristalina do rútilo.

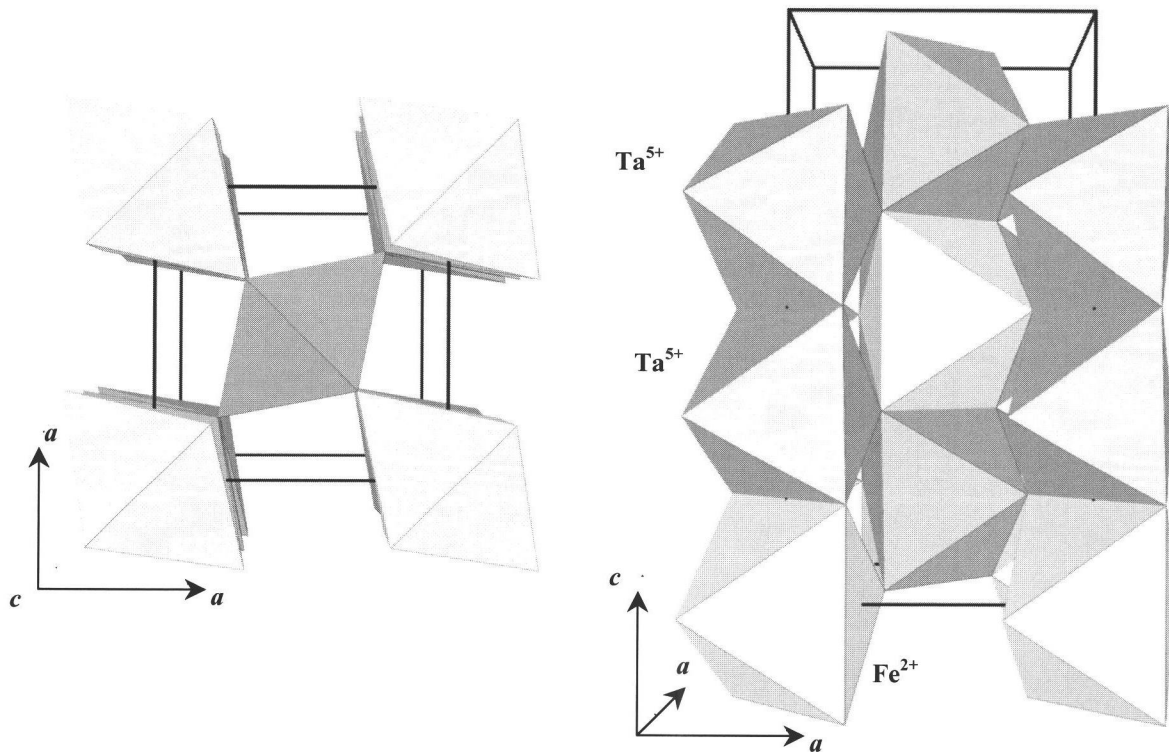


Figura 3.5. Estrutura cristalina da tapiolite, projectada segundo perpendicularmente a c e segundo c , as posições octaédricas cinzento-escuro são ocupadas por M^{5+} e cinzento claro por M^{2+} .

Na tapiolite (fig. 3.5), a triplicação da célula unitária segundo c , e a disposição ordenada dos metais M^{5+} (Ta) e M^{2+} (Fe), resulta na criação de uma super-estrutura designada por “trirútilo” (Clark & Fejer, 1978), descrita pelo mesmo grupo espacial tetragonal. Os catiões dispõem-se de maneira que, na mesma cadeia, os átomos de ferro, em posições (2a), se intercalam entre pares de átomos de tântalo, em posições univariantes (4e)^z.

Os átomos de oxigénio são coordenados triangularmente pelos metais, dois Ta^{5+} e um Fe^{2+} . Cristalograficamente, os átomos de oxigénio O_1 , na posição (4f)^x, estão simetricamente constrangidos por dois planos ortogonais de simetria (que se intersectam segundo o eixo binário), enquanto os átomos de oxigénio O_2 , na posição bivariante (8j)^{xz}, têm um número de graus de liberdade superior, sendo constrangidos apenas por um plano de simetria.

3.1.1. Estruturas semelhantes

Diversas estruturas cristalinas, algumas correspondendo a minerais, aproximam-se da estrutura da columbite e da tapiolite. As suas particularidades poderão ser relevantes para a completa compreensão da cristalochimica destes niobotantalatos em que a proporção catiónica é de $1(M^{2+}):2(M^{5+})$.

Volframite. O termo volframite refere-se à solução sólida, com os termos finais $FeWO_4$ (ferberite) $MnWO_4$ (hübnerite). Topologicamente, a estrutura destes volframatos deriva, tal como a da columbite, do tipo estrutural α - PbO_2 (Cid-Dresdner & Escobar, 1968). A estrutura é monoclinica, descrita pelo grupo espacial $P2/c$. Cada tipo de catião ocupa uma posição também univariante, (2e)^y para o volfrâmio e (2f)^y para os metais bivalentes. Assim, proporção catiónica é de $1(M^{2+}):1(M^{6+})$, em contraste com a dos niobotantalatos que é de $1(M^{2+}):2(M^{5+})$.

Ixiolite. É um óxido complexo de fórmula geral (Mn, Fe, Ti, Sn, Nb, Ta) O_2 , isoestrutural do α - PbO_2 (Nickel *et al.*, 1963, Grice *et al.*, 1972).

Wodginite. É um óxido de composição química complexa e fórmula geral ABC_2O_8 onde (geralmente) $A=Mn/Fe$, $B=Sn/Ti$ e $C=Ta/Nb$ (Ercit *et al.*, 1992a). A estrutura é semelhante à da columbite, mas as cadeias de octaedros A (catiões bivalentes) e B (catiões tetravalentes) coexistem no mesmo plano e em alternância aos planos de cadeias de C (catiões pentavalentes) (Ferguson *et al.*, 1976, Ercit *et al.*, 1992b). Esta estrutura é obtida por indução de ordem aquecendo durante 16 horas, a 1000°C, cristais de ixiolite. Se consideramos que o grau de ordem varia, nas amostras naturais, os minerais ixiolite e wodginite representam apenas os extremos de uma sequência ordem-desordem. Assim, as células unitárias da columbite e da wodginite são super-células da ixiolite (fig. 3.6), dependentes do regime de

ordenação, que por sua vez é função da composição química, sobretudo, da abundância relativa de cátions tetravalentes (Sn^{4+} e Ti^{4+}). A generalidade dos autores sustenta que o termo “pseudoixiolite” deva ser usado para designar uma estrutura desordenada que após tratamento térmico, assuma o arranjo estrutural da columbite (de Bruijn *et al.*, 2000).

FeNbO_4 . Intenso estudo tem sido dedicado ao composto $\text{Fe}^{3+}\text{NbO}_4$ devido às suas propriedades magnéticas (Ehrenberg *et al.*, 2000) e às suas potencialidades de aplicação em sensores de gases poluentes (Gnanasekar *et al.*, 1999; Ananta *et al.*, 1999b). As transições de fase deste composto (Roth & Waring, 1964) poderão trazer alguma luz sobre os minerais em estudo; assim, à temperatura ambiente e até 1085°C , assume uma estrutura do tipo wolframite, sendo desordenada acima desta temperatura com os cátions a distribuírem-se aleatoriamente (tipo $\alpha\text{-PbO}_2$). A 1380°C , as transições efectuam-se para estruturas tipo rútilo, arranjo que se mantém até ao ponto de fusão.

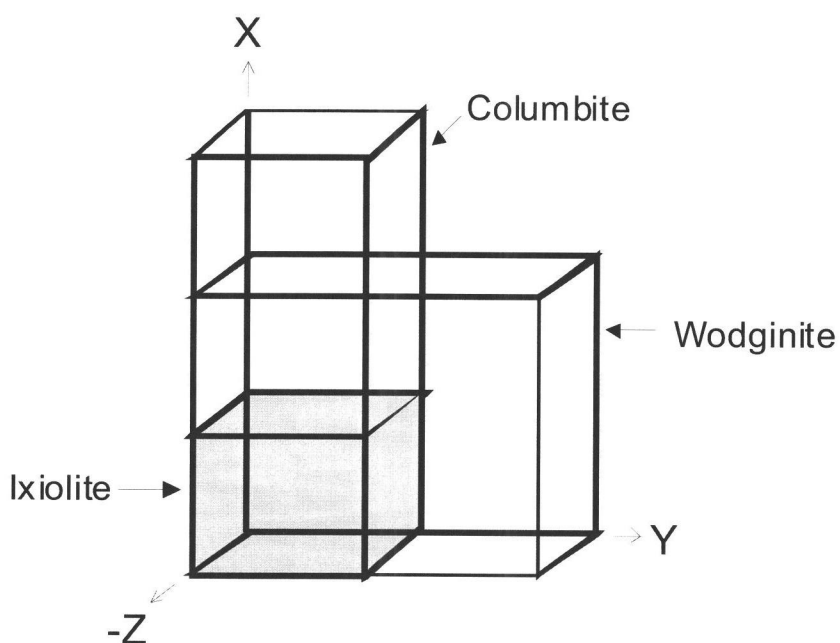


Figura 3.6. Dimensão relativa das células unitárias da ixiolite, wodgeinite e columbite (adaptado de Grice *et al.*, 1976).

Estruturas AB_2O_6 com cátions A com grande raio iónico. Os minerais fersmite (Aleksandrov, 1960; Cummings & Simonsen, 1970), euxenite (Weitzel & Schröcke, 1980,) e uranopolicrase (Aurisicchio *et al.*, 1993) têm uma de fórmula geral AB_2O_6 , onde $\text{B}=\text{Ti}$, Nb/Ta e $\text{A}=\text{Y}$, U , Ca (tab. 3.1.). São descritos pelo grupo espacial Pbcn e a sua estrutura apesar de ser aproximadamente do tipo $\alpha\text{-PbO}_2$, está de tal maneira distorcida que a coordenação dos cátions A é oito, apesar dos octaedros B continuarem a desenhar o zig-zag característico (fig. 3.7). Os diferentes poliedros ocupam camadas diferentes e partilham vértices, o que resulta

num constrangimento na dimensão do menor poliedro e nas distâncias B-O que são muito variáveis (tab. 3.1.).

Tabela 3.1. Parâmetros reticulares e distâncias Metal-Oxigênio, de alguns compostos AB_2O_6 , onde A é um catião de raio iônico grande.

Fersmite $CaNb_2O_6$		Euxenite $Y(Nb_{0,5}Ti_{0,5})_2O_6$		Uranopolicrase $(U,Y)(Nb,Ti,Ta)_2O_6$	
Parâmetro reticulares (Å)		Parâmetro reticulares (Å)		Parâmetro reticulares (Å)	
a (Å)	14,926	a (Å)	14,6432	a (Å)	14,51
b (Å)	5,752	b (Å)	5,5528	b (Å)	5,558
c (Å)	5,204	c (Å)	5,1953	c (Å)	5,173
Distâncias (Å)		Distâncias (Å)		Distâncias(Å)	
A-O	B-O	A-O	B-O	A-O	B-O
2x 2,319	1,774	2x 2,300	1,722	2,24	1,84
2x 2,322	1,919	2x 2,326	1,876	2,27	1,86
2x 2,353	1,947	2x 2,378	1,973	2,,33	1,97
2x 2,427	2,065	2x 2,497	2,078	2,59	2,04
	2,077		2,081		2,07
	2,342		2,408		2,22

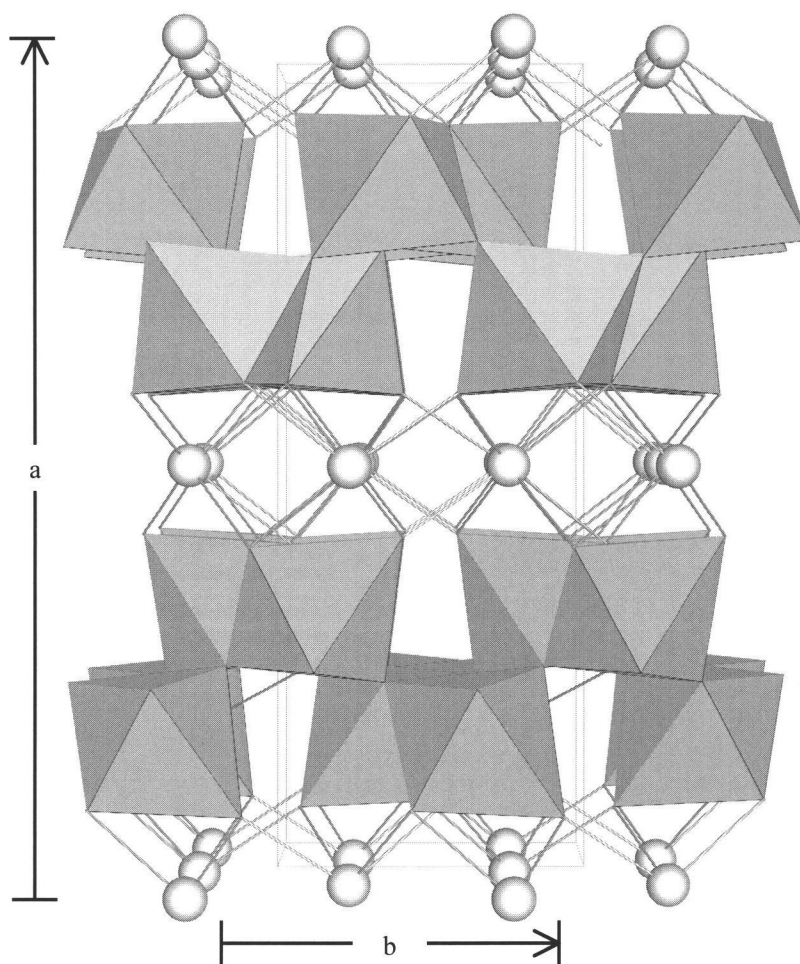


Figura 3.7. Estrutura da Euxenite. As posições octaédricas, a cinzento, são ocupadas por nióbio e titânio. As esferas claras representam os átomos de Y em coordenação oito.

Rútilo e cassiterite. O rútilo niobífero e tantalífero, conhecidos respectivamente por ilmenorútilo e strüverite não são raros (Černý *et al.*, 2000). Os espécimes enriquecidos em Ta são homogêneos, enquanto os enriquecidos em Fe e Nb têm tendência para exsolver fases columbite ou ixiolite. A apetência do rútilo (Černý *et al.*, 1981) e da cassiterite por Fe e Ta, em prejuízo, respectivamente, de Mn e Nb está bem documentada (Černý & Ercit., 1985) e não será estranha à existência de uma fase trirútilo, com composição FeTa_2O_6 . Elementos como Sc, W, Zr e Hf também têm tendência a concentrar-se em fases ortorrômbicas (Černý *et al.*, 1998, Masau *et al.*, 2000) coexistentes com o rútilo ou a cassiterite.

A projecção de análises de rútilos no diagrama ternário (Ti, Sn) – (Nb, Ta) – (Fe, Mn), sistematicamente abaixo da linha que une os compostos $(\text{Fe, Mn})(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_6$ – $(\text{Ti, Sn})\text{O}_2$, sugere a existência de Fe^{3+} (fig. 3.8). Em contraste, as cassiterites projectam-se essencialmente sobre a linha $(\text{Sn, Ti})\text{O}_2$ - FeTa_2O_6 (fig. 3.9).

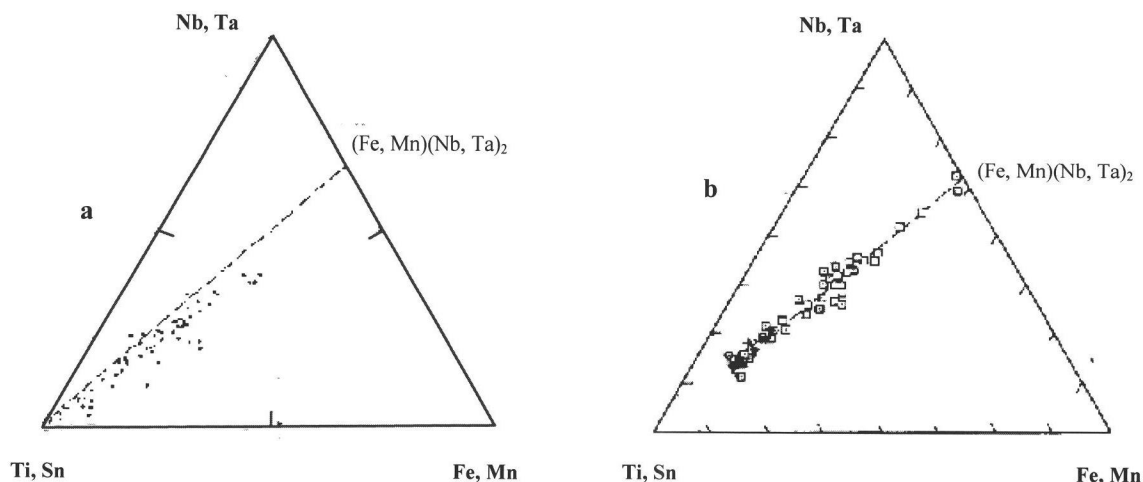


Figura 3.8 Projecção do rútilo (adaptado de Černý & Ercit., 1985) e b. da cassiterite (adaptado de Neiva, 1996) no espaço (Ti, Sn) – (Fe, Mn) – (Nb, Ta).

3.1.2. Fenómenos de ordem-desordem

As amostras naturais de columbite possuem frequentemente um carácter de desordem variável. No caso de desordem completa, a célula unitária tem dimensões semelhantes à do $\alpha\text{-PbO}_2$ e composição $(\text{Fe, Mn, Nb, Ta})\text{O}_2$ (Nickel *et al.*, 1963), sendo-lhe atribuído a designação “pseudoixiolite”. Este aspecto estrutural resulta da ocupação parcial das posições B por catiões bivalentes e conseqüentemente, da ocupação parcial das posições A por catiões pentavalentes (Wenger & Armbruster, 1991; Wenger *et al.*, 1991). O grau de desordem foi estimado por espectroscopia Mössbauer (Zawislak *et al.*, 1997) e por difracção de raios-X, neste caso, recorrendo aos valores dos parâmetros reticulares e à intensidade das reflexões

indicadoras de superestrutura (Leal Gomes, 1994). O correspondente decréscimo de c e aumento de a , está exposto num diagrama $a-c$ (fig. 3.9), sendo a estrutura ordenada obtida por aquecimento da amostra desordenada a 1000°C, durante 16 horas (Ercit *et al.*, 1995). O mesmo diagrama mostra também a tendência geral de evolução destes parâmetros com a diadoquia $Fe \leftrightarrow Mn$. A análise estatística de uma grande população de columbites permitiu quantificar o grau de desordem através da expressão:

$$\% \text{ de Ordem} = 1727 - 941,6 (c - 0,2329 a) \quad \text{eq. 3.1}$$

A textura da amostra e a natureza da atmosfera onde se processa o aquecimento são factores que condicionam o processo de ordenação (Santos *et al.*, 1999). O tratamento térmico sob vácuo de pseudoixiolites com composição geral $(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_6$ reduzidas a pó induz ordenação catiónica da estrutura columbite; mas se amostra for aquecida numa atmosfera oxidante, obtêm-se pelo menos duas fases: wodginite de composição $MnFe(Nb, Ta)_2O_8$, onde todo o ferro é trivalente e ixiolite (monoclínica). No tratamento térmico de fragmentos monocristalinos, o fenómeno de oxidação só ocorre à superfície dos grãos (Santos *et al.*, 2001).

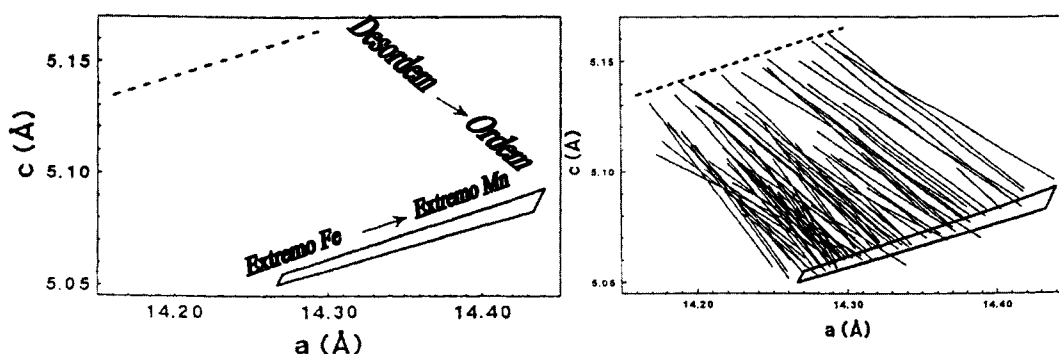


Figura 3.9. Diagrama esquemático mostrando as tendências Ordem-Desordem e $Fe(Nb,Ta)_2O_6 - Mn(Nb,Ta)_2O_6$ (adaptado de Ercit *et al.*, 1995)

O fenómeno de ordem-desordem também está presente no mineral tapiolite. Nas amostras naturais, a distribuição casual de Fe^{2+} e Ta^{5+} pelas posições A e B resulta na diminuição da célula unitária, para um terço de c , no caso de desordem completa. Por difração de raios-X identifica-se uma célula análoga à do rútilo, com uma ocupação das posições octaédricas correspondente à estequiometria. Este aspecto infere-se da intensidade das reflexões indicadoras de superestrutura, cuja intensidade diminui com o grau de desordem. (Wise & Černý, 1996). O volume da célula unitária trirútilo cresce com o grau de desordem,

com a e c a aumentarem, com mais incidência em c . Como na columbite, o aquecimento das amostras induz a distribuição ordenada dos catiões.

A causa da desordem estrutural ainda não está esclarecida, mas admite-se que resulte da adaptação às condições de gênese em profundidade ou apenas a factores cinéticos durante o crescimento. Parece no entanto indiscutível que o estado de desordem parcial é metaestável em condições laboratoriais, bastando incrementar a cinética do processo, aumentando a temperatura para a estrutura convergir para um estado de maior ordem. O papel dos elementos menores e a variação do estado ordem-desordem, no mesmo corpo pegmatítico, são aspectos que também necessitam de esclarecimento.

3.2. Cristaloquímica comparativa e estruturas ideais de empacotamento denso

A comparação com estruturas “ideais” de empacotamento denso sublinha aspectos cristaloquimicamente relevantes e permite um ponto de comparação comum, como adiante se verá ao abordar os minerais estudados.

Tendo presentes os principais parâmetros, tradicionalmente reconhecidos em cristaloquímica comparativa (Hazen *et al.*, 2000; Smyth *et al.*, 2000), considerou-se importante proceder à análise topológica de outros compostos que não apenas os de fórmula geral AB_2O_6 . Os parâmetros reticulares das estruturas ideais foram obtidos admitindo que os aniões oxigénio (O^-) têm um raio iónico ideal de 1,36 Å, sendo representados por esferas em contacto no empacotamento aniónico.

Dióxidos $Pb^{4+}O_2$, $Ti^{4+}O_2$ e $(Ta^{5+}, Nb^{5+}, Fe^{2+}, Fe^{3+})O_2$

Na tabela 3.2, comparam-se alguns aspectos da estrutura de dióxidos do tipo α - PbO_2 com uma estrutura de empacotamento denso. Foram utilizados dados das estruturas da pseudoixiolite (Grice *et al.*, 1972), da forma α do dióxido de chumbo e da fase II (estável a alta pressão) do dióxido de titânio.

No óxido α - PbO_2 — que dá o nome ao grupo estrutural — a estrutura não é ideal; a célula unitária está expandida segundo a e c , dando lugar a razões a/b e c/b comparativamente superiores às da estrutura ideal.

O comprimento das ligações é único, mas estas são mais longas que o previsto pelo modelo de empacotamento e compatíveis com as distâncias esperadas se se considerar a soma dos raios iónicos (2,19 Å), sugerindo que a ligação química é essencialmente iónica. A deformação do octaedro parece estar relacionada com o afastamento dos catiões

Tabela 3.2. Comparação de algumas características da estrutura ideal de empacotamento hexagonal denso, α -PbO₂, TiO₂ (II) e ixiolite.

	IDEAL	α -PbO ₂	α -PbO ₂ vs ideal	TiO ₂ (II)	TiO ₂ (II) vs ideal	Pseudo- ixiolite	Pseudoixiolite vs.ideal.
a (Å)	4,44	4,947	111,38 %	4,563	102,73 %	4,79	107,84 %
b (Å)	5,44	5,951	109,39 %	5,469	100,53 %	5,76	105,88 %
c (Å)	4,71	5,497	116,68 %	4,911	104,24 %	5,16	109,53 %
V (Å ³)	113,84	161,83	142,16 %	122,55	107,66 %	142,37	125,06 %
y A	0,125	0,178	0,05	0,171	0,05	0,168	0,04
x O	0,250	0,276	0,03	0,286	0,04	0,278	0,03
y O	0,375	0,41	0,04	0,376	0,00	0,378	0,00
z O	0,417	0,425	0,01	0,412	0,00	0,416	0,00
a/b	0,816	0,831		0,834		0,832	
c/b	0,866	0,924		0,898		0,896	
Soma de raios iónicos (Å)		2,195		1,965		2,0633	
2 x A-O (Å)	1,92	2,167		1,89		1,99	
2 x A-O (Å)	1,92	2,167		1,94		2,04	
2 x A-O (Å)	1,92	2,167		2,05		2,16	
A-O Médio (Å)	1,92	2,167		1,96		2,06	
O-O (Å)	2,72	2,59-3,34		2,519- 3,05		2,73- 3,17	
M-M (Å), mesma cadeia	2,72	3,47		3,09		3,2252	
M-M (Å), cadeias vizinhas	3,51	3,86		3,56		3,6448	

relativamente à posição ideal. O desvio da coordenada y do catião (a única não fixa) à coordenada ideal tem o valor mais elevado (0,05). Este deslizar do valor 0,125 (ideal) para 0,178 (real) aproxima o catião do valor 1/4, onde o zig-zaguear da fiada e o afastamento entre dois catiões mais próximos será máximo.

Os aniões adaptam-se a este aspecto distorcendo o empacotamento denso, mas mantendo-se o Pb⁴⁺ equidistante dos oxigénios coordenantes, o que é perceptível se comparamos a estrutura real com a estrutura ideal (fig. 3.14 a e b).

TiO₂ (II) será uma das formas estruturais de óxido de titânio mais estável a alta pressão. Os valores dos parâmetros reticulares são bastante próximos dos ideais (tab. 3.2). À semelhança do α -PbO₂, a coordenada y do catião desvia-se da ideal. Da mesma forma, este facto é explicado por uma aproximação do catião à posição de coordenada $y=1/4$ de modo a manter o maior afastamento possível entre os catiões, minimizando as interações electrostáticas e garantindo a maior estabilidade da estrutura alta pressão.

O Ti não ocupa a posição central do poliedro (fig. 3.14 c), encontrando-se nitidamente deslocado, como se a obediência ao modelo ideal fosse menor nos oxigénios. No entanto, a distância média Ti-O é compatível com um modelo iónico. O octaedro de coordenação está pouco distorcido. O oxigénio afasta-se das coordenadas ideais apenas no que concerne a x , permitindo manter as distâncias médias M-O, mesmo no incremento do zig-zag das cadeias.

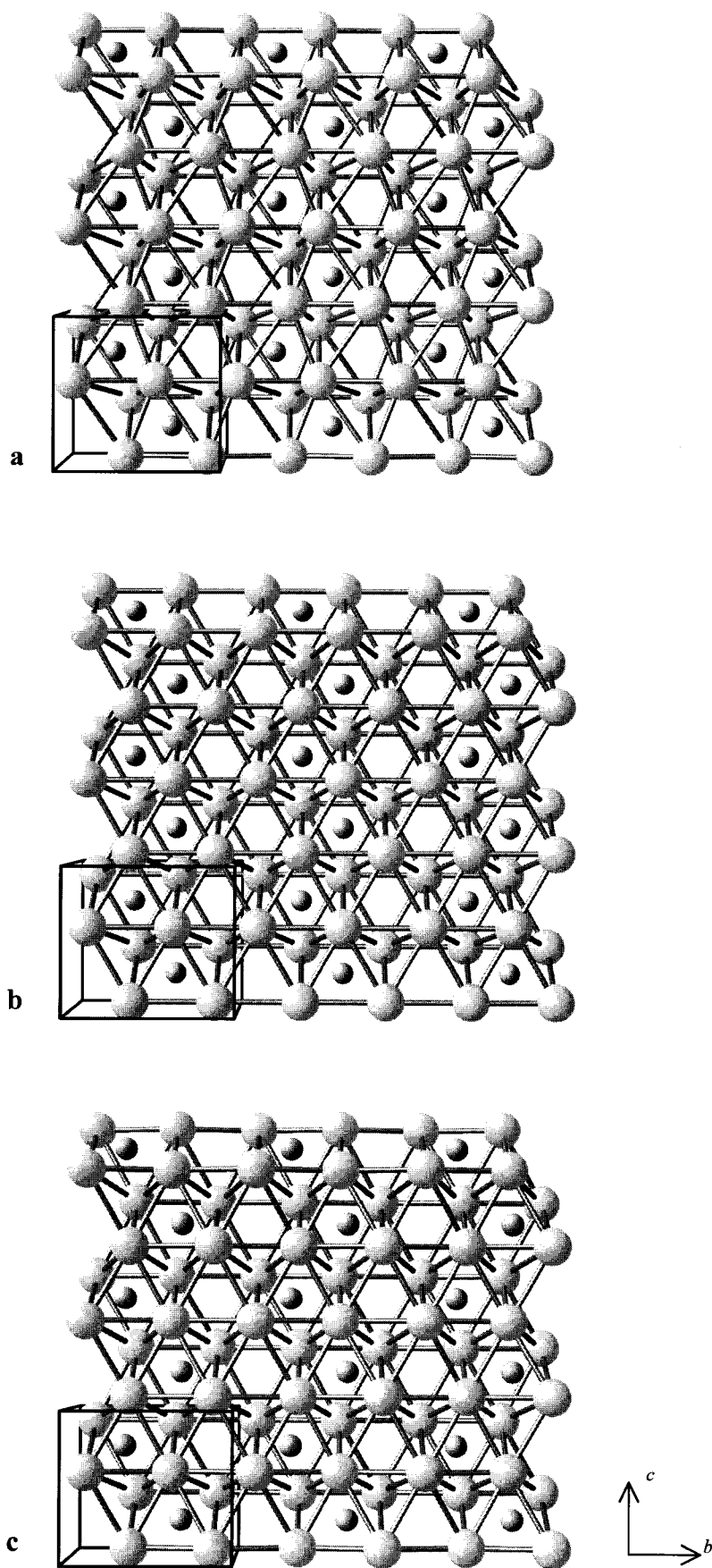


Figura 3.14. Coordenação octaédrica dos metais e empacotamento hexagonal denso na fase α - PbO_2 (a), na correspondente estrutura ideal (b) e na fase TiO_2 II (c), projecção segundo (100).

Comparando as estruturas das fases α -PbO₂ e TiO₂ (II) com o empacotamento denso ideal, constata-se uma maior expansão dos parâmetros reticulares no primeiro composto, em resultado do raio iónico mais elevado do Pb⁴⁺ relativamente ao Ti⁴⁺. Este facto deverá ainda ser parcialmente responsável por maiores distâncias M–M, O–O e M–O, em termos médios.

Nos dois compostos, o maior afastamento a uma estrutura de empacotamento denso hexagonal reside no desvio dos catiões relativamente à posição ideal, de forma a aumentarem as distâncias que os separam. A principal diferença entre o α -PbO₂ e o TiO₂ (II) reside no comportamento dos aniões neste processo; na estrutura do α -PbO₂, os aniões desviam-se da posição ideal segundo b e a e mantêm iguais distâncias M–O. Na estrutura TiO₂ (II), os aniões desviam-se da posição ideal apenas segundo a e o catião não ocupa a posição central do poliedro de coordenação.

Comparados com a estrutura ideal, os modelos de deformação são diferentes: no α -PbO₂ as distâncias M–O são uniformes e o empacotamento de aniões está distorcido; no TiO₂ II, o empacotamento aproxima-se mais da situação ideal, mas o Ti⁴⁺ está deslocado do centro do octaedro de coordenação. Este comportamento não será independente do seu pequeno raio iónico quando comparado com o do oxigénio, o que lhe permite posicionar-se mais favoravelmente no enquadramento octaédrico; pelo contrário, o raio iónico superior do Pb⁴⁺ condiciona ele mesmo a geometria do octaedro, e consequentemente, toda a geometria do empacotamento denso.

Na pseudoixiolite as posições octaédricas são ocupadas por nióbio, tântalo e ferro, resultando numa estrutura muito semelhante à do TiO₂ II.

Volframatos de formula geral $M^{2+}WO_4$ ($M = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$)

Os dados da ferberite (FeWO₄) foram retirados de Cid-Dresdner & Escobar (1968); todos os outros foram obtidos em Weitzel (1976). Foi considerado útil um tratamento do conjunto dos compostos, para posteriormente acentuar as diferenças. São volframatos de metais com número atómico crescente, com características semelhantes e variações sistemáticas.

Estes compostos pertencem ao grupo espacial P2/c. O ângulo β permanece muito próximo de 90°. Os átomos de volfrâmio e de M ocupam as posições univariantes em y ($2e$)^y e ($2f$)^y, respectivamente enquanto os átomos de oxigénio ocupam posições gerais ($4g$)^{x,y,z}. A sua estrutura é baseada na do α -PbO₂: empacotamento hexagonal denso de oxigénios (camadas perpendiculares a x) e ocupação de metade das posições octaédricas disponíveis. Estas dispõem-se em cadeias paralelas ao eixo c , compartilhando arestas,

lateralmente, estando separadas por posições vazias, mas unidas a uma outra cadeia (com ocupação diferente) sobrejacente. No caso específico dos volfratos, as cadeias de octaedros com W^{6+} estão a uma cota $x=0$ e as cadeias de octaedros com os metais bivalentes estão a $x=1/2$.

Nestes compostos existem duas posições (O_1 e O_2) para os oxigénios, simetricamente distintas. O volfrâmio está coordenado por quatro O_1 e por dois O_2 , enquanto o M^{2+} está coordenado por quatro O_2 e por dois O_1 . Evidentemente, apesar de sempre triangular, a coordenação dos oxigénios também é diferente: dois W^{6+} e um M^{2+} para O_1 e dois M^{2+} e um W^{6+} para O_2 .

Tabela 3.3. Comparação a estrutura ideal de empacotamento hexagonal denso e volfratos com o mesmo padrão atómico (desvios em percentagem).

	IDEAL	MnWO4	Desvio	FeWO4	Desvio	CoWO4	Desvio	NiWO4	Desvio
a (Å)	4,44	4,824	108,602	4,720	106,265	4,670	105,134	4,599	103,545
b (Å)	5,44	5,750	105,706	5,700	104,779	5,687	104,546	5,661	104,055
c (Å)	4,71	4,990	105,920	4,960	105,282	4,952	105,101	4,907	104,152
V (Å ³)	113,84	138,42	121,59	133,44	117,22	131,50	115,52	127,74	112,22
y W	0,125	0,185	0,060	0,181	0,056	0,179	0,054	0,179	0,054
y M	0,625	0,687	0,062	0,679	0,054	0,671	0,046	0,662	0,037
x O ₁	0,250	0,213	-0,037	0,216	-0,034	0,218	-0,032	0,224	-0,026
y O ₁	0,125	0,103	-0,022	0,107	-0,018	0,108	-0,017	0,111	-0,015
z O ₁	0,917	0,939	0,023	0,917	0,000	0,932	0,015	0,920	0,004
x O ₂	0,250	0,252	0,002	0,262	0,012	0,254	0,004	0,264	0,014
y O ₂	0,375	0,371	-0,004	0,385	0,010	0,376	0,001	0,377	0,002
z O ₂	0,417	0,392	-0,025	0,409	-0,008	0,394	-0,023	0,395	-0,021
a/b	0,816	0,839		0,828		0,821		0,812	
c/b	0,866	0,868		0,870		0,871		0,867	
R.I _w + R.I. _O (Å)		1,96		1,96		1,96		1,96	
2 x W-O ₁ (Å)	1,92	1,9199		1,987		1,9146		1,9561	
2 x W-O ₁ (Å)	1,92	2,1660		2,0997		2,1162		2,107	
2 x W-O ₂ (Å)	1,92	1,7663		1,8729		1,7854		1,803	
Média (Å)		1,95		1,99		1,94		1,96	
W-W (Å), mesma cadeia	2,72	3,28		3,22		3,19		3,18	
W-M	3,51	3,54		3,51		3,51		3,48	
R.I _M x R.I. _{O_{sig}} (Å)		2,19		2,14		2,10		2,05	
2 x M-O ₁ (Å)	1,923	2,068		1,995		2,032		1,993	
2 x M-O ₂ (Å)	1,923	2,1749		2,0625		2,1213		2,0619	
2 x M-O ₂ (Å)	1,923	2,2863		2,1628		2,1556		2,0674	
Média (Å)		2,18		2,07		2,10		2,04	
M-M (Å), mesma cadeia	2,72	3,291		3,208		3,1498		3,0604	

Na tabela 3.3. comparam-se algumas características da estrutura dos volfratos com o correspondente empacotamento denso hexagonal ideal. Verifica-se que os parâmetros reticulares mostram um pequeno desvio relativamente ao modelo ideal, diminuindo com o aumento do número atómico de M, em resultado da diminuição do raio iónico (R.I.). O parâmetro a mostra a maior variação, sugerindo ser o mais sensível a um

aumento de dimensão do catião M^{2+} ; fenómeno análogo é conhecido nas columbo-tantalites (Ercit *et al.*, 1995).

Como acontecia com os dióxidos, o parâmetro y dos catiões afasta-se claramente do valor ideal. Este facto foi explicado como uma tentativa de aumentar a estabilidade da estrutura, garantindo o maior afastamento entre os catiões da mesma cadeia. No caso de um empacotamento denso hexagonal sem distorções, os catiões da mesma cadeia estão separados por 2,72 Å ($2 \times R.I.O_{\text{xiq.}}$). Na estrutura real (distorcida), os átomos de volfrâmio estão separados por distâncias que oscilam entre 3,28 Å e 3,18 Å, enquanto as distâncias $M^{2+}-M^{2+}$ vão de 3,29 Å a 3,06 Å.

As distâncias médias catião-oxigénio são geralmente próximas da soma dos raios iónicos do metal e do oxigénio. A ferberite ($FeWO_4$) é uma excepção, pois neste caso o comprimento médio da ligação Fe—O é 2,07 Å, um valor demasiado baixo que poderá ser explicado por oxidação de alguns átomos de ferro ou por um fenómeno de desordem entre a ocupação das posições $2e$ e $2f$.

Apesar da proximidade entre a distância prevista pela soma dos R.I. e a distância média catião-anião, os metais desviam-se do centro dos octaedros de coordenação. Sistemáticamente, existe um par de oxigénios mais afastado, outro mais próximo e um outro cuja distância catião-O é muito semelhante à média. Este facto é mais evidente no volfrâmio. A capacidade dos catiões se desviarem da posição central, como processo de se distanciarem de outros catiões da mesma cadeia, está dependente da capacidade do metal deformar a nuvem electrónica dos oxigénios, e será tanto maior quanto maior for a carga e menor o raio iónico do catião. Assim, não é inesperado que os catiões bivalentes se afastem menos da posição central do octaedro, comportando-se de modo análogo ao do Pb^{4+} , “empurrando” os oxigénios das posições ideais.

Columbites de fórmula geral AB_2O_6 ($B=Ta^{5+}, Nb^{5+}$; $A=Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}$)

Os dados que permitiram a reconstrução da estrutura dos compostos foram obtidos por Weitzel (1976), Wenger & Armbruster (1991), Wenger *et al.* (1991) e Pagola *et al.* (1997).

Existem três equiposições para os átomos de oxigénio: O_1 , O_2 e O_3 . A sua posição relativa quando comparada com o empacotamento hexagonal denso ideal pode ser interpretada por adaptação da posição dos aniões ao desvio dos catiões, segundo o eixo b .

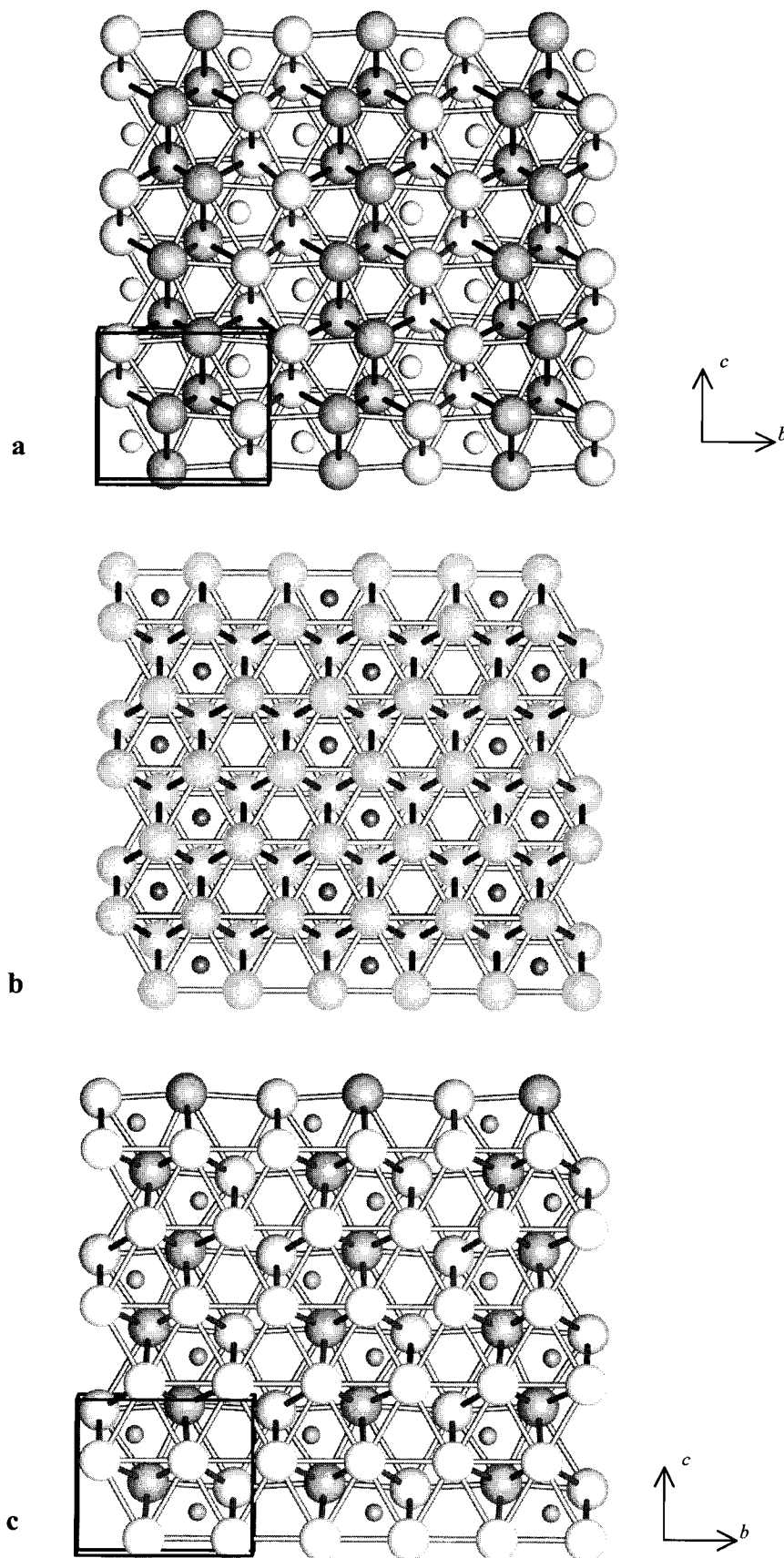


Figura 3.15. Projecção segundo (100) de duas camadas de empacotamento hexagonal denso consecutivas, figurando a coordenação octaédrica do Mn^{2+} (a) e do Nb^{5+} (c), no composto MnNb_2O_6 ; (b) representa a coordenação octaédrica num empacotamento ideal. As esferas pequenas representam os metais, e as esferas grandes, os oxigénios. As posições aniónicas O_3 , O_2 e O_1 estão representadas com escurecimento crescente.

Tabela 3.4. Comparação de algumas características da estrutura ideal de empacotamento hexagonal denso e de columbites.

IDEAL	NiNb2O6	Desvio	CoNb2O6	Desvio	FeNb2O6	Desvio	MnNb2O6	Desvio	MnTa2O6	Desvio	MgNb2O6	Desvio	
a (Å)	13,26	14,0217	105,74	14,1475	106,69	14,2448	107,43	14,4236	108,78	14,4219	108,76	14,1875	106,99
b (Å)	5,44	5,6752	104,32	5,712	105,00	5,7276	105,29	5,7609	105,90	5,7513	105,72	5,7001	104,78
c (Å)	4,71	5,015	106,48	5,0446	107,10	5,0421	107,05	5,0839	107,94	5,0816	107,89	5,0331	106,86
V (Å ³)	339,753	399,073	117,46	407,657	119,99	411,377	121,08	422,436	124,34	421,4917	124,06	407,028	119,80
y A	0,125	0,1552	0,030	0,1818	0,057	0,1657	0,041	0,1903	0,065	0,1735	0,049	0,1688	0,044
x B	0,1667	0,1587	-0,008	0,1616	-0,005	0,1634	-0,003	0,1616	-0,005	0,1623	-0,004	0,15993	-0,007
y B	0,375	0,3196	-0,055	0,3242	-0,051	0,3184	-0,057	0,3206	-0,054	0,3293	-0,046	0,3181	-0,057
z B	0,75	0,7486	-0,001	0,7445	-0,006	0,7421	-0,008	0,7478	-0,002	0,7519	0,002	0,7538	0,004
x O ₁	0,0833	0,0932	0,010	0,0952	0,012	0,0958	0,013	0,0973	0,014	0,0994	0,016	0,0955	0,011
y O ₁	0,375	0,3846	0,010	0,3966	0,022	0,3908	0,016	0,3976	0,023	0,4045	0,030	0,3944	0,019
z O ₁	0,4167	0,419	0,002	0,4329	0,016	0,4321	0,015	0,4363	0,020	0,4306	0,014	0,4321	0,015
x O ₂	0,0833	0,0862	0,003	0,0753	-0,008	0,0808	-0,003	0,0846	0,001	0,0829	0,000	0,0796	-0,004
y O ₂	0,125	0,1164	-0,009	0,1153	-0,010	0,1156	-0,009	0,1178	-0,007	0,1086	-0,016	0,1163	-0,009
z O ₂	0,9167	0,9201	0,003	0,8884	-0,028	0,9003	-0,016	0,9014	-0,015	0,8947	-0,022	0,9077	-0,009
x O ₃	0,25	0,2594	0,009	0,2523	0,002	0,2555	0,006	0,2555	0,006	0,2588	0,009	0,256	0,006
y O ₃	0,125	0,1109	-0,014	0,1238	-0,001	0,1144	-0,011	0,1248	0,000	0,1292	0,004	0,1222	-0,003
z O ₃	0,5833	0,5886	0,005	0,5693	-0,014	0,5879	0,005	0,5819	-0,001	0,5838	0,001	0,5833	0,000
R _{L_{M2+}} + R _{L_O} (Å)		2,050		2,105-2,01		2,14-1,97		2,19-2,03		2,19-2,03		2,080	
2 x A-O ₁ (Å)	1,920	2,030		2,042		2,090		2,072		2,159		2,081	
2 x A-O ₂ (Å)	1,920	2,061		2,122		2,120		2,192		2,145		2,081	
2 x A-O ₃ (Å)	1,920	2,137		2,146		2,125		2,287		2,197		2,132	
A-O, médio (Å)		2,076		2,103		2,112		2,184		2,167		2,098	
A-A (Å), na cadeia paralela a c		3,064		3,267		3,156		3,276		3,231		3,168	
A-B (Å)		3,475		3,480		3,513		3,522		3,576		3,507	
R _{L_{M2+}} + R _{L_O} (Å)		2,000		2,000		2,000		2,000		2,000		2,000	
B-O ₂ (Å)	1,920	1,762		1,855		1,836		1,791		1,857		1,795	
B-O ₃ (Å)	1,920	2,010		1,933		1,921		1,954		1,998		1,960	
B-O ₁ (Å)	1,920	1,927		1,877		1,882		1,888		1,917		1,910	
B-O ₃ (Å)	1,920	2,093		2,063		2,127		2,101		2,049		2,273	
B-O ₁ (Å)	1,920	2,096		2,081		2,149		2,101		1,998		2,080	
B-O ₂ (Å)	1,920	2,167		2,279		2,194		2,283		2,236		2,273	
B-O (Å), médio		2,009		2,015		2,018		2,020		2,009		2,015	
B-B (Å), na cadeia paralela a c		3,237		3,224		3,269		3,276		3,211		3,261	

Como no TiO_2 II e no $\alpha\text{-PbO}_2$, a posição A ($4c$)^y é univariante e y toma valores superiores a 0,125 (valor ideal) aproximando-se de 0,25, valor para o qual as oscilações máximas das cadeias resultariam numa maior distância A—A (tab. 3.4). A coordenação é efectuada por um O_1 e dois O_2 em cada camada do empacotamento denso. O comprimento médio das ligações entre os catiões M^{2+} (Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} e Mn^{2+}), nas posições octaédricas A e os oxigénios coordenantes aproxima-se da soma de raios iónicos, quando se considera o raio iónico do catião num estado de alto spin, apesar do catião M^{2+} estar sistematicamente desviado da posição central. As ligações com os átomos O_1 são mais curtas, e mais longas com os O_2 , no outro extremo do octaedro (fig. 3.15), mostrando um deslocamento do metal segundo b em direcção aos primeiros oxigénios. Esta “descentralização” dos catiões não é muita significativa, sendo máxima na manganocolumbite e mínima na manganotantalite, o que é deveras intrigante, mostrando que a ocupação da posição B (por Ta^{5+} ou Nb^{5+} , com raio iónico semelhante) influencia o posicionamento de M^{2+} na posição A.

Ao contrário da posição ocupada por M^{2+} , B é uma posição geral $(8d)^{yz}$. No entanto é a coordenada y que se afasta mais da estrutura ideal de empacotamento denso, aproximando-se de 0,25. Apesar da distância média $\text{B}^{5+}\text{—O}$ ser compatível com a soma dos raios iónicos do oxigénio com o do metal, o catião está longe da posição central do octaedro (fig. 3.15.c). A coordenação é feita por três átomos O_3 , numa camada de empacotamento denso e dois átomos O_1 e um átomo O_2 , de outra camada de aniões. O catião está claramente deslocado no sentido de O_2 , com o qual mantém a ligação mais curta.

Em resumo, as cadeias de octaedros em zig-zag, característica fundamental das estruturas do tipo $\alpha\text{-PbO}_2$, reflectem-se no desvio entre os valores ideais e reais do parâmetro y dos catiões. As coordenadas y efectivas aproximam-se do valor 0.25, onde a oscilação será máxima e permitindo o maior afastamento entre os catiões da mesma cadeia e um zig-zag mais regular, explicando a relação entre esta coordenada e as distâncias A—A e B—B (fig. 3.16). Esta perturbação só afecta parcialmente a subestrutura de empacotamento de oxigénios porque razão entre os raios iónicos do anião e do catião e a situação electrónica destes iões permitem que catião se localize fora do centro geométrico do octaedro, como acontece com o TiO_2 II. É interessante notar que os menores desvios de B relativamente à posição ideal são obtidos pelo único composto de Ta (MnTa_2O_6). Sugerindo que as interacções electrostáticas entre dois átomos de Nb serão maiores que entre dois átomos de Ta, o que não pode ser separado da possibilidade de este último ser um elemento estequiométrico em estruturas com cadeias rectas (trirútilo-tapiolite).

O diminuto desvio entre esta última estrutura e a estrutura trirútilo ideal (Figueiredo, 2002, inf. pessoal), é salientado na Tabela 3.5.

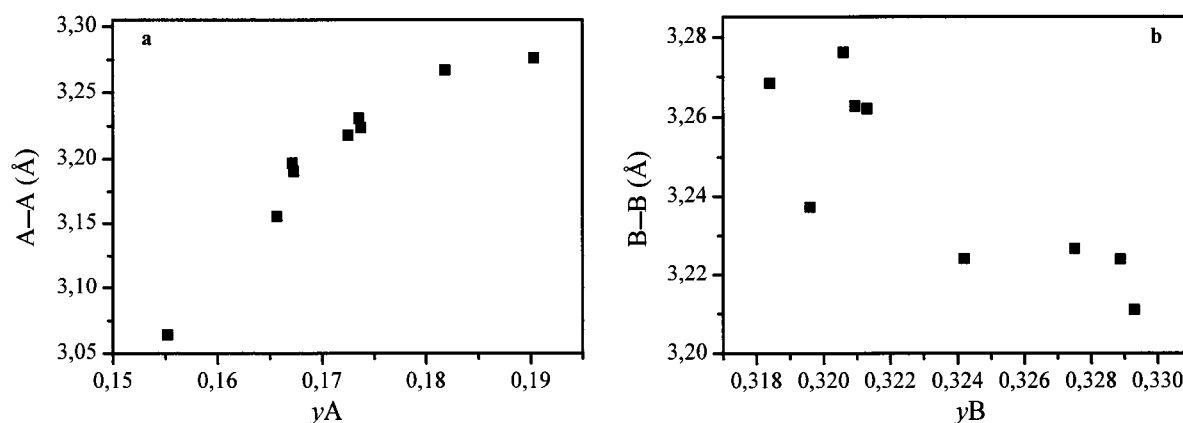


Figura 3.16. Relação entre as distâncias A—A (a) e B—B (b), na mesma cadeia, em columbites e as coordenadas y da posições catiónicas (A ou B). A distância entre catiões aumenta monotonamente com o incremento de y para a posição A, sendo maior a dispersão de pontos representativos para a posição B.

Tabela 3.5. Comparação de algumas características da estrutura ideal de empacotamento tetragonal compacto e da tapiolite.

	IDEAL	Tapiolite	Desvio
a (Å)	4,643	4,752	102,33
b (Å)	4,643	4,752	102,33
c (Å)	8,160	9,254	113,41
V (Å ³)	175,934	208,925	118,75
z B	0,333	0,3329	0,000
x O ₁	0,293	0,3030	0,010
y O ₁	0,293	0,3030	0,010
x O ₂	0,293	0,2986	0,006
y O ₂	0,293	0,2986	0,006
z O ₂	0,333	0,3298	-0,004
(c/3)/a	0,586	0,6492	
R.I _{Fe} + R.I. _O (Å)		2,140	
4 x A—O (Å)	1,92	2,077	
2 x A—O (Å)	1,92	2,036	
A—O (Å), médio	1,92	2,063	
R.I _{Ta} + R.I. _O (Å)		2,000	
4 x B—O (Å)	1,92	2,024	
2 x B—O (Å)	1,92	2,007	
B—O (Å), médio	1,92	2,018	
M—M (Å) na mesma cadeia	2,72	3,081	
M—M (Å) em cadeias vizinhas	3,55	3,694	

Apenas o parâmetro reticular c se altera de forma sensível, provavelmente induzido pelas repulsões electrostáticas na cadeia. As coordenadas dos átomos, nas posições ideais e

reais, são quase idênticas, resultando em distâncias M-O demasiado curtas e demasiado longas, quando comparadas com a soma dos raios iónicos, nos octaedros de ferro e tântalo, respectivamente. Este dado era previsível, porque a partilha de arestas implica dimensões compatíveis dos octaedros. As menores distâncias M-M, na mesma cadeia, são inferiores às que ocorrem nas estruturas α -PbO₂ e são compensadas pela introdução ordenada de catiões bivalentes, entre os pentavalentes.

3.3. Abordagem às ligações de valência em sólidos (*bond valence approach*)

3.3.1. Apresentação do método

O conceito de "*ligações de valência em sólidos*" foi introduzido por Brown (1976) e amplamente desenvolvido por este Autor, tendo sido recentemente objecto de revisão (Brown, 2002).

A "*bond valence approach*" baseia-se nas regras de Pauling para cristais iónicos - em particular, na segunda regra, que pode ser enunciada da seguinte forma: "numa estrutura cristalina estável, o somatório das forças (*strength*) das ligações de todos os catiões circundando um dado anião, deve ser igual à carga efectiva desse anião", ou seja:

$$V_j = \sum_i V_i / N_i = \sum_i p_i \quad \text{eq. 3.2}$$

onde V_j é a valência formal calculada para o anião, V_i é a valência formal assumida para o catião e N_i o correspondente número de coordenação, e p_i representa a "*Pauling bond strength*" ou força de ligação do catião i ao anião j . Note-se que o uso dos termos "anião" e "catião" neste contexto significa que estão envolvidos iões com valências formais positivas e negativas, podendo as ligações possuir um carácter iónico mais ou menos acentuado.

Zachariasen (1954) mostrou que as forças de ligação podem ser relacionadas com o comprimento dessa ligação (isto é, com a distância anião-catião) através de relações como as que se seguem:

$$S_{ij} = (R_{ij} / R_0)^{-N} \quad \text{eq. 3.3}$$

$$S_{ij} = \exp[(R_0 - R_{ij}) / B] \quad \text{eq. 3.4}$$

onde S_{ij} representa a valência da ligação (*bond-valence*), e R_0 , N e B são parâmetros deduzidos empiricamente por análise estatística de número elevado de compostos com estrutura cristalina bem conhecida. Estes parâmetros são deduzidos de maneira a assegurar que a soma das ligações de valência iguala, nesses compostos, a valência formal dos iões envolvidos. Para muitos óxidos o valor do parâmetro B é próximo de 0,37.

Apesar de S_{ij} ser conceptualmente idêntica a p_i (*Pauling bond strength*), o seu cálculo resulta de dados estruturais e – mais importante ainda – não há necessidade de que todas as valências de ligação de um ião sejam iguais, embora a distribuição de valências tenda a obedecer ao “Princípio da Máxima Simetria”, segundo o qual todos os átomos do mesmo elemento tendem a ser simetricamente idênticos, numa estrutura cristalina estável e todas as ligações químicas entre os mesmos átomos tendam também a ser idênticas.

Se aceitarmos que é possível considerar, num composto inorgânico, um reticulado de conexões entre nós ocupados por iões unidos pelas ligações químicas estabelecidas entre catiões e aniões vizinhos, podemos então definir uma "Valência de Ligação Teórica" (*Bond-Valence*, designada por S'_{ij}) para a ligação entre os átomos i e j , usando o que o Autor da teoria em apreço designou por "Redes de Ligações" (*Bond-Network*):

$$\sum_j S'_{ij} = V_i \quad \text{para os átomos } i \text{ (Regra da Somas de Valência)} \quad \text{eq. 3.5}$$

$$\sum_j S'_{ij} = 0 \quad \text{para todos os "percursos" (loops)} \quad \text{eq. 3.6}$$

onde V_i é a valência formal do ião i . Por convenção e relativamente a qualquer percurso, S'_{ij} é positivo de um anião para um catião e negativo, de um catião para um anião. Na maior parte das vezes, S'_{ij} e S_{ij} são valores próximos e a sua comparação fornece importantes informações sobre a estrutura do composto numa perspectiva cristalóquímica.

Assim, é possível prever (isto é, calcular teoricamente) o comprimento ou a valência de uma ligação, conhecendo um destes factores. A figura 3.17 relaciona a valência de ligação S_{ij} com o comprimento da ligação química, recorrendo à equação 3.4. A ligações fracas, com menor valência, correspondem comprimentos maiores, enquanto a ligações mais curtas corresponderá uma maior valência de ligação.

A presença de uma potência na equação 3.3 e de uma expressão exponencial na equação 3.4 tem como consequência uma forma côncava da linha que relaciona a valência com o comprimento de uma ligação (fig. 3.17).

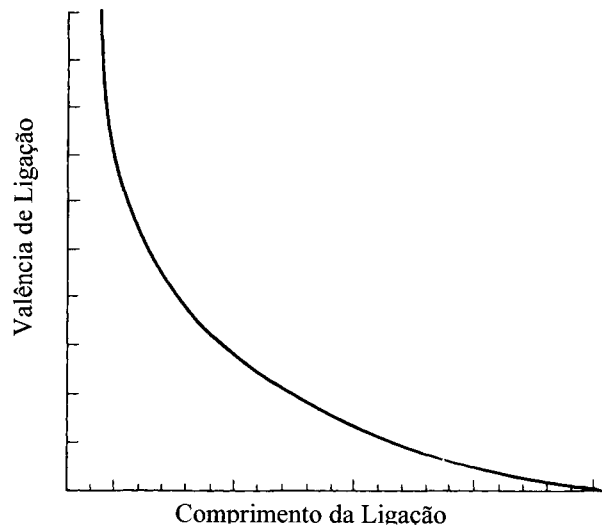


Figura 3.17. Exemplo da relação entre o "comprimento" de uma ligação química e a correspondente "valência de ligação" (extraído de Brown, 1997a).

No chamado “Teorema da Distorção” de Brown (1992), este Autor afirma que “se a simetria do espaço de coordenação de um átomo baixar, por aumento do comprimento de algumas ligações e diminuição do comprimento de outras, de maneira a que a distância média se mantenha inalterada, então a valência média e a soma das valências desse átomo, crescerão”. Como corolário deste teorema tem-se que “se um átomo for colocado numa posição demasiado ampla, as sua ligações tenderão a distorcer-se de modo a aumentar a soma das valências de ligação”.

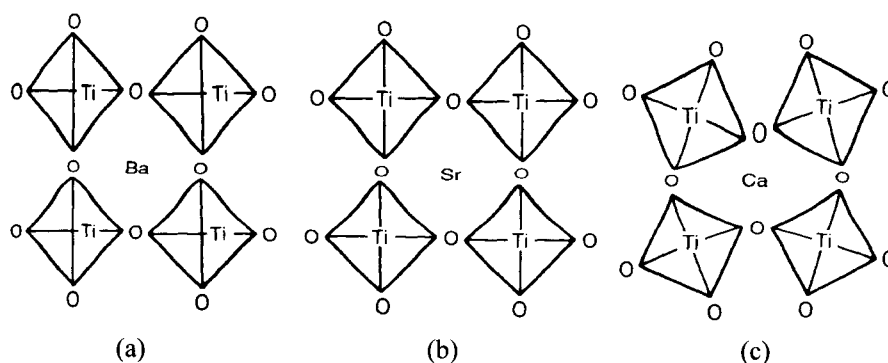


Figura 3.18. Estrutura do tipo perovskite. (a) protótipo SrTiO_3 com estrutura cúbica; (b) composto tetragonal BaTiO_3 com íons Ti^{4+} deslocados do centro dos octaedros (*cationic offcentering*); (c) CaTiO_3 (mineral que dá o nome ao tipo estrutural "perovskite") com octaedros basculados (*octahedral tilting*) de forma a criarem distâncias curtas e longas entre o oxigénio e o cálcio (adaptado de Brown, 1997b).

Os conceitos enumerados aplicam-se de forma muito clara e ilustrativa às perovskites *s.l.* – um grupo de óxidos múltiplos com vasta aplicação em Ciência dos Materiais.

Nas estruturas das perovskites SrTiO_3 , BaTiO_3 e CaTiO_3 (fig. 3.18), os octaedros ocupados por titânio definem os vértices de uma célula unitária ortogonal. Os catiões Sr^{2+} , Ba^{2+} e Ca^{2+} ocupam posições de coordenação elevada e, em conformidade com o Teorema da Distorção, o respectivo raio iónico condiciona a deformação da estrutura.

O titanato de estrôncio é uma perovskite ideal (estrutura cúbica, com cinco átomos por célula unitária) onde o ião Sr^{2+} está coordenado por 12 oxigénios formando um cubo-octaedro e o ião Ti^{4+} ocupa um octaedro geometricamente regular e com a simetria pontual máxima desta forma geométrica.

No composto BaTiO_3 , o catião Ba^{2+} é demasiado grande, constringendo as distâncias O–O comuns à posição octaédrica. O titânio, posicionado num octaedro demasiado grande, desvia-se do centro, para justificar a sua valência formal, aproximando-se de cinco aniões oxigénio e distanciando-se do sexto.

Na perovskite *s.s.* (CaTiO_3), o catião Ca^{2+} é demasiado pequeno, resultando numa estrutura onde os octaedros basculam ou rodam entre si, fraccionando as distâncias Ca^{2+} –O, em longas e curtas, justificando deste modo a valência formal do ião Ca^{2+} .

O modelo da teoria das valências de ligação é válido essencialmente para compostos formalmente designáveis como iónicos, isto é, nos quais é legítimo dividir os átomos presentes em catiões e aniões; por isso, tal modelo não é aplicável a minerais do Grupo dos Elementos Nativos, mas tem potencialidades em todos os outros grupos minerais, incluindo sulfuretos.

Os seguintes aspectos deste modelo são problemáticos, nomeadamente:

- 1) o modelo ignora relações catião-catião e anião-anião;
- 2) ignora também as variáveis termodinâmicas externas, pressão e temperatura;
- 3) não contempla os valores angulares envolvidos nas ligações.

Apesar das limitações apontadas, o método tem-se mostrado extremamente útil nas Ciências do Estado Sólido, nomeadamente, nos aspectos que seguidamente se comentam.

1. Detecção de erros nas determinações de estruturas cristalinas.

O somatório das valências de ligações (ou *Bond Valence Sums*, BVS) que envolvem um ião em resultado das ligações com os vizinhos deverá ser próxima da valência formal desse ião.

É, assim, possível definir uma grandeza *RI* indicativa da estabilidade da estrutura em causa, tal que

$$R1 = \langle (d_i)^2 \rangle^{1/2} \quad \text{eq. 3.6}$$

em que

$$d_i = V_i - \sum_j S_{ij} \quad \text{eq. 3.7}$$

em que $R1$ é a média ponderada para os átomos da unidade de fórmula e i um desses átomos. O método foi usado para construir uma rotina (Altermatt & Brown, 1985) que permitiu detectar erros numa edição tão importante como o *Inorganic Crystal Structure Database* (Bergerhoff *et al.*, 1979)

2. Como V_i é o número de electrões usados pelo catião i na ligação química, então S_{ij} (ou S'_{ij}) estima o número de electrões indexados a uma ligação específica. Indirectamente, fornece indicações sobre o grau de covalência de uma determinada ligação, uma vez que um valor elevado de S_{ij} denota um carácter covalente acentuado.

3. Considerando que um ião ocupa um poliedro de coordenação, situando-se a uma determinada distância dos átomos coordenantes, se calcularmos o somatório das valências de ligação (eq. 3.4), o estado de oxidação desse ião será aquele que for mais próximo do valor calculado para o somatório (O'Keeffe, 1989).

4. Quando, num caso de desordem ou solução sólida, uma posição puder ser ocupada por mais do que um elemento, o somatório das valências de ligação pode dar importantes indicações sobre a natureza dessa ocupação. Segundo Skowron & Brown (1990), o método permite estimar o preenchimento das posições cristalográficas numa estrutura cristalina admitindo que

$$x \sum S_{(A)} + y \sum S_{(B)} = y V_B + x V_A \quad \text{eq. 3.8}$$

$$x + y = 1 \quad \text{eq. 3.9}$$

em que $\sum S_{(A)}$ representa a "BVS" (somatório das valências das ligações, como se disse) na hipótese de a posição em causa ser ocupada pelo catião A ; $\sum S_{(B)}$ é a "BSV" admitindo que a posição é ocupada por catiões B ; V_A e V_B são as valências formais dos catiões, e x e y representam as ocupações parciais da posição em questão pelos catiões A e B .

A possibilidade de antecipar a localização dos átomos de hidrogénio ou de outros elementos leves na estrutura cristalina de um composto é um corolário desta potencialidade do método (Waltersson, 1978; Ferraris & Ivaldi, 1988). A diminuta capacidade de difundir os raios-X impede a determinação experimental da posição dos átomos H numa estrutura cristalina por difracção de raios-X; uma forma de colmatar este hiato é usar o método das valências de ligação, admitindo que o hidrogénio estará ligado ao(s) oxigénio(s) com maior

afastamento entre o somatório das valências de ligação e a carga formal 2^- (Figueiredo, 1989).

5. Estudos topológicos: se a estrutura é estável, mas um elemento possui uma BVS superior à sua valência, diz-se (Brown, 1992) sobreligado ou “*overbonded*” (ligações contraídas); se a BVS é inferior à valência, dir-se-á subligado ou “*underbonded*” (ligações distendidas). Como numa estrutura os diferentes poliedros de coordenação são constrangidos por diferentes aspectos de simetria, poderão coexistir átomos nas duas condições referidas, havendo diversas possibilidades de compensar esta situação e reduzir a tensão consequentemente criada na estrutura cristalina, através de um dos seguintes mecanismos:

- 1) distorção do poliedro de coordenação;
- 2) modificação do estado de oxidação;
- 3) introdução de outro(s) elemento(s).

Partindo de uma situação ideal (p.e., de um empacotamento aniônico denso), o estudo das BVS poderá justificar o afastamento a uma estrutura desse tipo ideal, como adiante se descreve.

6. Usando as equações 3.3 e 3.4, é possível produzir o que Waltersson (1978) designou por “mapa de valências”. Considere-se um determinado catião e admita-se uma “sub-estrutura” de aniões; calculando a BVS para esse catião num determinado ponto e repetindo esta operação noutros pontos, é possível dispor os valores obtidos num espaço tridimensional. O catião deverá situar-se em posições onde a BVS seja mais próxima da valência formal que lhe corresponde (O’Keeffe, 1989). Este tipo de estudos é particularmente útil para determinar a localização de domínios onde a valência calculada é próxima da valência formal, e assim prever possíveis percursos de difusão dos catiões (Brese, 1997; Adams & Maier, 1998; Adams, 2000). Esta aproximação é particularmente útil no estudo de condutores iónicos (Garret *et al.*, 1982; Adams & Swenson, 2002).

7. O modelo das valência de ligação permite prever e modelar a estrutura de um composto (e a sua cristaloquímica), partindo da fórmula química e aplicando os conceitos implícitos na teoria da valência das ligações (Brown, 1992). O procedimento decorre em três etapas:

- i) estabelecimento da rede de ligações químicas;
- ii) cálculo da valência de cada ligação através das equações 3.5 e 3.6 e do seu comprimento ideal (eqs. 3.3 ou 3.4), para um dado átomo;
- iii) hipotética reconstituição da estrutura num espaço tridimensional.

Apresenta-se de seguida um exemplo de tal modelação aplicada a niobotantalatos.

3.3.2. Modelação de niobotantalatos recorrendo à teoria da valência de ligações

Entenda-se a "modelação" como actividade de criar um modelo, e admita-se que um "modelo" é uma estrutura ideal com as seguintes capacidades ou características:

- 1- integrar conhecimentos e ser inteligível;
- 2- justificar dados e relações entre dados;
- 3- prever comportamentos e/ou antecipar realidades;
- 4- ser fonte de novos modelos.

No caso específico, recorrendo ao conhecimento da fórmula química, aos dados estruturais e ao implícito na teoria da valência das ligações, desenvolve-se um modelo relativo às estruturas assumidas por estes óxidos complexos.

Os dados experimentais relativos às columbitas (tabela 3.6) e à tapiolite (tabela 3.7) foram calculados usando o programa Valist (Wills & Brown, 1999), considerando estruturas cristalinas validadas pela comunidade científica correspondentes a compostos sintéticos ordenados (Weitzel, 1976; Von Heidenstam, 1968). Os parâmetros R_0 foram obtidos de Brown & Altermatt (1985). Os valores que designaremos por "teóricos" foram calculados recorrendo às equações de redes de ligações (eqs. 3.5 e 3.6).

Nos compostos sintéticos com estrutura do tipo columbite e com fórmula geral $M^{2+}(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6$ – onde M^{2+} é Ni, Fe, Mn – o ambiente envolvendo o ião M^{2+} é satisfatoriamente homogéneo ou isotrópico, com todos os aniões a distâncias semelhantes (tabela 3.6) e com valências de ligação variando de 0,3 a 0,45 unidades de valência (u.v.), indicando a ocorrência de ligações predominantemente iónicas.

A vizinhança dos catiões pentavalentes (Nb+Ta) é heterogénea ou anisótropa, com distâncias variáveis e, conseqüentemente, valências de ligação muito diferentes. Cada ião pentavalente é coordenado por três oxigénios O_3 , dois oxigénios O_1 e um oxigénio O_2 (conforme a descrição cristalográfica apresentada em 3.1); as valências de ligação são maiores com um O_3 , um O_1 e, principalmente, com o oxigénio O_2 , apontando à constituição incipiente de um grupo $[\text{NbO}_3^{-1}]$ com ligações tendencialmente covalentes; as valências de ligação são menores – e, conseqüentemente, a ligação é mais iónica – com o outro oxigénio O_1 e com os outros dois oxigénios O_3 .

Tabela 3.6. Valência de ligações nos compostos AB_2O_6 , com estrutura de columbite (Modelo II, $A = Ni^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}$; $B = Nb^{5+}, Ta^{5+}$). As colunas “Comprimento Experimental” e “Valência Experimental” referem-se a valores calculados com base nos dados estruturais experimentais, e as colunas “Comprimento Teórico” e “Valência Teórica” referem-se a estas grandezas calculadas através das equações 3.5 e 3.6.

FeNb₂O₆

Ligação	Comprimt. Exp.	Comprimt. Teor.	Valência Exp.	Valência. Teór
A - O ₁ (2x)	2,030	2,317	0,362	0,167
A - O ₂ (2x)	2,031	1,978	0,361	0,417
A - O ₃ (2x)	2,108	1,978	0,293	0,417
Comprimt. Médio	2,056	2,091		
Soma de Valências			2,032	2,000
B - O ₂	1,791	1,854	1,383	1,167
B - O ₃	2,009	2,061	0,767	0,667
B - O ₁	1,926	1,943	0,960	0,917
B - O ₃	2,093	2,061	0,611	0,667
B - O ₁	2,096	1,943	0,607	0,917
B - O ₃	2,167	2,061	0,501	0,667
Comprimt. Médio	2,014	1,987		
Soma de Valências			4,829	5,000

NiNb₂O₆

Comprimt. Exp.	Comprimt. Teor.	Valência Exp.	Valência. Teór
2,090	2,397	0,382	0,167
2,125	2,058	0,348	0,417
2,120	2,058	0,352	0,417
2,112	2,171		
1,835	1,854	2,164	2,000
1,922	2,061	1,228	1,167
1,882	1,943	0,971	0,667
2,127	2,061	1,082	0,917
2,149	1,943	0,558	0,667
2,194	2,061	0,526	0,917
2,018	1,987	0,465	0,667
		4,830	5,000

MnNb₂O₆

A - O ₁ (2x)	2,071	2,453	0,468	0,167
A - O ₂ (2x)	2,192	2,114	0,337	0,417
A - O ₃ (2x)	2,287	2,114	0,261	0,417
Comprimt. Médio	2,183	2,227		
Soma de Valências			2,132	2
B - O ₂	1,791	1,854	1,383	1,167
B - O ₃	1,955	2,061	0,888	0,667
B - O ₁	1,888	1,943	1,064	0,917
B - O ₃	2,101	2,061	0,598	0,667
B - O ₁	2,101	1,943	0,598	0,917
B - O ₃	2,283	2,061	0,366	0,667
Comprimt. Médio	2,019	1,987		
Soma de Valências			4,897	5,000

MnTa₂O₆

2,159	2,453	0,369	0,167
2,198	2,114	0,332	0,417
2,145	2,114	0,383	0,417
2,167	2,227		
1,857	1,863	2,168	2
1,998	2,070	1,186	1,167
1,917	1,952	0,810	0,667
2,049	2,070	1,008	0,917
1,998	1,952	0,706	0,667
2,236	2,070	0,810	0,917
2,009	1,996	0,426	0,667
		4,946	5,000

Tabela 3.7. Valência das ligações na tapiolite FeTa_2O_6 (Modelo II). As colunas têm o significado descrito para a tabela 3.6

FeTa_2O_6				
Ligação	Comprimento Exp.	Comprimento Teó	Valência Exp.	Valência Teó.
A-O ₁ (2x)	2,036	2,140	0,442	0,333
A-O ₂ (4x)	2,077	2,140	0,396	0,333
Comprimento Médio	2,063	2,140		
Soma de Valência			2,468	2,000
Ta-O ₁ (2x)	2,036	1,987	0,731	0,833
Ta-O ₂ (2x)	2,024	1,987	0,755	0,833
Ta-O ₂ (2x)	2,007	1,987	0,790	0,833
Comprimento Médio	2,022	1,988		
Soma de Valência			4,552	5,000

A anisotropia é maior nos compostos de Mn, principalmente no MnNb_2O_6 , que mostra uma menor comensurabilidade dos octaedros ocupados por Mn relativamente aos ocupados pelos metais pentavalentes presentes no composto.

Nos compostos de ferro e manganês, os catiões M^{2+} estão sistematicamente “overbonded”, enquanto os pentavalentes (Nb,Ta) estão “underbonded”. Isto significa que a deformação da estrutura, assumida pelas posições catiónicas, expandiu os octaedros dos catiões pentavalentes e contraiu os dos catiões bivalentes relativamente às dimensões ideais de um empacotamento aniónico denso. No composto FeNb_2O_6 (provavelmente o mais estável dos niobotantalatos que se estudaram), a BVS do oxigénio é próxima da sua valência formal, significando que a tensão estrutural é mínima nas posições aniónicas. Com a substituição de Fe por Mn, o oxigénio O₁ apresenta-se “overbonded”, enquanto o oxigénio O₃ está “underbonded” – uma característica atenuada pela substituição de Nb por Ta.

Os cálculos efectuados a partir dos dados de difracção de neutrões publicados para a tapiolite por Von Heidenstam (1968) apontam a uma certa instabilidade da estrutura. Embora dados estruturais semelhantes tenham sido publicados por outros autores (Eicher *et al.*, 1986; Weitzel & Klein, 1974), não é de excluir a hipótese de incorrecções nos dados determinados, pois ferro está bastante sobreligado (“overbonded” com uma BVS igual a 2,5), enquanto o tântalo está subligado (“underbonded” com uma BVS no valor de 4,5).

Teoricamente, o método da valência de ligações permitiria estimar a ocupação das posições cristalográficas (Skowron & Brown, 1990), admitindo que se tem

$$x \sum S_{(\text{Fe}+\text{Mn})} + y \sum S_{(\text{Nb}+\text{Ta})} = y V_{\text{Nb}} + x V_{\text{Fe}} \quad \text{eq. 3.8}$$

$$x + y = 1 \quad \text{eq. 3.9}$$

em que $\sum S_{(Fe+Mn)}$ é a BSV admitindo que a equiposição está ocupada unicamente por iões bivalentes, $\sum S_{(Nb + Ta)}$ é a BSV quando a posição for ocupada por catiões pentavalentes, V_{Fe} e V_{Nb} são as valências formais (2 e 5, respectivamente).

Tabela 3.8. População de catiões bivalentes e pentavalentes numa equiposição determinada por difracção de raios-X (RX) e calculada (BV).

Amostras	Fe + Mn		Nb + Ta	
	BV	RX	BV	RX
B 1 Wenger <i>et al.</i> , 1991	0,94	0,85	0,06	0,15
C 4 Wenger <i>et al.</i> , 1991	0,93	0,90	0,07	0,10
NCP 1 Wenger & Armbruster, 1991	0,80	0,64	0,20	0,36
NCP 5; Wenger <i>et al.</i> , 1991	0,72	0,54	0,28	0,46

Na tabela 3.8 listam-se os valores das taxas de ocupação em columbitas, obtidos experimentalmente por difracção de raios-X e calculados por este método. Os valores parecem apresentar uma concordância satisfatória para baixo grau de desordem.

A figura 3.19. reproduz o mapa de distribuição valência para o ferro e para o nióbio na columbite $FeNb_2O_6$, considerando um conjunto de planos orientados segundo (100), calculado recorrendo ao programa ValMap2.1 (González-Platas & González-Silgo, 1998; González-Platas *et al.*, 1999). Os níveis de coordenadas 0,00 e 0,50 contêm os átomos Fe de cadeias vizinhas, no primeiro caso, e da mesma cadeia no segundo caso. Os planos com x igual a 0,16 e 0,34 mostram os átomos de Nb da mesma cadeira e de cadeias vizinhas, respectivamente, e entre estes níveis representam-se os planos que contêm os átomos de oxigénio. A distância entre as isolinhas é de 0,2 unidades de valência (u.v).

A valência local do ferro situa-se entre 2,0 e 2,2 u.v. (fig. 3.19). Na vizinhança do ferro existem duas posições octaédricas não preenchidas. As posições correspondentes ao Nb nos níveis $x=0,16$ e $x=0,34$ estão isoladas das outras posições octaédricas, ocupadas e vazias, indiciando que a difusão de Nb seja mais difícil.

Entre os níveis de catiões, os planos que contêm átomos de oxigénio denotam poucas possibilidades de difusão catiónica, funcionando como barreiras menos eficazes entre os níveis de Fe e Nb que entre os planos de Nb.

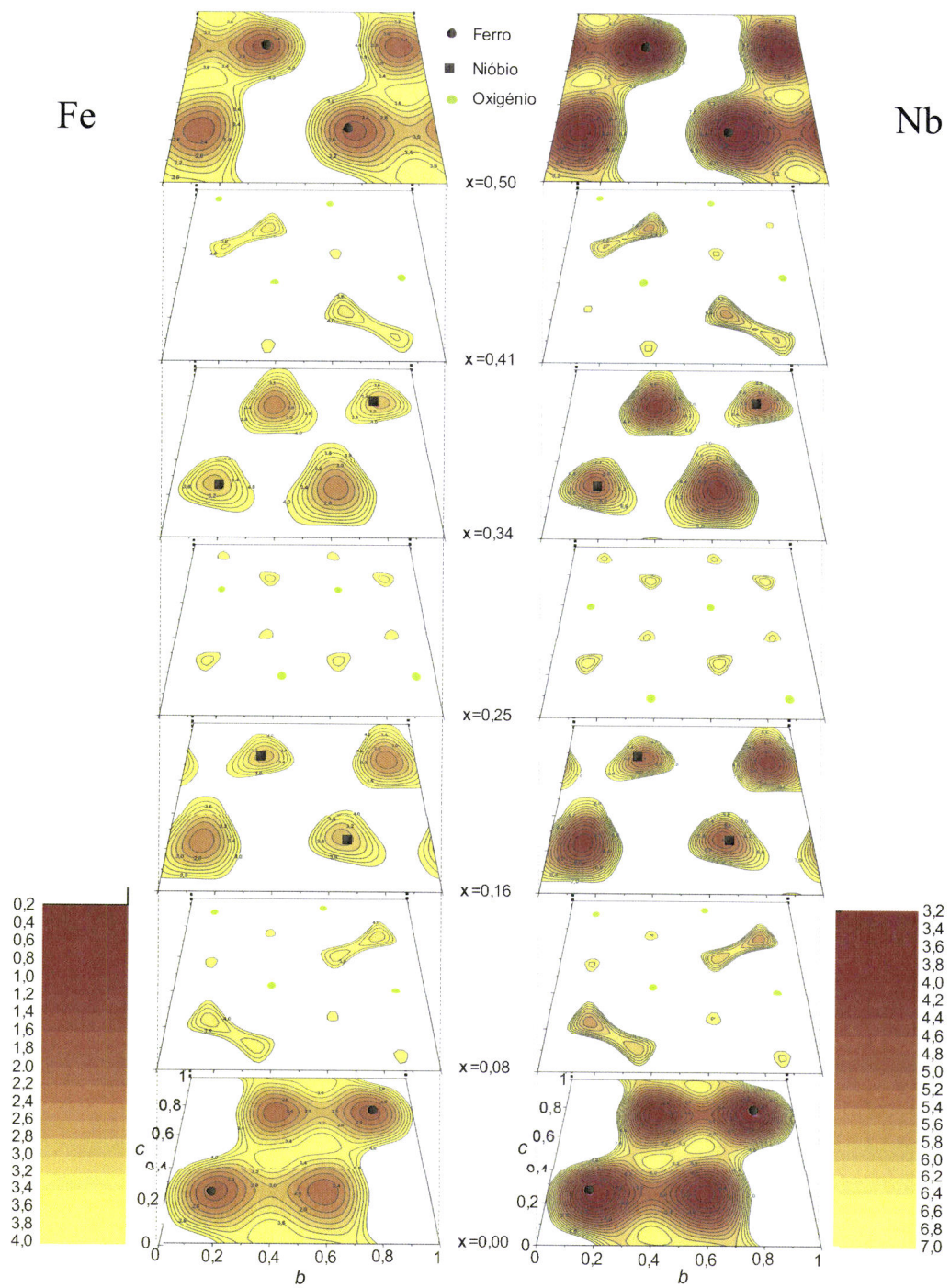


Figura 3.19. Mapa de distribuição de valências do Fe e do Nb na columbite FeNb_2O_6 . Representam-se planos com a orientação (100), às cotas indicadas.

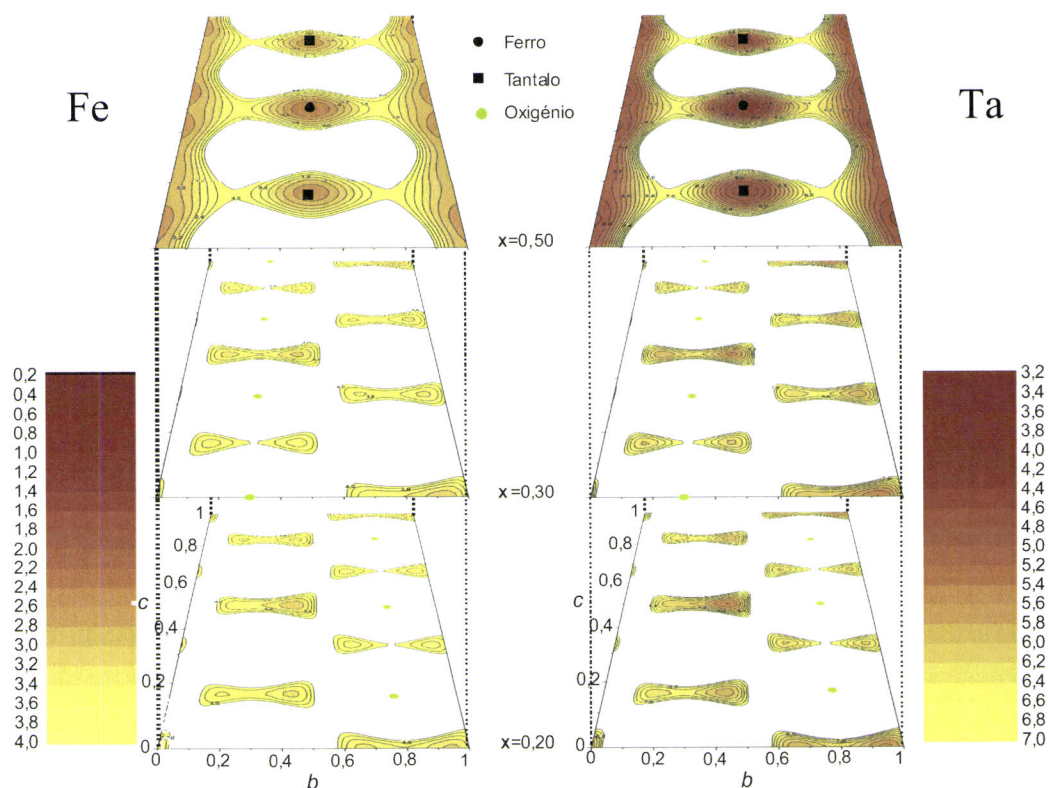


Figura 3.20. Mapa de distribuição de valências do Fe e do Ta na tapiolite (FeTa_2O_6). Representam-se planos com a orientação (100), às cotas indicadas.

Os mapas de distribuição de ligações de valência permitem ressaltar o papel das posições octaédricas vazias (A' e B'), na vizinhança das posições ocupadas, constituindo percursos de difusão para os catiões.

Na tapiolite FeTa_2O_6 (fig. 3.20.), as possibilidades de difusão catiónica entre posições na mesma cadeia são mínimas. A capacidade do Ta se “mover” por espaços com soma de valências semelhantes à sua valência formal é inferior à do Fe, sugerindo que, tal como acontecia na columbite, o Fe terá maiores possibilidades de difundir na estrutura.

As estruturas do tipos trirútilo e columbite correspondem a topologias distintas de ligações químicas. Admitamos que os dois metais estarão em coordenação octaédrica num composto AB_2O_6 em concordância com a razão de raios iónicos ideais. Como a relação numérica catiões:aniões é de 2:1, a coordenação do oxigénio será ternária, sendo a geometria triangular mais favorável do que a coordenação piramidal - estabelecida quando o anião apresenta polarizabilidade elevada, como é o caso do ião Γ no iodeto de cádmio, CdI_2 .

É possível vislumbrar dois modelos (I e II, fig. 3.21) para os niobotantalatos AB_2O_6 , correspondendo à tapiolite e à columbite, respectivamente:

- no modelo I está implícita uma estrutura tridimensional em que todos os átomos de oxigênio têm o mesmo tipo de coordenação (dois cátions B e um A), sendo A coordenado por seis oxigênios que não são compartilhados com outros A, e B é coordenado por seis oxigênios, cada um compartilhado com outro B e um A;

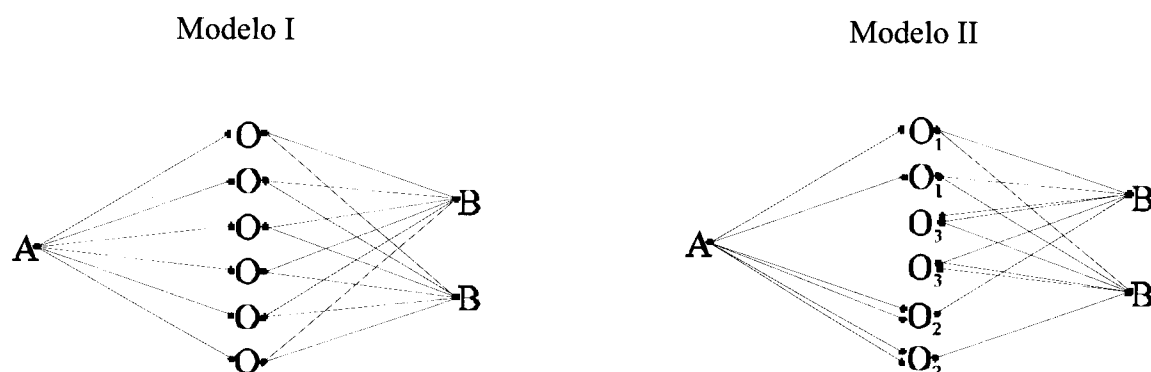


Figura 3.21: Modelos de partilha dos oxigênios por três metais em fases AB_2O_6 . Com estrutura de trirútilo (tapiolite) no modelo I e de columbite no modelo II.

- no modelo II está implícito uma estrutura tridimensional em que ocorrem três posições equivalentes diferentes para o oxigênio: O_1 é coordenado por dois B e um A, O_2 é coordenado por dois A e um B e finalmente, O_3 é coordenado por três B; o cátion A é coordenado por dois O_1 e quatro O_2 , estes últimos compartilhados com outros cátions A; o cátion B é coordenado por dois O_1 , um O_2 e três O_3 , este último apenas compartilhado com outros B. Neste modelo o Princípio da Máxima Simetria que a traz se referiu é violado quando os átomos de oxigênio têm diferentes coordenações.

Considerando a anterior topologia de ligações químicas, o comprimento das ligações químicas (R) obtém-se recorrendo à eq. 3.4:

$$R = R_0 - 0,37 \times \ln(S')$$

Nas tabelas 3.7. e 3.8. apresentam-se os resultados do cálculo de valências de ligação usando as equações de redes de ligações.

Comparando a valência teórica de ligação com a valência de Pauling, conclui-se que as equações de redes de ligações têm uma importante consequência no modelo II: as ligações de um cátion com os ânions coordenantes deixam de ter a mesma a valência efectiva de ligação e, conseqüentemente, o mesmo comprimento. No modelo I, as ligações do mesmo metal têm todas o mesmo comprimento.

3.4. Discussão de resultados

Nos minerais com estrutura da columbite, os valores da valência de ligação teórica (e do comprimento das ligações calculadas) e os valores experimentais (tab. 3.6.) diferem no que concerne a:

1) a BVS teórica (calculada) é igual à valência formal dos catiões, como é exigido pelo método, enquanto os valores experimentais mostram que os catiões A estão sobreligados (*overbonded*) e os catiões B, subligados (*underbonded*);

2) em termos médios, as distâncias M—O teóricas são próximas das experimentais, mas a “teoria da ligações de valência” prevê, como se disse, que a distância M—O_i seja única para cada metal M, enquanto os resultados experimentais mostram que essas distâncias estão fraccionadas.

Assim, tornara-se necessário considerar factores que a referida teoria não contempla. Kunz & Brown (1995) mostraram que nas estruturas das columbites e do trirútilo coexistem quatro factores de deformação:

1) distribuição da valência calculada pelas ligações químicas efectivas para um dado catião, *i.e.* um catião afasta-se do centro do octaedro na direcção do oxigénio, com o qual a ligação tem maior valência efectiva;

2) comensurabilidade da estrutura, *i.e.*, a estrutura sofrerá distorção se as ligações A—O e B—O paralelas tiverem dimensões diferentes, o que facilmente acontecerá porque o raio iónico dos metais A e B é bastante diferente;

3) repulsão catião—catião, principalmente entre octaedros que partilhem arestas;

4) se o hiato (*gap*) energético entre as orbitais ocupadas *p* do ligando e as orbitais *d*⁰ do metal for pequeno, fica favorecida pelas distorções geométricas uma configuração electrónica com hibridação destas orbitais.

Estes factores interagem entre si, provocando deformações na estrutura cristalina e contribuindo para a estabilidade de um tipo estrutural.

Nas estruturas do tipo columbite, pode explicar-se, na generalidade, o afastamento entre os valores calculados e experimentais (tab. 3.6) considerando o factor de comensurabilidade da estrutura e a repulsão catião-catião. Assim, o catião A está sobreligado porque as suas ligações A—O estão estrangidas de forma a tornar-se comensuráveis com as ligações B—O, que por sua vez estão distendidas, não chegando aos valores de valência efectiva que justificariam a sua valência formal (subligados). Como o afastamento do comprimento da ligação química relativamente ao valor médio implicará sempre uma maior BVS (teorema da distorção), os catiões A e B tenderão a compensar o seu carácter *over* e

underbonded respectivamente por diminuição e incremento da distância ao centro do octaedro de coordenação. Logo, os valores $M^{2+}-O$ reais estão mais próximos do valor médio do que os calculados, enquanto os valores $M^{5+}-O$ reais se afastam da média quando comparados com os valores calculados.

Em pormenor, comparando os diferentes valores teóricos (calculados) com os experimentais, é possível vislumbrar os efeitos da repulsão iónica no fraccionamento da distância $M-O_i$ e a importância da variação do parâmetro y dos metais, quando comparamos a estrutura real com a estrutura ideal de empacotamento denso. Tomando o centro do octaedro como ponto inicial, o factor iónico impõe que os catiões B se movam no eixo y no sentido indicado pelas setas na fig. 3.22, afastando-se dos seus vizinhos na mesma cadeia, e, segundo o eixo x , afastando-se dos seus vizinhos nas cadeias sub- ou sobrejacentes. Neste movimento, o catião B deve aproximar-se de O_2 , e de um oxigénio O_3 e afastar-se de um O_1 e de um O_3 , fraccionando as distâncias $M^{5+}-O$

Se compararmos as distâncias $A-O$ experimentais e obtidas por cálculo (tab. 3.6), os pormenores mais importantes são os seguintes:

1) teoricamente, as ligações $A-O_1$ seriam maiores que $A-O_2$; no entanto, experimentalmente verifica-se o contrário;

2) previa-se que os comprimentos das ligações $A-O_2$ seriam todos iguais quando se verifica que estas se encontram fraccionadas em dois grupos.

Estes factos podem ser explicados pela relação geométrica entre as cadeias de A e de B, visto que o catião A, ao movimentar-se segundo o eixo y de forma a comprimir o zig-zag da cadeia, aproxima-se dos aniões O_1 e afasta-se de dois O_2 , mantendo a distância a outros dois oxigénios O_2 .

A presença de efeitos electrónicos só seria visível se quantificássemos os outros efeitos, o que manifestamente é impossível, no actual estado de conhecimentos. Também não é aceitável afirmar qual a percentagem de distorção imposta por cada um dos factores.

A topologia da estrutura tapiolite obriga a que posições octaédricas de Ta e de Fe partilhem arestas e consequentemente tenham dimensões muito semelhantes. Assim, o carácter extremamente sub- e sobreligado, respectivamente do Ta e Fe é explicável pela manutenção da comensurabilidade da estrutura da tapiolite, comprimindo as posições de Fe e expandindo as de Ta, até atingirem a média dos valores previstos pelas equações de redes de ligações de valência (tab. 3.7.).

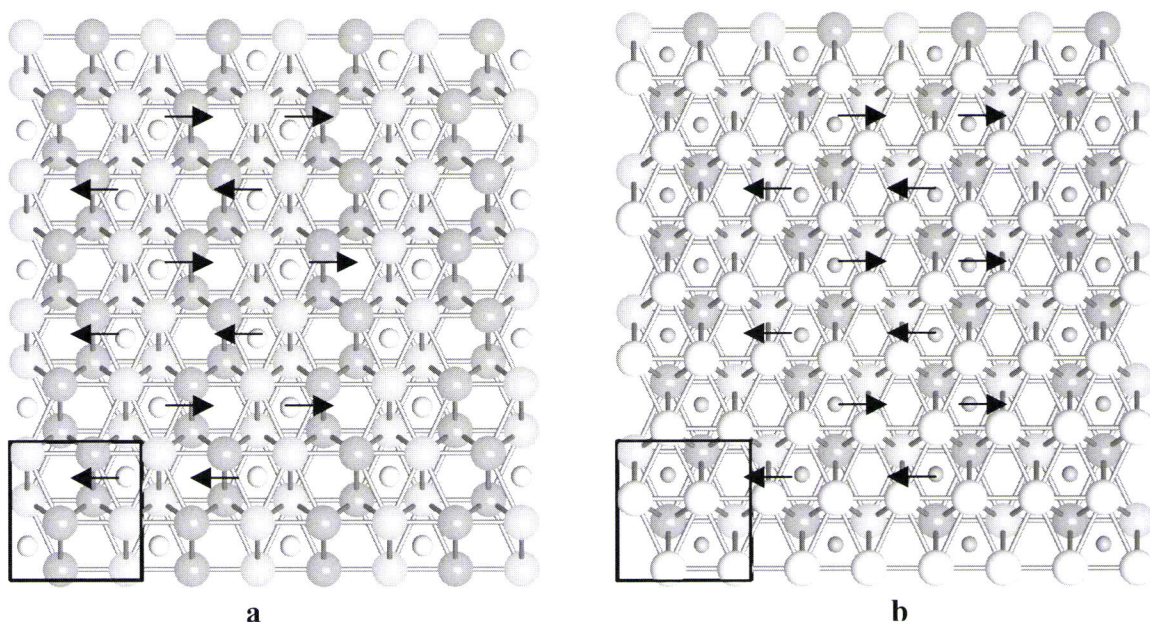


Figura 3.22. Representação de duas camadas consecutivas (a) e (b) na estrutura do tipo “columbite”, baseada no empacotamento hexagonal denso de aniões. Os átomos de oxigénio são representados por esferas grandes em tons de cinzento de escurecimento decrescente de O_1 para O_3 . Os metais bivalentes e pentavalentes são representados pelas esferas mais pequenas a cinzento claro e cinzento escuro, respectivamente.

Admitindo a estrutura da tapiolite (e o Modelo I) podemos calcular as ligações efectivas de cada catião nos compostos $FeTa_2O_6$, $MnTa_2O_6$, $FeNb_2O_6$ e $MnNb_2O_6$, o comprimento A–O e B–O e a sua diferença (tab 3.10).

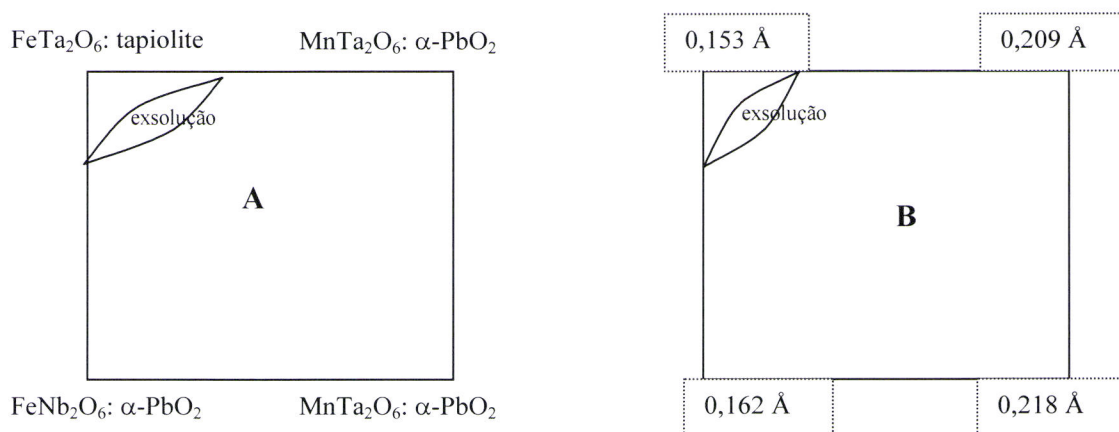


Figura 3.23 (A) Diagrama com distribuição de composições e estruturas de minerais com formula geral AB_2O_6 . (B) Diferença de comprimentos calculados para as ligações A–O e B–O.

Constatamos então (fig. 3.24) que o vértice onde a tapiolite é estável é precisamente aquele para o qual é menor a diferença de tamanho entre os poliedros de coordenação.

Assim, pode afirmar-se que o composto FeTa_2O_6 toma a estrutura da tapiolite, respeitando o Princípio da Máxima Simetria, porque a diferença de comprimento das ligações Fe-O e Ta-O é suficientemente pequena para que seja possível manter uma estrutura trirútilo comensurável. Pelo contrário, nos compostos em que a diferença de comprimento A-O e B-O é maior, as estruturas do tipo $\alpha\text{-PbO}_2$ ficam favorecidas, porque permitem ajustar melhor os dois poliedros de coordenação e manter BVS aceitáveis. Recorda-se que os poliedros ocupados por A na estrutura columbite apenas partilham vértices com os ocupados por B, enquanto na tapiolite ocorre partilha de arestas.

Tabela 3.10. Comprimento teórico das ligações Metal-O, em diversos compostos AB_2O_6 , admitindo o modelo I. As linhas do tipo (A-O) – (B-O) referem-se à diferença no comprimento das ligações químicas nos dois poliedros.

FeTa₂O₆			MnTa₂O₆		
Ligação	Valência Teó.	Comprimento Teó	Ligação	Valência Teó.	Comprimento Teó
Fe-O ₁ (2x)	0,333	2,140	Mn-O ₁ (2x)	0,333	2,196
Fe-O ₂ (4x)	0,333	2,140	Mn-O ₂ (4x)	0,333	2,196
Ta-O ₁ (2x)	0,833	1,987	Ta-O ₁ (2x)	0,833	1,987
Ta-O ₂ (2x)	0,833	1,987	Ta-O ₂ (2x)	0,833	1,987
Ta-O ₂ (2x)	0,833	1,987	Ta-O ₂ (2x)	0,833	1,987
(Fe-O) - (Ta-O)		0,153	(Mn-O) - (Ta-O)		0,209

FeNb₂O₆			MnNb₂O₆		
Ligação	Valência Teó.	Comprimento Teó	Ligação	Valência Teó.	Comprimento Teó
Fe-O ₁ (2x)	0,333	2,140	Mn-O ₁ (2x)	0,333	2,196
Fe-O ₂ (4x)	0,333	2,140	Mn-O ₂ (4x)	0,333	2,196
Nb-O ₁ (2x)	0,833	1,978	Nb-O ₁ (2x)	0,833	1,978
Nb-O ₂ (2x)	0,833	1,978	Nb-O ₂ (2x)	0,833	1,978
Nb-O ₂ (2x)	0,833	1,978	Nb-O ₂ (2x)	0,833	1,978
(Fe-O) - (Nb-O)		0,162	(Mn-O) - (Nb-O)		0,218

Como corolário do que antes foi afirmado, num composto com um único tipo de catião, não há problemas de comensurabilidade, pelo que as estruturas do tipo rútilo são favorecidas. Isto explica a escassez de óxidos simples naturais com estruturas $\alpha\text{-PbO}_2$.

O carácter covalente parece ser superior nas ligações químicas entre os metais pentavalentes e o oxigénio. A localização no octaedro implica que desenvolvam ligações mais fortes com alguns aniões coordenantes do que com outros, criando uma assimetria na distribuição da nuvem electrónica.

Numa columbite ordenada, as posições ocupadas por A e B não partilham arestas, dispõem-se antes em cadeias isoladas, que por sua vez localizam em planos distintos. Numa

columbite parcialmente desordenada (pseudoixiolite), a entropia configuracional é maior porque algumas das posições B estão ocupadas por catiões bivalentes e algumas das posições A estão ocupadas por iões pentavalentes.

O aumento de desordem estrutural na columbite criará tensões adicionais, reduzindo a estabilidade da estrutura, sob o ponto de vista do Modelo das Ligações de Valência. Numa estrutura ordenada, os octaedros ocupados por Fe (Mn) apenas partilham vértices com os ocupados por Nb (Ta); então, é relativamente fácil acomodar poliedros com volumes diferentes, até porque o excesso de BVS dos catiões A pode ser compensado, aumentando a dimensão do octaedro, paralelamente ao logo do eixo x que não está constrangido. Se (tal como acontece na desordem) dois poliedros de coordenação de diferentes dimensões partilharem uma aresta, a dimensão desta será uma convolução da dimensão que teria em cada um dos poliedros isolados, considerando os constrangimentos do poliedro maior, que dificilmente reduzirá o seu volume. Assim, aumentará o carácter sobreligado dos catiões A e, sobretudo, o carácter subligado dos catiões B.

Com a indução de ordem da estrutura, por tratamento térmico, os parâmetros reticulares das columbites têm um comportamento bem conhecido: a aumenta e c diminui. O que é inteligível se consideramos a comparação das estruturas reais com as estruturas de empacotamento denso e a teoria das ligações de valência. Paralelamente à primeira direcção o octaedro A pode crescer, diminuindo o carácter overbonded dos metais bivalentes. Pelo contrário, na estrutura desordenada a dimensão do octaedro ocupado pelos catiões bivalentes segundo a é menor porque este está constrangido pelo octaedro ocupado por metais pentavalentes, resultando na diminuição de a .

A desordem introduz a possibilidade (estatisticamente não negligenciável) do poliedro A não ser constrangido por poliedros B, na direcção c . Pelo contrário, na estrutura ordenada o parâmetro c está inevitavelmente controlado pela comensurabilidade dos dois poliedros, em cadeias sub e sobrejacentes. Assim, com a ordenação da estrutura, parâmetro c toma um valor intermédio do que teria se as cadeias de A e B não tivessem uma influência mútua.

Como na columbite, também na tapiolite (trirútilo) estão descritos fenómenos de ordem-desordem (Wise & Cerny, 1996). Neste caso, os parâmetros $a = b$ e sobretudo c aumentam, com o grau de desordem, com um consequente aumento de volume da célula unitária. O aumento dos parâmetros reticulares é uma consequência lógica de aumento de repulsão iónica por efeito da maior proximidade de Ta^{5+} que deixa de ter o Fe^{2+} intercalado. No entanto, Hansen & Landa-Cánovas (1995) sugerem que não é possível determinar o estado ordem-desordem numa estrutura trirútilo.

Em termos de Modelo de Valência de Ligações, o problema da ordem-desordem nos trirútilos é difícil de abordar. Se a distribuição de catiões for diferente da imposta pela estrutura ordenada, perdemos o carácter de Modelo I. Mas podemos construir uma estrutura, onde as cadeias de Ta estejam isoladas das de Fe, portanto umas posições menos constrangidas pelas outras, permitindo reduzir e aumentar o tamanho dos octaedros de Ta e Fe, respectivamente. Esta hipótese está de acordo com a observação de Felten (1967, in Wenger & Armbruster, 1993) de que a introdução de Nb contribui para diminuir o carácter desordenado da estrutura de trirútilos, se admitirmos que este elemento diminui a comensurabilidade da estrutura.

Considerando o referido Modelo de Valência de Ligações, entrarão na estrutura destes óxidos de Nb e Ta os elementos que não contribuam para o aumento de “stress” cristalquímico da estrutura. Na columbite ordenada será permitida a incorporação de quantidades menores de elementos (Zr^{4+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} , U^{4+}) com distâncias M—O semelhantes às dos elementos estequiométricos e que, pela sua carga intermédia, contribuam para diminuir a tensão na estrutura, ocupando posições A sobreligadas e B subligadas. A incorporação destes elementos será, pois, facilitada nas fases ricas em Mn e Nb.

Na estrutura desordenada coexistirão domínios onde a tensão estrutural será maior, facilitando a incorporação daqueles elementos, com outros domínios onde o W^{6+} pode ser incorporado em octaedros que só compartilha arestas com outros ocupados por metais pentavalentes. A incorporação de Sn^{4+} será particularmente favorecida porque este elemento tem uma valência e um raio iónico intermédios entre os do Fe^{2+} e o do Ta^{5+} , permitindo enriquecimento das tapiolites em estanho.

Existindo compostos naturais com estruturas semelhantes mas onde estes elementos são mais abundantes, é admissível que a deformação do poliedro de coordenação envolvente a estes elementos menores seja semelhante à observada nesses minerais. Também não será anómalo que se desenvolvam fenómenos de microprecipitação e formação de nanofases apenas estudáveis por microscopia electrónica de transmissão de alta resolução.

CAPÍTULO 4

Tratamento Térmico e Difraccção das Columbites e da Tapiolite

No sub-capítulo 3.1.2. descreveu-se o “estado da arte” dos conhecimentos sobre fenómenos de ordem-desordem em niobotantalatos. Tendo-se constatado que persiste uma controvérsia sobre a relação de dependência do processo de ordenação relativamente à eventual oxidação dos metais de transição $3d$. No presente capítulo, pretende-se desenvolver esta temática, realizando diversas experiências de tratamento térmico seguidas de controlo por difracção de raios-X.

4.1 Amostras estudadas

O universo de exemplares de que se dispunha para efectuar o estudo cristalográfico era constituído por vinte e oito amostras de origem e data de recolha conhecidas, referenciadas por um número de ordem e, eventualmente, do ano de colheita.

As amostras utilizadas nos estudos de difracção e espectroscopia de absorção de raios-X, com espectros XANES nas descontinuidades K do oxigénio e $L_{2,3}$ do Fe e Mn, provêm da província pegmatítica da Zambézia, Moçambique e querem-se representativas do espaço composicional. Procurou-se eliminar as amostras com conteúdos elevados em elementos menores. Na tabela 4.1, é apresentada a composição, em número de átomos por unidade fórmula, das amostras estudadas. Este grupo permite estudar o enriquecimento em manganês, na sequência de amostras 158-61 \rightarrow 179-61 \rightarrow 348, o enriquecimento em tântalo, quando comparamos este grupo com a amostra 33-62 (fig. 4.1) e o efeito da estrutura, por comparação com a tapiolite.

Os grãos (provetes) utilizados nos estudos de difracção que a seguir se descrevem foram seleccionados à mão, numa lupa binocular, por fractura de uma amostra cristalina. Procurou-se obviar à inclusão de outros minerais, cristais zonados ou alterados, características raras nas amostras estudadas. A anterior catalogação da generalidade das amostras disponíveis em “columbites” e “tapiolites” foi verificada por difracção de raios-X e apenas a “tapiolite” 7673 evidenciou possuir outra fase, identificada como wodginite, além da tapiolite (s.s.).

Tabela 4.1. Composição das amostras estudadas por absorção de raios-X.

(n° de átomos)	Columbite 158	Columbite 179-64	Columbite 348	Columbite 33-62	Tapiolite 813
Ti	0,04	0,12	0,06	0,01	0,02
Mn	0,36	0,41	0,94	1,01	0,16
Fe	0,68	0,50	0,07	0,00	0,83
Zr	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Nb	1,13	1,32	1,12	0,06	0,15
Sn	0,00	0,00	0,01	0,00	0,03
Ta	0,77	0,61	0,80	1,92	1,76
W	0,03	0,01	0,01	0,00	0,05
O	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00
Fe+Mn	1,04	0,91	1,00	1,01	0,99
Nb+Ta	1,90	1,92	1,93	1,98	1,91
Mn/(Mn+Fe)	0,34	0,45	0,93	1,00	0,16
Ta/(Ta+Nb)	0,40	0,32	0,42	0,97	0,92

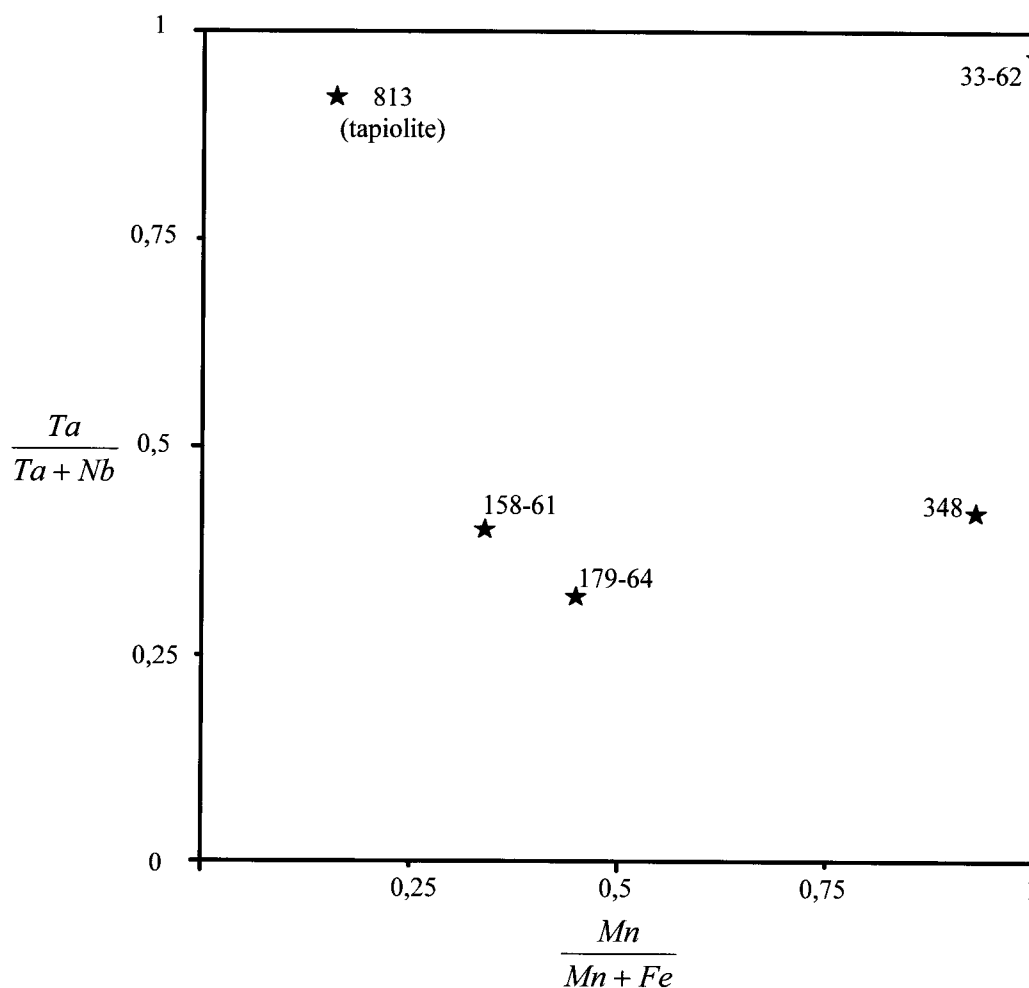


Figura 4.1 Projecção das amostras estudadas por absorção de raios-X, no tradicional espaço Ta/(Ta+Nb) vs Mn/(Mn+Fe).

4.2 Condições experimentais

As experiências de difracção de raios-X (DRX) foram efectuadas no Centro de Cristalografia e Mineralogia do Instituto de Investigação Científica Tropical, utilizando uma unidade de difracção da marca Philips constituída por um gerador PW1730, provido de ampola de anticátodo de cobre, e um goniómetro vertical com geometria de Bragg-Brentano PW1050, equipado com um monocromador de cristal curvo de grafite colocado antes do detector (depois da amostra) para selecção da radiação $K\alpha$ no espectro de difracção recolhido. O goniómetro é periodicamente calibrado recorrendo a um padrão de Si.

No estudo preliminar, foram obtidos radiogramas em câmaras Debye-Scherrer, usufruindo do recurso a quantidades mínimas de material requeridas por este método de registo fotográfico.

Os difractogramas foram obtidos com velocidades de exploração de $\frac{1}{2}^\circ(2\theta)$ por minuto, quando o objectivo era apenas a comprovação da natureza das fases presentes, e com $\frac{1}{4}^\circ(2\theta)$ por minuto ou até $\frac{1}{8}^\circ$, em zonas muito complexas do espectro de difracção, quando o objectivo era indexar as reflexões observadas.

Paralelamente à recolha de difractogramas, desenvolveu-se um estudo teórico visando a simulação de espectros de difracção utilizando o programa PowderCell, versão 2.3 (Kraus & Nolze, 1996; Nolze & Kraus, 1998) que permite calcular os espectros a partir dos dados cristalográficos (parâmetros reticulares e coordenadas atómicas) e químicos (número atómico dos elementos constituintes). Este programa permite identificar os índices das reflexões observáveis de uma forma interactiva, e compará-los com os índices constantes das correspondentes fichas JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards).

Na simulação utilizaram-se os parâmetros reticulares e as coordenadas dos átomos das columbitas $MnNb_2O_6$ e $MnTa_2O_6$ devidos a Weitzel (1976) e da solução sólida $Mn(Nb, Ta)_2O_6$ devido a Klein & Weitzel (1976). Por outro lado, para simular o efeito de desordem na columbite $MnTa_2O_6$, utilizaram-se as coordenadas das posições cristalográficas do composto ordenado, combinados com os parâmetros reticulares dos compostos com graus extremos de ordem - parcialmente desordenado e completamente desordenado, retirados do trabalho de Ercit & Černý (1996), ilustrados na figura 2.13.a.

Os efeitos do fenómeno de ordem-desordem no difractograma simulado da columbite $MnTa_2O_6$ está representado na figura 4.2. São evidentes algumas diferenças, nomeadamente, a presença das reflexões de índices 200 e 110 na estrutura ordenada (fig. 4.2), indicadoras de superestrutura segundo a . No entanto, estas reflexões são muito sensíveis à composição, aumentando de intensidade com o incremento da razão $[Ta / (Ta+Nb)]$ (fig. 4.3). Da

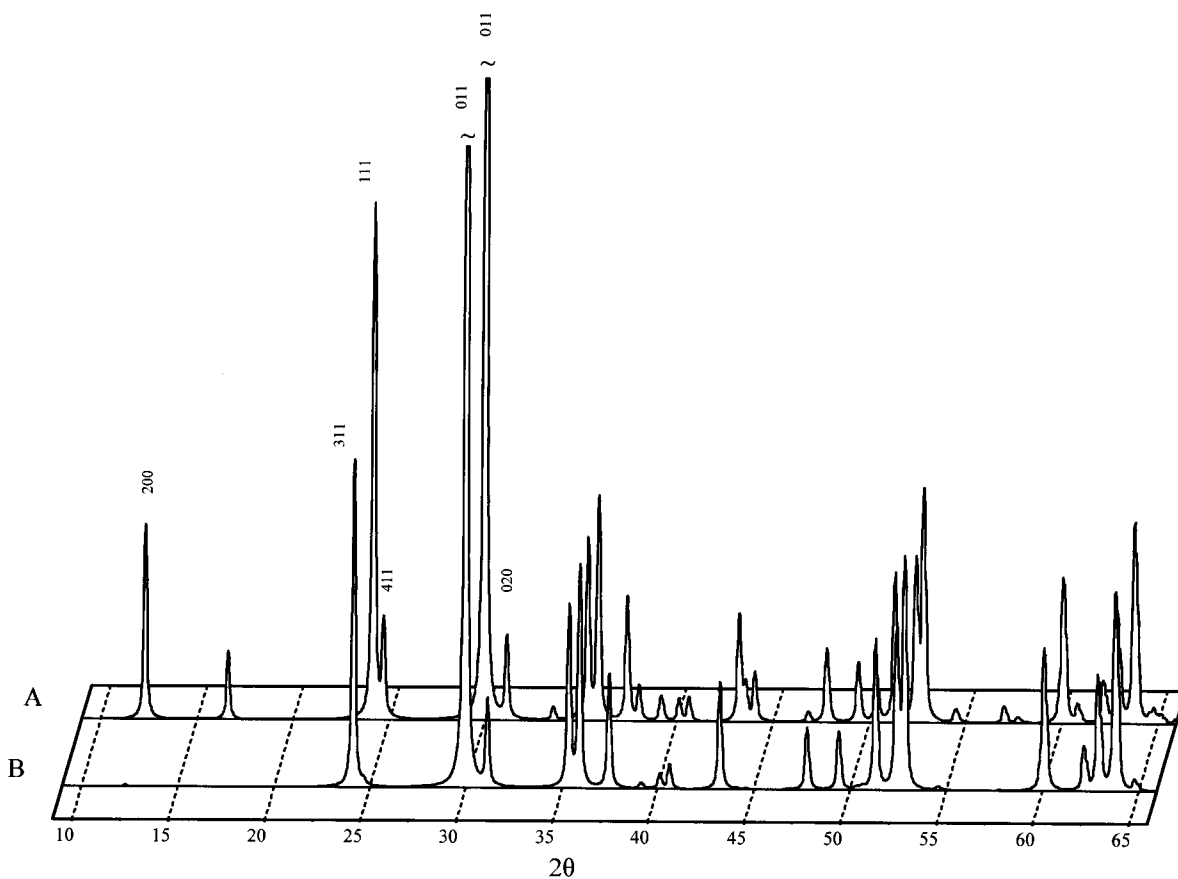


Figura 4.2 Difratogramas simulados com o programa PowderCell v2.3 de columbites com fórmula $MnTa_2O_6$, ordenadas (A) e desordenadas (B). Assinalam-se os índices HKL das reflexões observáveis até $2\theta=33^\circ$.

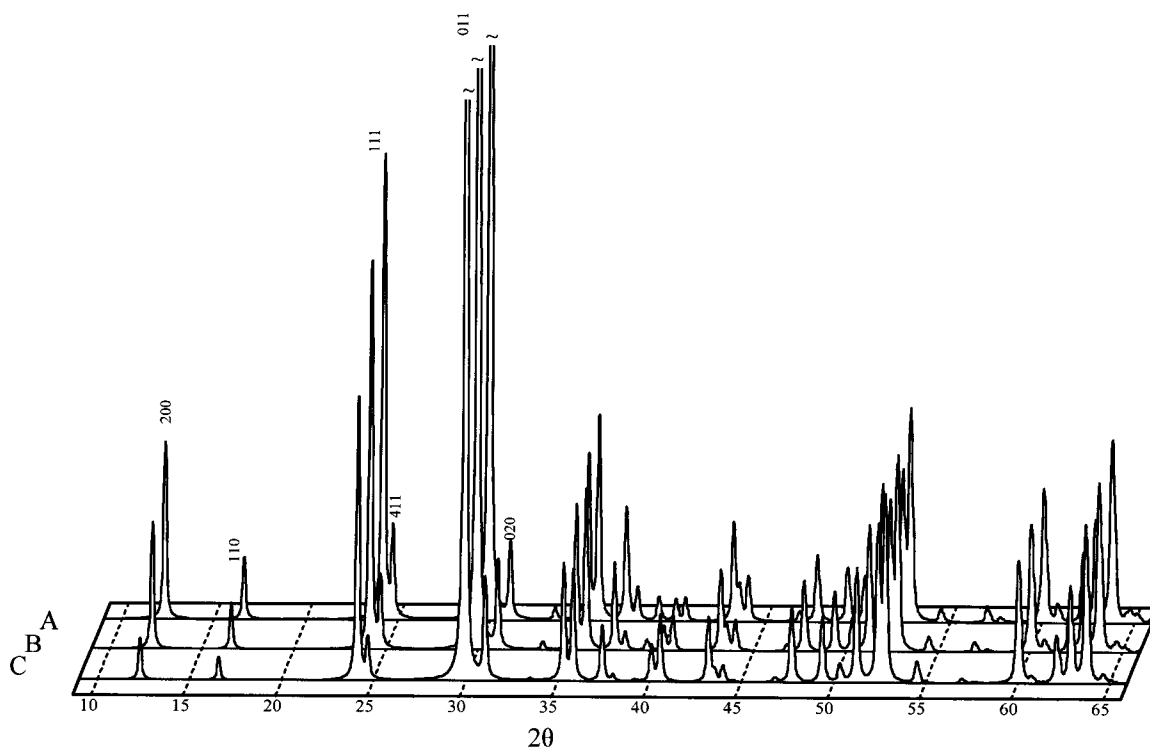


Figura 4.3 Difratogramas simulados com o programa PowderCell v2.3 de columbites ordenadas com fórmulas $MnTa_2O_6$ (A), $Mn(Nb_{0.5}Ta_{0.5})_2O_6$ (B) e $MnNb_2O_6$ (C).

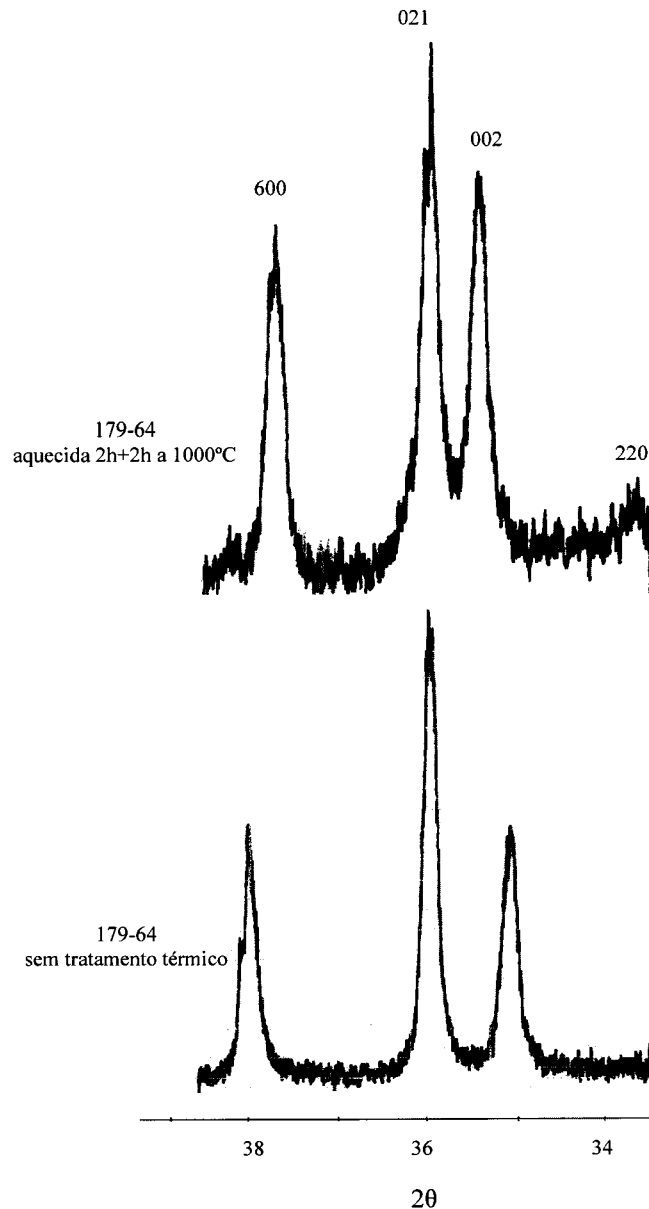


Figura 4.5 Posição relativa das riscas 600, 021 e 002 nas amostras 179/64 sem tratamento térmico e com tratamento térmico. Sublinha-se que, com o tratamento térmico, a primeira se move para 2θ menores (d 's maiores), ao contrário do que acontece com a risca 002, enquanto a 021 permanece quase fixa.

um método de mínimos quadrados não-linear com a possibilidade de analisar o contributo de cada uma das reflexões, por um método de diagnose na regressão, permitindo detectar eventuais erros na leitura ou indexação das reflexões.

Os parâmetros calculados listam-se na tabela 4.2 e na fig. 4.7 apresenta-se a projecção de cada amostra num diagrama a - c . As percentagens de ordem incluídas na última coluna da tabela foram calculadas a partir da equação 3.1 devida a Ercit *et al.* (1995):

$$\% (\text{ordem}) = 1727 - 941,6 (c - 0,2329 a)$$

Ao diagrama *a-c* foram adicionadas setas que indicam a evolução dos parâmetros por efeito do aquecimento. Assinala-se também um campo que mostra a evolução destes parâmetros na diadoquia Fe \leftrightarrow Mn. Estes resultados comprovam o facto já referido quanto ao estado inicial de ordenação verificado para a amostra 33/62.

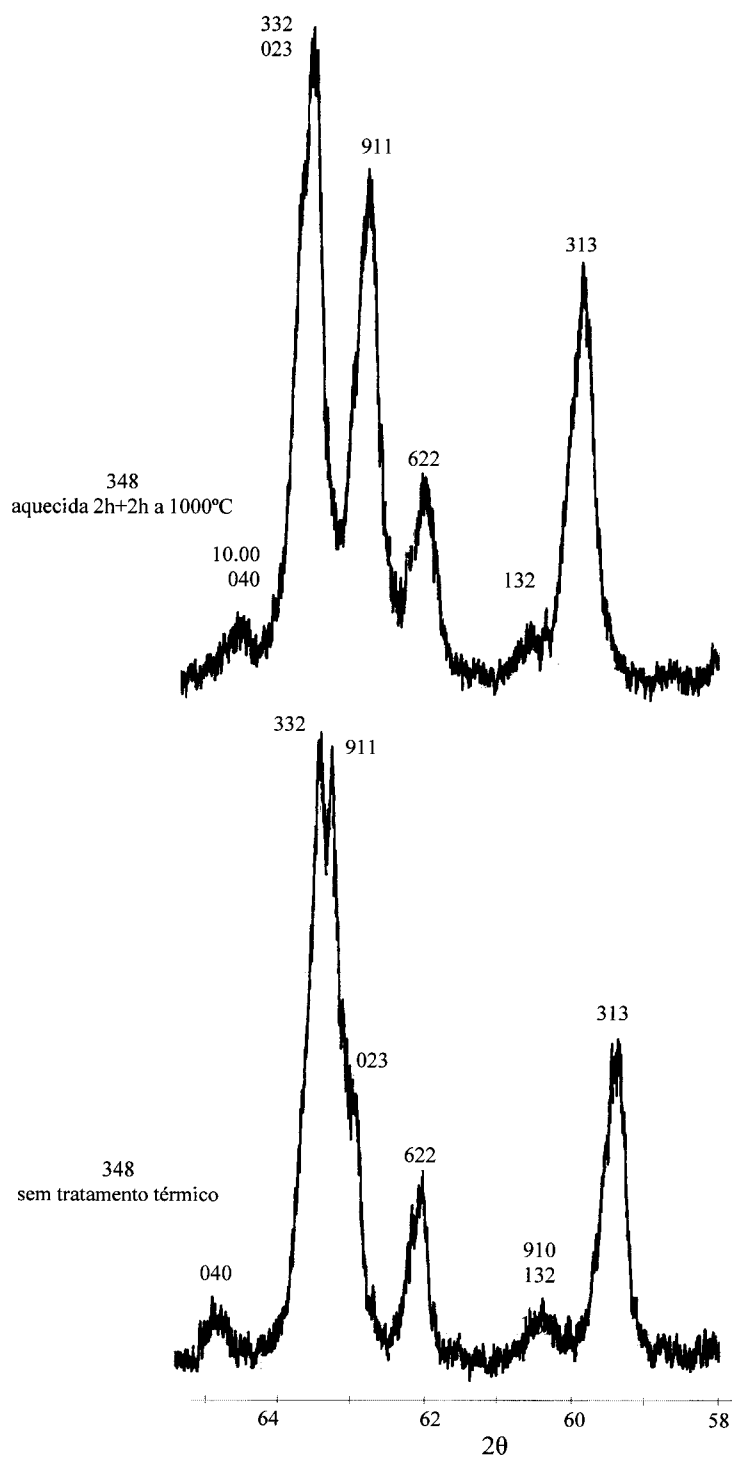
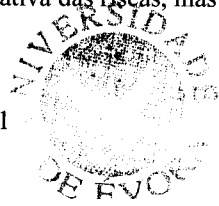


Figura 4.6 Posição relativa das riscas na secção de 58° a 65°, nas amostras 348 sem tratamento térmico e com tratamento térmico. As translações dos parâmetros reticulares provocam modificações importantes na posição relativa das riscas, mas é possível identificar as mais importantes nos dois difractogramas.



simulação resultou a selecção das secções de 2θ 10-15°, 33-39°, 41-45°, 50-54° e 58-65°, como as mais sensíveis a alterações no carácter ordem-desordem destes minerais.

Simulações análogas permitiram seleccionar as regiões angulares 2θ a estudar nos difractogramas para despistar a possível existência de várias fases na amostra, em particular contendo mais que uma das seguintes fases: tapiolite, columbite, wodginite.

O tratamento térmico foi efectuado em atmosfera normal numa mufla que atinge temperaturas de 1600°C. Os fragmentos cristalinos foram colocados em cápsulas (barquinhas) de platina dispostas num cadinho alongado de porcelana e aquecidas a 1000°C durante períodos de 2 horas. Entre dois aquecimentos sucessivos do mesmo provete, retiraram-se alguns grãos para estudo das eventuais modificações estruturais recorrendo a radiogramas.

4.3. Apresentação e discussão de resultados

Após o primeiro período de aquecimento, as estruturas das columbites e da tapiolite acusam já ordenação que posteriormente pouco se modifica. Porém, a oxidação superficial dos grãos é incrementada em cada período de aquecimento.

Uma das amostras de columbite (ref^a 33-62) não respondeu ao tratamento térmico, *i.e.* não se assinalaram quaisquer modificações na intensidade das riscas indicadoras de superestrutura (designadamente, as de índices 200 e 110), nem tão pouco na posição relativa da generalidade das reflexões, o que apontaria para modificações nos parâmetros reticulares.

Pelo contrário, as restantes amostras de columbite estudadas em pormenor (ref^s 179/64, 158/61, 348) mostram-se muito sensíveis ao tratamento térmico. De facto, o aquecimento provoca três efeitos diferenciados:

- alargamento da generalidade das riscas, embora pouco perceptível dado o elevado grau de cristalinidade das amostras;
- incremento da intensidade das riscas de diagnose de superestrutura;
- modificações na posição relativa de algumas reflexões susceptíveis de reflectir a variação diferenciada dos parâmetros reticulares, designadamente *a* e *c*.

A fig. 4.4 ilustra a intensificação da reflexão 200 por efeito da ordenação catiónica induzida por aquecimento.

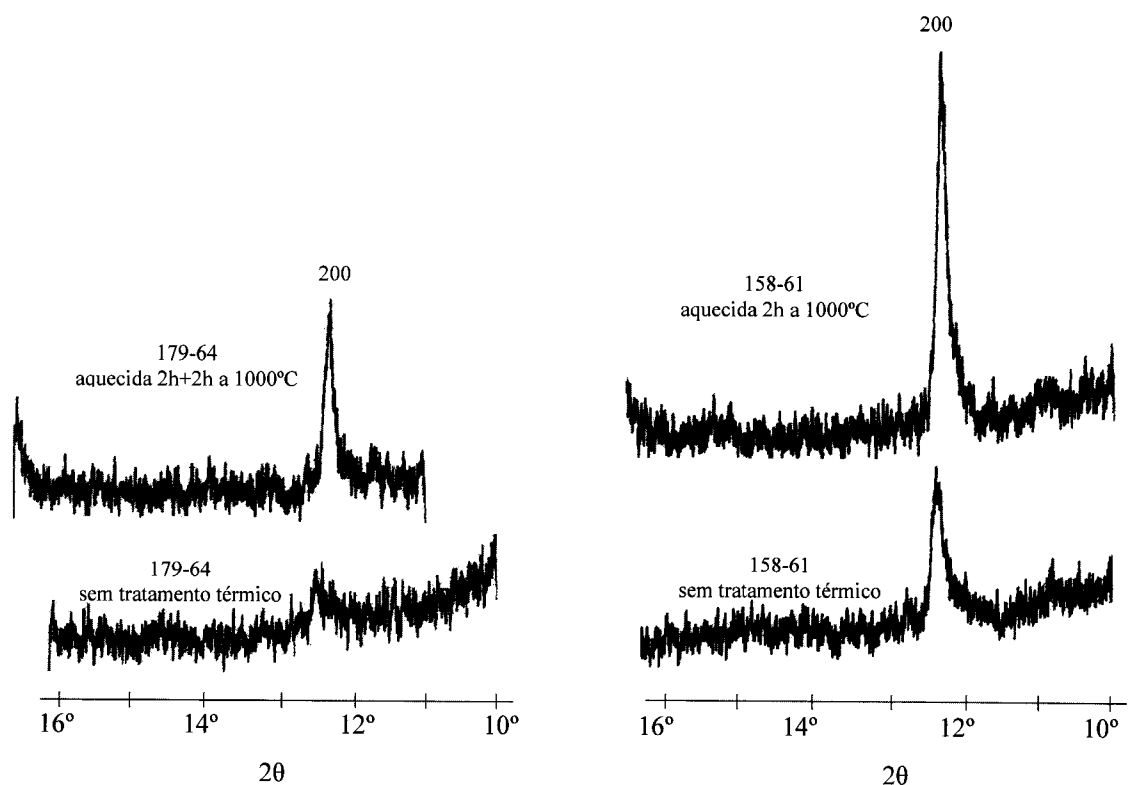


Figura 4.4 Variação de intensidade e posição da reflexão 200 nas amostras 179/64 e 158/61 por efeito da ordenação estrutural (M^{2+} em posições A e M^{5+} em posições B) induzido por aquecimento.

A evolução da posição relativa das reflexões em função do incremento do parâmetro reticular a e decréscimo de c , face à constância de b , é claramente perceptível na fig. 4.5. Esta variação de parâmetros resulta da ordenação dos iões M^{2+} em posições A e dos iões M^{5+} em posições B e é evidente em regiões angulares 2θ onde coexistem reflexões que enfatizam a variação dos parâmetros a e c . (fig. 4.5 e 4.6). Assim, as que dependem essencialmente de a - *i.e.* o índice H é elevado quando comparado com K e L - movem-se para posição angular de 2θ inferior (reflexão 600 na fig. 4.5), as que dependem essencialmente de b mantêm a posição (reflexão 021, fig. 4.5) e as que dependem de c , movem-se para posições 2θ superiores (reflexão 002, fig. 4.5). Para índices mais complexos e/ou reflexões muito próximas, a posição angular de duas riscas pode mesmo inverter-se, como acontece com as reflexões de índices 023 e 911 (fig. 4.6).

Com o intuito de determinar o grau de desordem, os parâmetros reticulares das amostras foram calculados recorrendo ao programa UnitCell (Holland & Redfern, 1997), utilizando um mínimo de 12 reflexões, previamente escolhidas por serem especialmente sensíveis às variações esperadas com a ordenação estrutural. O programa UnitCell combina

Tabela 4.2 Parâmetros reticulares e percentagem de ordem estimada, antes e depois do tratamento térmico

Amostra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)	Ordem (%)
33-62	14,473	5,778	5,100	426,49	99,0
179-64	tal-qual	5,717	5,116	415,47	24,7
aquecida 2+2 horas a 1000°C	14,303	5,737	5,067	415,78	92,1
158-61	tal-qual	5,729	5,093	415,61	55,4
aquecida 2 hora a 1000°C	14,308	5,741	5,064	415,97	96,3
348	tal-qual	5,735	5,155	422,88	9,8
aquecida 2+2 hora a 1000°C	14,437	5,772	5,098	424,82	92,3

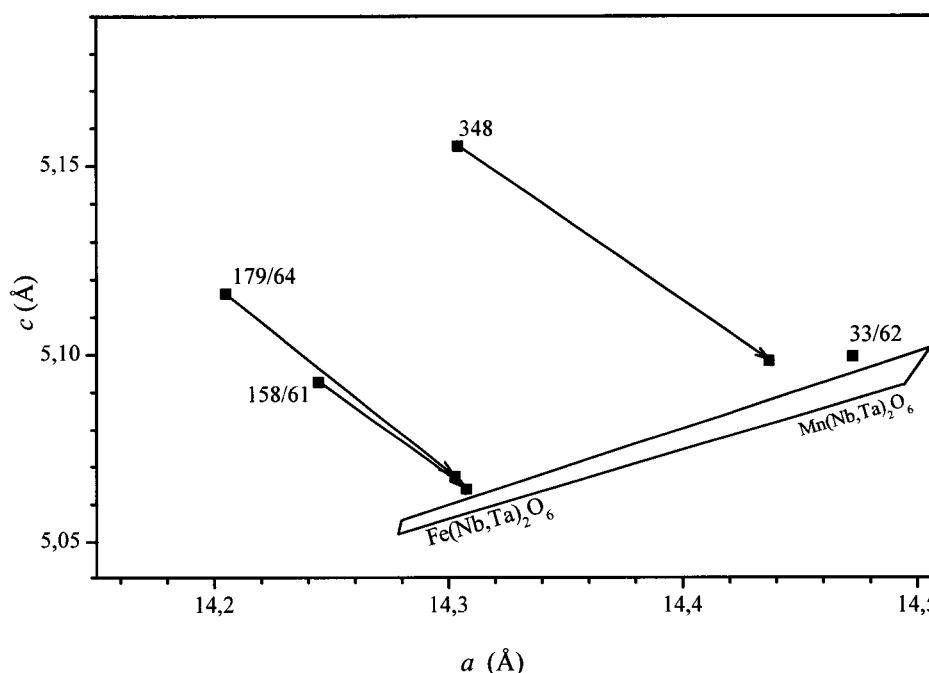


Figura 4.7 Projecção dos parâmetros reticulares a e c das amostras de columbite 179/64, 158/61, 348 e 33-62, calculados com o programa UnitCell, a partir de dados de difracção. As setas indicam a translação dos parâmetros em resultado do tratamento térmico. Indica-se também a evolução em função da diadoquia Fe \leftrightarrow Mn.

qualquer variação estrutural. Nas amostras 179/64, 158/61 e 348 há uma translação nos parâmetros reticulares, maior na última amostra. A amostra 158/61, antes do tratamento térmico, mostra um grau de ordem intermédio bastante superior ao da amostra 179/64, com composição semelhante.

Nas experiências de aquecimento das columbites não foi detectada a formação de qualquer outra fase mas tão-somente a ordenação da estrutura.

O alargamento em 2θ da generalidade das reflexões nas amostras de columbite em que ocorre ordenação estrutural por aquecimento sugere a presença de nanodomínios, cuja composição poderá ser significativamente diferente da generalidade da amostra.

Pelo contrário, o aquecimento da tapiolite (amostra 813) conduz à formação de uma nova fase, a wodginite – já presente na amostra 7673 de “tapiolie”, conforme anteriormente referido.

Procurou-se também apurar a eventual dependência do efeito do aquecimento em função da morfologia dos grãos. Assim, na mesma experiência de aquecimento da amostra 813 a 1000°C durante 2 horas, foram utilizados grãos com hábito tabular e fracturas provavelmente controladas por planos de fraqueza preexistentes, e grãos equidimensionais, com cerca de 0,2 mm de diâmetro e fractura conchoidal.

Nos primeiros, a manifestação de um material em pó à superfície é uma evidência de que a amostra se alterou, provavelmente por oxidação de um ou ambos os metais de transição 3d; a difractometria de raios-X mostrou a presença de wodginite (onde a presença de Fe³⁺ é essencial) e de tapiolite ordenada. Este resultado aponta para a necessidade de comprovar o estado de oxidação daqueles metais por uma metodologia espectroscópica.

Os grãos equidimensionais apresentam-se iridescentes em superfície mas os difractogramas mostram que apenas ocorre uma fase de tapiolite ordenada. Constata-se, pois, que o comportamento da tapiolite ao tratamento térmico é sensível ao hábito e à natureza da fractura dos grãos a tratar termicamente.

A ordenação estrutural evidencia-se pelo aumento de intensidade das riscas indicadoras da presença de superestrutura (p.e., a reflexão 200) e na modificação dos parâmetros reticulares que decrescem em resultado da ordenação induzida pelo tratamento térmico (tab 4.3).

Tabela 4.3 Parâmetros reticulares da amostra de tapiolite 813

Amostra	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	Volume (Å ³)
tal-qual	4,775	9,287	211,75
aquecida 2 horas a 1000°C	4,768	9,237	209,99

Comparada com a generalidade das tapiolites (Wise & Černý, 1996), a tapiolite 813 possui parâmetros reticulares elevados, em concordância com a constituição química que denota a incorporação de manganês.

CAPÍTULO 5

Espectroscopia de absorção de Raios-X a baixas energias das Columbite e da Tapiolite

Tendo em mente que a completa compreensão dos processos geológicos exige a adequada caracterização dos materiais e que da sua investigação se pode obter conhecimento tecnologicamente relevante, este capítulo é consagrado à espectroscopia de absorção de raios-X (X-ray Absorption Spectroscopy - XAS) de columbitas e tapiolitas.

A espectroscopia de raios-X é uma técnica que permite analisar a estrutura electrónica de um composto, sendo possível escolher um intervalo onde se estude apenas o elemento seleccionado. Esta característica é de extrema importância, permitindo individualizar o contributo de cada elemento para a estrutura electrónica do composto, neste caso um sólido cristalino. No entanto, é ainda impossível indexar um qualquer resultado experimental a uma determinada interpretação, num processo causa-efeito. Assim, para a completa compreensão dos espectros é necessário todo um trabalho de simulação e modelização que permita entendê-los enquanto testemunhos da estrutura electrónica de um elemento, inserido numa determinada configuração espacial.

Não existe uma definição clara do que se entende por “baixas energias”, em espectroscopia de raios-X. No presente contexto, refere-se a espectros obtidos nas descontinuidades *L* dos metais de transição da primeira linha (Mn e Fe) e *K* do oxigénio, respectivamente. O último constitui uma base comum a todos óxidos (Figueiredo & Mirao, 2002), independentemente da composição e é especialmente adequado para estabelecer comparações entre os extremos composicionais. Os espectros *L* dos metais de transição permitem descortinar informação sobre o fraccionamento em campo cristalino das orbitais *3d* (de Groot, 1991) e relacioná-lo com cristalquímica dos óxidos.

Assim, pretende-se neste capítulo, recorrendo à espectroscopia de absorção de raios-X, contribuir para o conhecimento dos compostos (Mn, Fe)(Ta, Nb)₂O₆ na sua dimensão energética. Eventuais consequências em termos de cristalquímica e da relação de estabilidade das estruturas rútilo e α -PbO₂ serão igualmente discutidas. Reconhecendo que a capacidade destes compostos nos processos de foto-hidrólise está inequivocamente relacionado com a sua estrutura electrónica (Ye *et al.*, 2003), tentar-se-á recolher informação útil na pesquisa de novos materiais para novas aplicações tecnológicas.

5.1. Espectroscopia de Absorção de Raios-X em Mineralogia e Ciências do Estado Sólido

A espectroscopia de absorção de raios-X (XAS - X-ray Absorption Spectroscopy) mede a absorção de raios-X em função da energia. É possível quantificar a absorção de raios-

X recorrendo ao coeficiente $\mu(E)$ *i.e.* se uma espessura "x" de material (fig. 5.1) for atravessada por raios-X com intensidade " I_0 ", esta será reduzida para:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (\text{eq. 5.1})$$

onde μ é o coeficiente de absorção para uma determinada energia.

Se considerarmos como evolui o coeficiente de absorção de um elemento em função da energia dos fótons incidentes é possível distinguir três regiões (fig. 5.2): (1) o coeficiente de absorção é inversamente proporcional à energia da radiação, evoluindo de forma contínua e demonstrando que, quanto mais energética for a radiação, mais a matéria é transparente; (2) este comportamento é interrompido de forma brusca, por um aumento da absorção (descontinuidade) que apresenta, geralmente, com uma estrutura mais ou menos complexa, (3) acima das descontinuidades de absorção (*i.e.*, a energias ligeiramente mais elevadas) ocorre um conjunto de oscilações que se prolongam durante algumas centenas de eV.

Os comportamentos (2) e (3) são o cerne de um espectro de absorção de raios-X. As descontinuidades de absorção são explicadas pela súbita absorção de fótons quando estes atingem a energia suficiente para expulsar um electrão (fotoelectrão) de orbitais internas para níveis electrónicos não ocupadas ou para o *continuum* (fig. 5.3), se o fotoelectrão tiver suficiente energia cinética. A posição energética das descontinuidades é característica de um determinado elemento e os pormenores são afectados pela sua vizinhança, no sólido (ou moléculas) que o contém. São designadas por L_3 , L_2 (normalmente agrupados em espectros $L_{2,3}$), L_1 e K , por ordem crescente de energia (fig. 5.4), referindo-se à expulsão de electrões $2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$, $2s$ e $1s$.

As oscilações imediatamente acima da descontinuidade de absorção são designadas habitualmente XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) e podem ser definidas pela função $\chi(E)$, como:

$$\chi(E) = [\mu(E) - \mu_0(E)] / \Delta\mu_0 \quad (\text{eq. 5.2})$$

onde $\mu(E)$ é o coeficiente de absorção experimental, $\mu_0(E)$ é a contribuição atómica para o coeficiente de absorção e $\Delta\mu_0$ é um factor de normalização pela altura da descontinuidade de absorção (fig. 5.5). Se correctamente interpretado, esta parte do espectro pode carrear informações sobre a vizinhança do átomo. Os primeiros 50 eV, imediatamente acima da descontinuidade de absorção apresentando oscilações significativas, são conhecidas como espectro XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) ou NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure). Resultam de um processo de dispersão múltipla ("Multiple

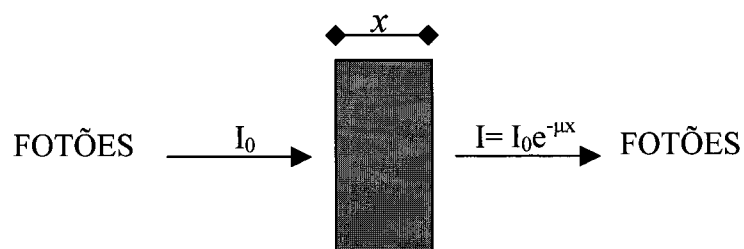


Figura 5.1. Esquema geral ilustrativo da absorção fotônica, auxiliando a compreensão do conceito de $\mu(E)$. O esquema apresentado refere-se a uma geometria de transmissão.

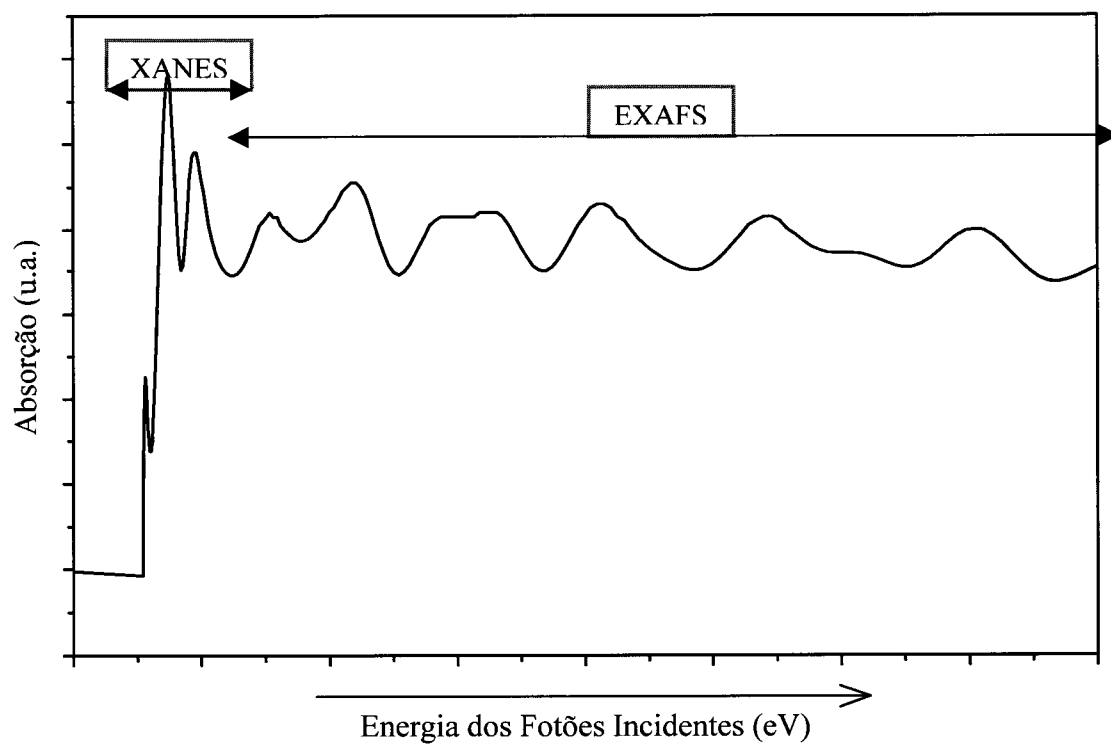


Figura 5.2. Evolução da absorção de fótons, expressa em unidades arbitrárias (u.a.), em função da energia dos fótons incidentes, expressa em eV.

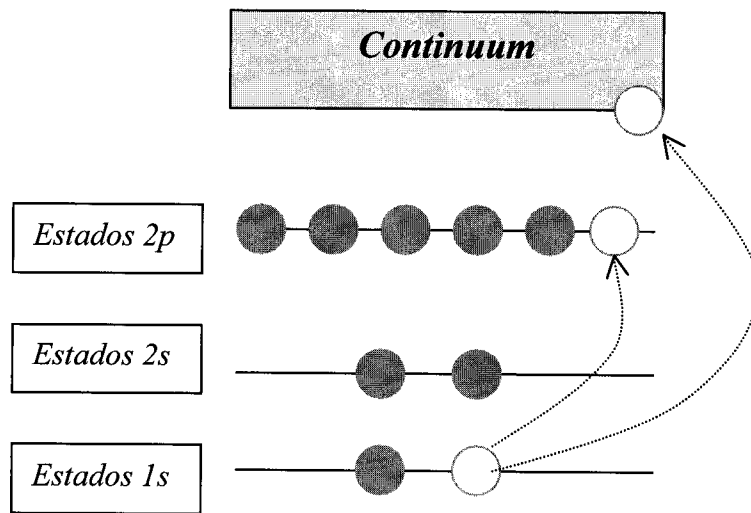


Figura 5.3 Esquema ilustrativo de um processo transição eletrônica de estados 1s para estados 2p ou *continuum*.

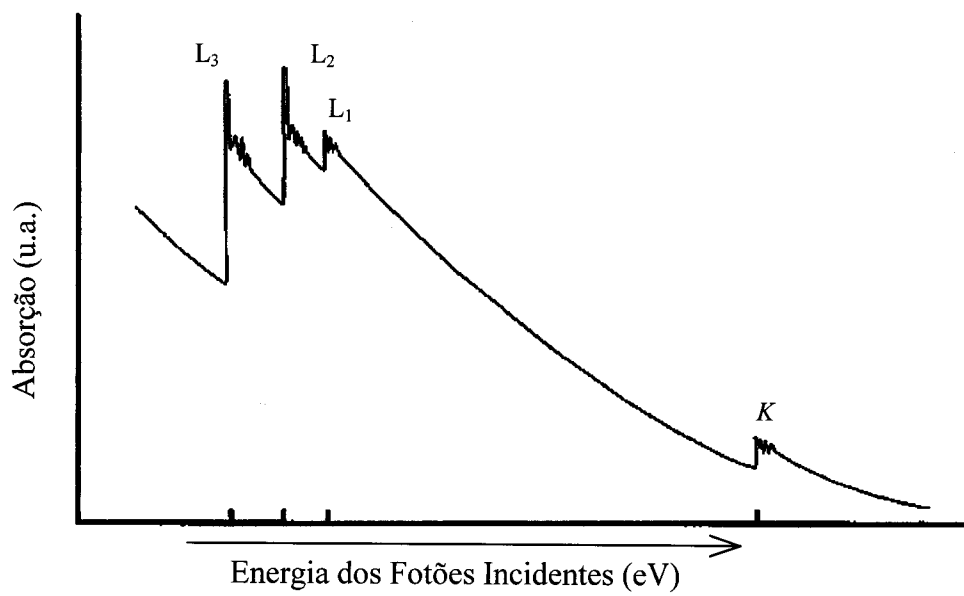


Figura 5.4. Disposição geral das descontinuidades de absorção em função da energia. (adaptado de Rehr & Albers, 2000).

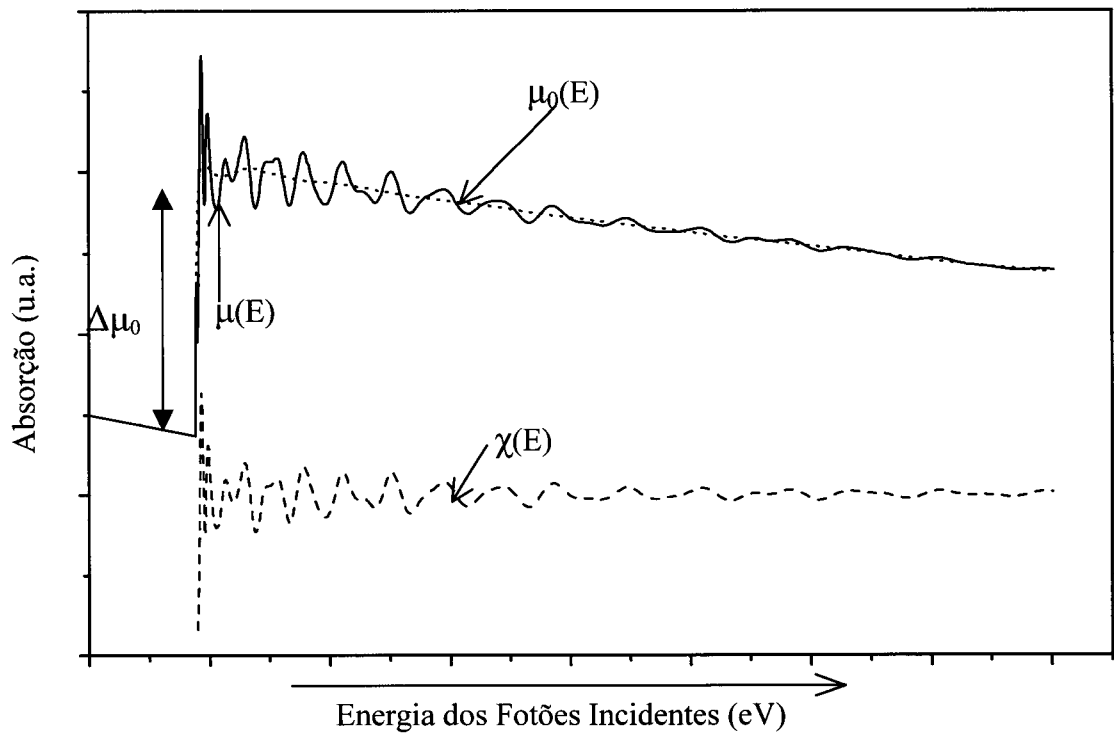


Figura 5.5 Relação geométrica entre as funções da equação 5.2 [$\mu(E)$ a cheio, $\mu_0(E)$ a pontilhado, $\chi(E)$ a tracejado e $\Delta\mu_0$].

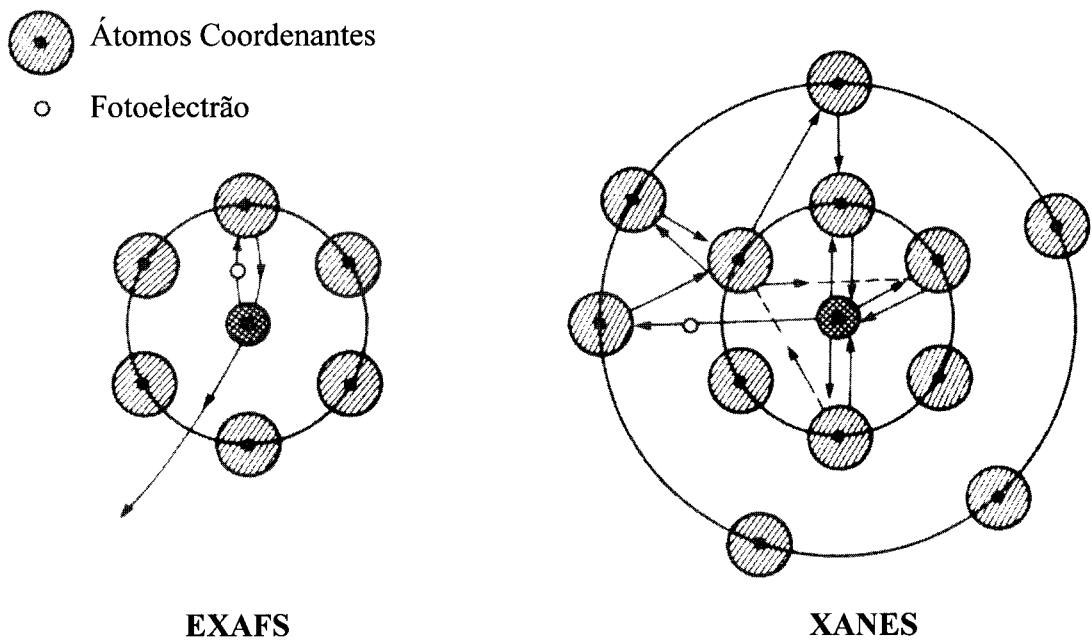


Figura 5.6 Ilustração dos processos de difusão simples (*single scattering*) na primeira esfera de coordenação (EXAFS), e de difusão múltipla (*multiple scattering*) em sucessivas esferas de coordenação (XANES) (adaptado de Calas *et al.*, 1987).

Scattering" (MS) dos fotoelectrões (Ravel, 1997), sem muita energia cinética, nas sucessivas camadas de coordenação (fig. 5.6).

Frequentemente, os espectros XANES iniciam-se por picos perceptíveis antes da descontinuidade de absorção, genericamente conhecidos como “pré-picos” (fig. 5.7) e interpretáveis como transições electrónicas de níveis internos para estados não ocupados. Estas transições são condicionadas pela Regra de Dipolo (*Dipole Rule*), implicando que só são possíveis quando:

$$\Delta l = \pm 1$$

i.e. no espectro K de um metal de transição da primeira série ($3d^{0-10}$) o electrão $1s$ será excitado apenas para estados p . A intensidade do pico é proporcional à probabilidade da transição que, por sua vez, depende do número de estados finais não ocupados.

No entanto, se a simetria da posição o permitir, estados d do metal podem estar hibridizados com estados p do ligando. Assim, se excitarmos um electrão $1s$ de um metal, a transição electrónica será efectuada para estados p do metal e para estados híbridos $d_{(\text{metal})}-p_{(\text{ligando})}$. Esta transição — que viola parcialmente a *Dipole Rule* — é possível se ocorrer uma forte componente de covalência nas ligações em que está envolvido o átomo excitado. Esta circunstância manifestar-se-á na região XANES do espectro de absorção de raios-X.

Nos espectros $L_{2,3}$, os electrões em estados p serão excitados para estados d ou s , mas o contributo de transições para estados finais s é negligenciável (Nesvizhskii, 2001). Assim estes espectros são sensíveis à estrutura electrónica das suas orbitais, nos metais de transição, d as quais estão condicionadas pela ligação química e pela geometria da ligação, sendo especialmente interessantes no estudo de fraccionamento energético em campo cristalino (fig. 5.8).

Na generalidade, os espectros XANES são particularmente sensíveis à geometria da vizinhança do átomo e às interacções (ligações) deste com os coordenantes, permitindo analisar a distribuição de um determinado elemento por diversas posições possíveis (Giuli *et al.*, 2000) e estudar a respectiva especiação de estados de oxidação (fig. 5.9) ou grau de “covalência” das ligações (de Groot, 1989).

A região do espectro 50 eV acima da descontinuidade de absorção é normalmente conhecida como EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). As ténues oscilações observadas são explicadas pela retrodispersão de fotoelectrões, com elevada energia, num processo de difusão simples (*single scattering*) (fig. 5.6). Assim, as oscilações EXAFS são produzidas por fenómenos de interferência entre ondas difundidas. É possível tratar os espectros EXAFS

Descontinuidade de Absorção (Edge)

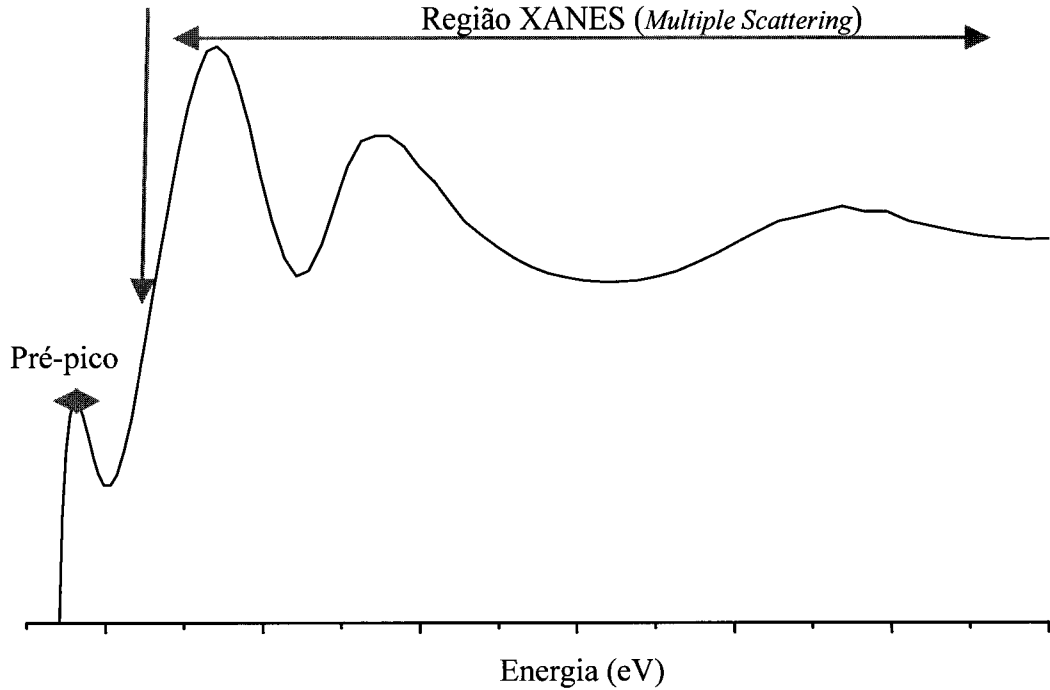


Figura 5.7 Pormenor de um espectro ideal XANES, ilustrando as diversas regiões de “XANES”: zona pós-pico onde prevalecem os fenómenos de difusão múltipla e vizinhança da descontinuidade, incluído o pré-pico.

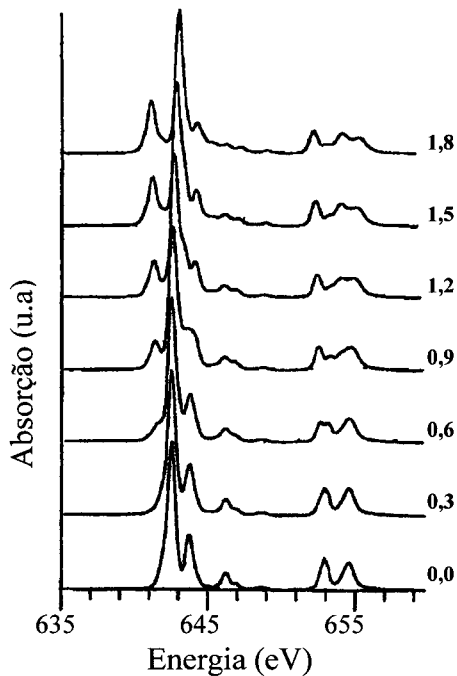


Figura 5.8 Espectros $L_{2,3}$ de Mn^{2+} em coordenação octaédrica, simulando o fracionamento em campo cristalino ($10D_q$) entre 0,0 e 1,8 eV (de Groot *et al.*, 1990)

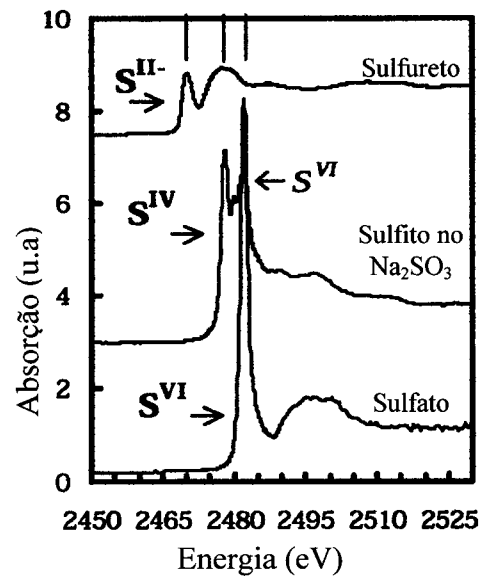


Figura 5.9 Espectro K do enxofre em diferentes estados de oxidação de compostos de referência (Metrich *et al.*, 2002)

de forma a obter informação quantitativa sobre números de coordenação e distâncias entre átomos.

O estudo experimental desenvolvido focaliza-se na região XANES do espectro de absorção de raios-X e incide sobre um grupo de minerais. Paralelamente à investigação nesta área, nos últimos anos, o trabalho incide sobre a discussão de estrutura electrónica de minerais. A produção científica tem-se focalizado neste aspecto, mas com diferentes objectivos e/ou objectos.

É impossível fazer uma resenha completa das publicações relativas XAS, mas sublinham-se alguns trabalhos, e propõe-se desde já o de Brown *et al.* (1988), como referência geral. A sílica, como o óxido mais abundante na crosta terrestre e como fonte de matéria-prima para tecnologias, tem sido um objecto de estudo onde confluem as Geociências e a Ciência dos Materiais; especial ênfase tem sido posta nas diferenças de estrutura electrónica entre o quartzo e a stishovite (Wiech, 1984; Šimůnek *et al.*, 1993; Wu *et al.*, 1996) e a eventuais contributos para a compreensão da estrutura electrónica de diversos silicatos e vidros naturais (Brown *et al.*, 1995). Esta última variante de matéria condensada desordenada beneficia particularmente de estudos por espectroscopia de absorção de raios-X, uma vez que esta técnica é sensível à estrutura local. A estrutura electrónica do Ti em vidros foi estudada por Farges (1997) e Romano *et al.* (2000), enquanto Paris *et al.* (2001) se debruça sobre o enxofre e os seus múltiplos estados de oxidação em vidros naturais.

Uma forma de contribuir para o conhecimento de um elemento é comparar a sua estrutura electrónica em diversos compostos, neste sentido é ainda hoje acentuada a carência de estudos espectroscópicos sobre aniões, nomeadamente o oxigénio. Recentemente, Figueiredo & Mirao (2002) realizaram um estudo comparativo da estrutura electrónica deste elemento em minerais, sublinhando as diferenças observadas em função da simetria da coordenação catiónica da sua posição (natureza e geometria da sua vizinhança, bem como da simetria pontual). Este tipo de estudos é raro, no que concerne a ligandos, mas bastante comum para catiões, nomeadamente titânio (de Groot *et al.*, 1992; Farges *et al.* 1997), ferro (Wu *et al.*, 1997; Galois *et al.* 2001), alumínio (Li *et al.*, 1995; van Bokhoven *et al.*, 1999) e é peculiarmente interessante na análise de polimorfos (Ruus *et al.*, 1997; Wu *et al.*, 1997).

O futuro próximo da espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) passará pelo crescente número de sincrotrões de 3ª geração, produzindo feixes mais intensos, de elevada coerência (Hasnain *et al.*, 2001). Estes equipamentos vão tornar mais acessíveis técnicas, até agora disponíveis em raras instalações, como micro-XAS (Dyar *et al.*, 1998; Bonnin-Mosbah, 2002) ou a espectroscopias de elementos em traço (Reeder, *et al.*, 1999). Irá também permitir

efectuar experiências controlando em tempo real ou sob condições de pressão e temperatura extremas.

A actual acumulação de dados e o conhecimento teórico dos processos fundamentais já é suficiente para desenvolver aplicações esclarecedoras, por exemplo, no estudo de materiais culturais, utilizando minerais como modelos (Figueiredo *et al.*, 2003), na área do ambiente (Pollak *et al.*, 1995; Kendelewicz *et al.*, 1999; Frenkel *et al.*, 2000) e no desenvolvimento de materiais para armazenamento de resíduos nucleares (ver Speciation, Techniques and Facilities for Radioactive Materials at Synchrotron Light Sources, Workshop Proceedings, Grenoble, France, 10-12 September 2000, NUCLEAR ENERGY AGENCY).

5.2. Instrumentação, aquisição e tratamento de dados

As experiências de absorção de raios-X foram realizadas na linha 13.1B do sincrotrão BESSY (Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung m. b. H.), em Berlim, Alemanha. O estudo incidiu sobre amostras tal-qual e tratadas termicamente, de columbites 33/62, 179/64, 158/61 e 348 e de tapiolite (813). Estes exemplares foram previamente estudados por microsonda electrónica e fotónica e por difracção de raios-X, tal como se descreveu nos capítulos 2 e 4.

Para recolher os espectros XAS é indispensável que a energia incidente seja monocromática e que o seu comprimento de onda varie de forma linear num determinado período de tempo. As linhas de sincrotrão são construídas de forma a garantirem estas duas condições essenciais. Apesar de conceptualmente não ser necessária radiação de sincrotrão, apenas estas infra-estruturas garantem a necessária intensidade.

O modo mais comum de obter radiação de sincrotrão monocromatizada para XAS é o sistema de cristais duplos, em que duas faces de monocristas se movem uma relativamente à outra, de forma a obter um feixe monocromático de raios-X paralelo ao feixe inicial (dito “branco” ou policromático), com uma energia definida pela Lei de Bragg:

$$\theta = \text{sen}^{-1}\left(\frac{hc}{2dE}\right) \quad (\text{eq. 5.3})$$

em que θ é o ângulo de Bragg, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, d é a equidistância dos planos do cristal e E é a energia do feixe emergente.

Para baixas energias, os raios-X são monocromatizados recorrendo a redes de difracção (Grating Monochromators), acompanhadas por “espelhos” (superfícies de mosaicos), de modo a manterem o controle do posicionamento do feixe sobre a amostra. Este

tipo de monocromadores, dependendo da sua geometria, são classificados em planos, esféricos e toroidais. A monocromatização é controlada pela equação:

$$m\lambda = d_0(\text{sen}\alpha + \text{sen}\beta) \quad (\text{eq. 5.4})$$

onde m é a ordem de difracção, λ é o comprimento de onda, d_0 é o parâmetro reticular do monocromador e α e β são os ângulos dos raios incidente e difractado com a normal.

Este tipo de monocromador está inserido na montagem instrumental da linha 13.1B (fig. 5.10). A óptica deste equipamento é composta por um espelho M_1 que impõe ao feixe de raios-X uma deflexão de 174° , seguido de um monocromador revestido a ouro, tendo entre 970 e 1030 linhas por milímetro, o que confere ao monocromador a designação inglesa de *varied line-spacing plane grating monochromator* (VLS-PGM). O segundo espelho (M_2) é deformável, impondo ao feixe uma deflexão horizontal e a convergência sobre a amostra. Todo o sistema se encontra em vácuo, com pressão inferior a 5×10^{-10} mbar.

A geometria de transmissão (fig. 5.1) apenas se aplica em amostras que possam ser reduzidas a pó, sem ficarem alteradas e prensadas até uma espessura predeterminada. Este processo foi evitado nas amostras estudadas para minimizar as possibilidades de oxidação, efectuando-se as experiências sobre superfícies de fractura recentes de agregados microcristalinos ou monocristais, utilizando uma geometria alternativa. Nesta montagem experimental ignora-se a intensidade de raios-X que atravessa a amostra sem ser absorvida e detectam-se os electrões e a fluorescência de raios-X emitidos pela amostra, aquando do processo de absorção de raios-X.

Assim, concomitantemente, com o processo de expulsão de electrões de orbitais internas dos átomos, há um processo de relaxação e ocupação do estado vazio por outro electrão proveniente de orbitais mais externas. Este processo conduz à emissão de radiação X de fluorescência. Assim resulta que, ao mesmo tempo em que perdura absorção de raio-X, existe também emissão de fluorescência, parcialmente reabsorvida dando lugar à emissão de electrões externos de valência, chamadas electrões Auger (fig. 5.11).

Geralmente, opta-se por recolher todos os electrões libertados pela amostra quando os átomos de um dado elemento absorvem radiação incidente, num modo de detecção conhecido como "Total Electron Yield" (TEY). Apesar do processo de geração de todos estes electrões não ser completamente conhecido (de Groot, 1994), a maioria dos electrões recolhidos em TEY são Auger, ou secundários, resultantes do processo em cascata iniciado com a emissão Auger.

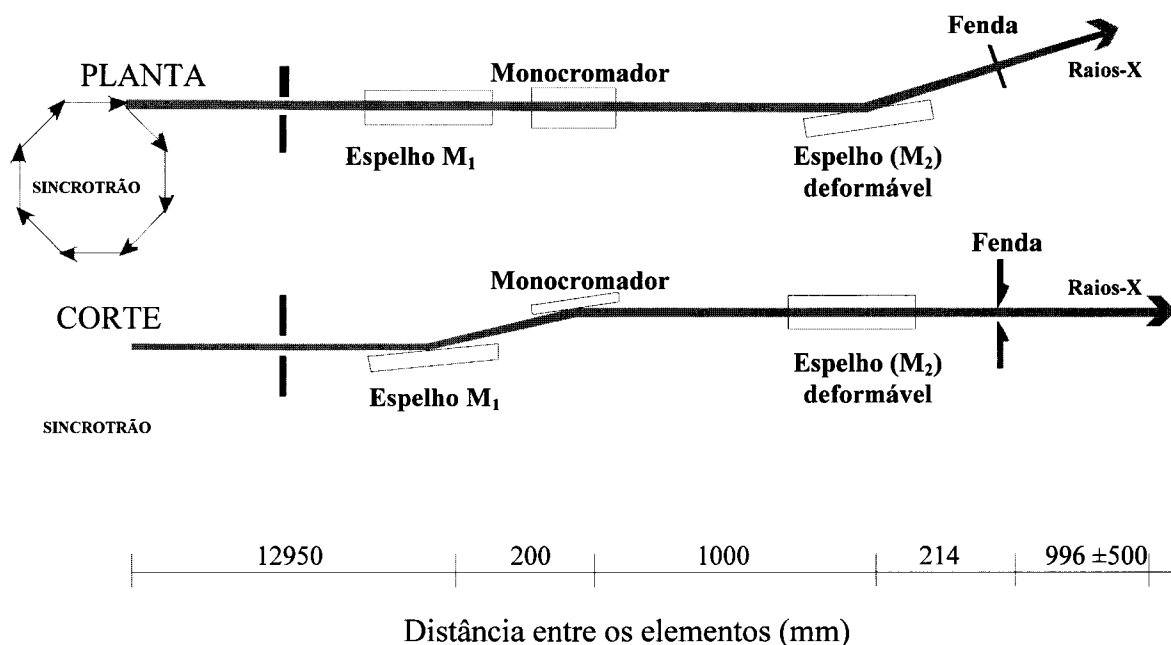


Figura 5.10 Esquema ilustrativo da linha 13.1B VLS-PGM do sincrotrão BESSY, ver texto para pormenores.

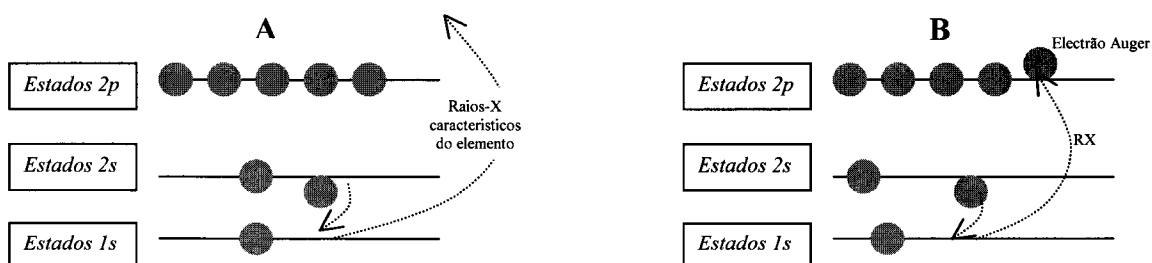


Figura 5.11 Esquema ilustrativo da emissão de fluorescência de raios-X (A) e de electrões Auger (B) aquando da criação de um vazio e consequente absorção de raio-X.

A intensidade da emissão de fluorescência (I_f) é definida por:

$$I_f = \frac{I_0(E)\beta(E)\mu_x(E)}{\mu_x(E) + \mu_b(E) + \mu_t(E_f)} \quad (\text{eq. 5.6})$$

onde β representa diversos factores que afectam a eficiência da medição tais como, a geometria relativa feixe incidente – amostra – detector, o rendimento de fluorescência do elemento e a natureza do detector, $\mu_x(E)$ é a absorção na descontinuidade que pretendemos estudar, $\mu_b(E)$ é a absorção da matriz que enquadra o elemento e $\mu_t(E_f)$ é a absorção total da emissão de fluorescência por parte da amostra. Se

$$\mu_b(E) + \mu_t(E_f) \gg \mu_x(E) \quad (\text{eq. 5.7})$$

então o denominador comporta-se como uma constante e,

$$I_f \propto I_0(E)\beta(E)\mu_k(E) \quad (\text{eq. 5.8})$$

$$\mu_x(E) \propto \left(\frac{I_f}{I_0}\right) \quad (\text{eq. 5.9})$$

Da análise da equação 5.6 ressaltam os principais problemas envolvidos no uso da fluorescência no estudo da absorção de raios-X. Se o elemento em estudo não estiver suficientemente diluído na amostra, não se verificará a eq. 5.7 e os picos mais salientes estarão achatados relativamente aos outros, no que é conhecido como efeito de saturação. Os espectros $L_{2,3}$ dos metais de transição de primeira série e sobretudo, os espectros K do oxigénio, parecem não ser afectados por este problema se existirem elementos pesados no composto (de Groot, 1994).

Se a fluorescência de raios-X (E_f) for fortemente absorvida pela amostra, então o andamento do espectro altera-se; mas se a composição da amostra for conhecida, este efeito designado como auto-absorção (*self-absorption*), pode ser corrigido (Tröger *et al.*, 1992). No caso das amostras estudadas, a correcção de *auto-absorção* foi efectuada recorrendo ao programa XYP, concebido por investigadores de BESSY (Frentrup *et al.*, 1996).

No entanto, os espectros em FY proporcionam informação sobre regiões mais profundas da amostra, enquanto o modo TEY informa apenas sobre camadas mais superficiais, afectadas eventualmente por fenómenos de oxidação.

Os sistemas de recolha de sinal TEY e FY estão implementados na linha 13.1B que tem a geometria geral representada na figura 5.12. A intensidade I_0 é monitorizada pela inserção de uma rede de ouro, com 80% de transmissão. O sinal TEY inerente à incidência de 20% dos fotões no ouro é detectado por um “channeltron” que capta e acelera os electrões recorrendo a uma pequena diferença de potencial.

A amostra é colocada no percurso do feixe de raios-X através de um sistema de posicionamento que permite movimentos verticais e horizontais, bem como rotações, segundo um eixo perpendicular ao feixe (fig. 5.12).

O sinal TEY proveniente da amostra é recolhido por um “channeltron” localizado a próximo da amostra. O sinal FY é contabilizado por um detector de estado sólido de Ge, posicionado a 45° do feixe e no plano do sincrotrão. Como é retráctil, a distância entre a janela do detector e a amostra varia entre 5 mm e 140 mm, sendo optimizada para cada amostra.

Para melhorar a qualidade do sinal relativamente ao *fundo* e minimizar eventuais oscilações das condições do feixe acumularam-se entre 5 e 8 espectros que são somados. Cada espectro é normalizado por I_0 , obtido na grelha de ouro.

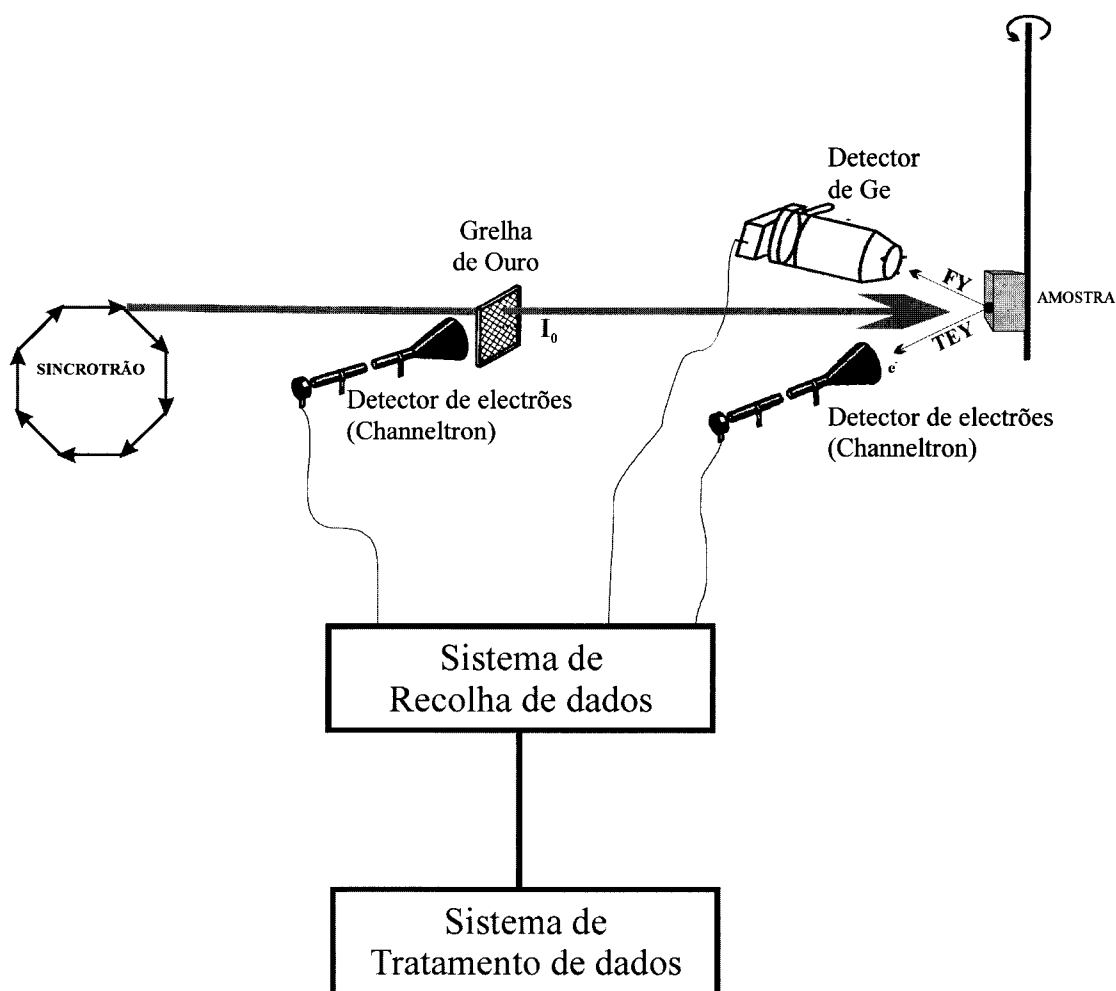


Figura 5.12 Sistema experimental implementado na linha 13.1B. Depois de sair do sistema óptico, I_0 é determinado por emissão de foto-electrões, capturados num *channeltron*. O porta-amostras permite movimentos verticais, colocando a amostra no caminho do feixe e de rotação garantindo as melhores condições geométricas. Os sinais FY e TEY são detectados, respectivamente, num detector de Ge e num channeltron.

5.3. Simulação e modelação dos espectros de absorção de raios-X

Em XAS não é possível indexar directamente um resultado experimental a uma determinada estrutura electrónica. A correcta interpretação passa pela construção de modelos de distribuição de átomos no espaço, calcular a sua estrutura electrónica e os espectros XAS que deveríamos observar. Quando estes espectros teóricos coincidirem, dentro de limites razoáveis, com os experimentais, determinamos a estrutura electrónica dos materiais.

Os espectros XANES são normalmente interpretados recorrendo a um de três corpos de conhecimento teórico: (1) densidades de estados (Density Of States – DOS) acima do Nível de Fermi, no contexto dos métodos *ab-initio* como a teoria dos funcionais de densidade (DFT – Density Functional Theory) ou a teoria das Orbitais Moleculares, (2) Teoria dos Multipletos e (3) Teoria da dispersão múltipla (MS - Multiple Scattering). A teoria das

orbitais moleculares é usada essencialmente na obtenção de DOS de moléculas, e é relativamente pouco útil em sólidos. A obtenção de DOS por DFT, nas suas múltiplas aproximações, tem sido utilizada com sucesso em sólidos cristalinos e amorfos. No entanto, a generalidade das implementações deste método, em programas adequados, mostra dificuldades em calcular as densidades de estados acima do nível de Fermi e as perturbações na estrutura electrónica, quando existe uma lacuna electrónica numa orbital interna (*core hole*). Esta aproximação assume que a excitação dos electrões se faz para estados electrónicos não ocupados (Rehr, 2003; Šipr, 2001).

A aproximação baseada na Teoria dos Multipletos é adequada quando os efeitos multi-electrónicos são importantes, como é no caso dos espectros $L_{2,3}$ dos metais de transição. No entanto, não oferece informação relevante na interpretação de espectros K .

A escolha do método teórico para a interpretação dos espectros experimentais incidiu sobre a teoria de MS (Rehr & Albers, 2000) implementada no programa de cálculo *ab-initio* FEFF, nas versões 8.1 e 8.2. Os cálculos são efectuados tendo por base um aglomerado de átomos (*cluster*) que representa a vizinhança do átomo que se pretende estudar. A estrutura electrónica e os potenciais de dispersão (*scattering*) são calculados no contexto da DFT. Admitindo uma aproximação “Muffin-Tin”, a cada átomo corresponde um potencial esférico, sendo o potencial entre as esferas tomado como constante. Para simular os efeitos da ligação química, é permitido que as esferas se sobreponham.

Na simulação da dispersão múltipla recorre-se à função de Green que descreve a propagação do electrão num sólido e a dispersão pelos átomos vizinhos do átomo excitado. Finalmente, tomando o electrão como uma onda são calculadas as interferências e estimado o contributo para a XAFS. Como baseia os cálculos num aglomerado de átomos, este método permite estudar a importância de sucessivas camadas de átomos coordenantes que se vão adicionado ao aglomerado, sendo adequado para sólidos mas também para superfícies ou moléculas. Permite ainda uma visão integrada dos espectros XANES e EXAFS (Rehr & Ankudinov, 2001), apenas separados pela ordem de dispersão e pelo número de camadas coordenantes no aglomerado; *i.e.* para simular espectros EXAFS, geralmente, basta considerar um agregado com apenas uma camada de coordenação e pouco mais que um trajecto do electrão entre o átomo central e um coordenante e o retrocesso. Para obter convergência dos espectros XANES teóricos e experimentais é necessário, frequentemente, considerar mais de 120 átomos e um número infinito de trajectos.

Este último aspecto faz com que a simulação da dispersão múltipla, enumerando explicitamente cada um dos trajectos, não seja comparável aos espectros XANES experimentais. Assim, é necessário usar a função de Green, com expansão infinita de trajectos

dentro de um aglomerado de átomos, e a determinação do espectro teórico quando o número de trajectos converge para o infinito. Este procedimento matemático é conhecido por “Full Multiple Scattering” (FMS).

O FMS é equivalente, em espaço real, ao método DFT de Korringa-Kohn-Rostoker (Rez, *et al.*, 1991, 1998 e 1999) e portanto, é capaz de fornecer informação sobre a distribuição energética dos estados quânticos discriminados por momentos angulares (l), ou seja $IDOS$. A relação entre XAS (μ) e $IDOS$ (ρ) resulta das equações gerais:

$$\mu(E) = \mu_0(E) [1 + \chi(E)] \quad (\text{eq. 5.10})$$

$$\rho(E) = \rho_0(E) [1 + \chi(E)] \quad (\text{eq. 5.11})$$

onde μ_0 e ρ_0 representam o contributo dos átomos enquanto isolados e $\chi(E)$ representa a estrutura fina (XAFS) devido aos efeitos de MS, na vizinhança do átomo.

Assim, o programa FEFF8.x permite obter na mesma operação os espectros XANES e as densidades de estado acima do nível de Fermi ($IDOS$). Os cálculos decorrem segundo 6 módulos sucessivos (Ankudinov *et al.*, 2002a, Ankudinov *et al.*, 1998), sobre um ficheiro de entrada (fig 5.13) que caracteriza um determinado grupo de átomos (*cluster*):

- I. Módulo POT – Cálculo dos potenciais de dispersão de cada átomo, auto-consistentemente e considerando alguma sobreposição das esferas;
- II. Módulo XSPH – Cálculo de μ_0 , atrasos de onda, devidos à dispersão pelos átomos vizinhos e $IDOS$ (apenas útil num contexto de FMS);
- III. Módulo FMS – Cálculos Full Multiple Scattering (dispersão múltipla de ordem infinita);
- IV. Módulo PATHS – Os possíveis trajectos de um electrão, tomado enquanto onda, são enumerados;
- V. Módulo GENFMT – São calculadas as amplitude de onda difundida, associadas a cada trajecto;
- VI. Módulo FF2CHI – as estruturas finas (XAFS) associadas a cada um dos trajectos são combinadas de forma a obter-se espectros XANES ou EXAFS teóricos.

O projecto FEFF está em constante desenvolvimento e espera-se que evolua brevemente para um sistema de cálculo *ab-initio* onde não seja requerida a aproximação “Muffin-Tin”, o que será importante na simulação XANES quando as ligações químicas contribuem de forma decisiva para o desvio à simetria esférica. Avanços recentes (versão 8.2) permitem computação paralela (Boudin *et al.*, 2001) e a simulação dos espectros de emissão de raios-X (Rehr, 2003).

TITLE Rútulo segundo Abrahams and Bernstein (1971) depois de Waychunas (1991)

EDGE **K** *Descontinuidade de absorção de raios-X a ser calculada.

S02 **1.0** * incremento semi-empírico da largura dos picos

* *pot xsph fms paths genfmt ff2chi*

CONTROL **1 1 1 1 1 1** * Módulos que irão ser executados.

PRINT **1 0 0 0 0 0** * controle dos ficheiros de resultados (output).

EXCHANGE **0** * Definição do tipo de potencial self-energy usado que a perda de energia do electrão
* durante o processo de interacção com os átomos vizinhos.

* *r_scf*

SCF **4.0** * Raio do aglomerado de átomos usado para o cálculo auto-consistente da estrutura
* electrónica e potenciais de dispersão.

* *kmax [delta_k delta_e]*

XANES **4.0** * Limite superior do espectro XANES, calculado por FMS.

* *r_fms l_fms*

FMS **4.28673 0** * Raio do aglomerado de átomos onde será efectuado Full Multiple Scattering,
* *l_fms = 0* para um sólido

* *emin emax eimag*

LDOS **-30 20 0.1** * Energia máxima, mínima e dimensão de passo, para definir um rede
* energética, onde é projectado IDOS

RPATH **0.1** * Distância máxima dos trajectos não considerados no FMS, neste caso como
FMS>RPATH * este último não é considerado

POTENTIALS * Definição dos átomos no cluster

* *ipot Z element l_scm l_fms stoichiometry*

0	8	O	1	1	0.001	* identificação do átomo (ipot), nº atómico, símbolo, e
1	22	Ti	2	2	2	* momento angular usado no cálculo dos potenciais
2	8	O	1	1	4	* (<i>l_scm</i>) e FMS (<i>l_fms</i>) e estequiometria

ATOMS * *this list contains 4 atoms* * Definição do aglomerado de átomos calculado

* *x y z ipot tag distance* * com o programa ATOMS (Ravel, 2001)

0.00000	0.00000	0.00000	0	O	0.00000	* Coordenadas, Identificação do átomo e distancia
-0.89673	0.89673	1.47934	1	Ti	1.94851	
-0.89673	0.89673	-1.47934	1	Ti	1.94851	
1.40010	-1.40010	0.00000	1	Ti	1.98004	

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

Figura 5.13. Exemplo de um ficheiro de *input* para simular FMS do mineral rútilo. O texto a itálico são pequenas explicações sobre o significado dos comandos, que se redige a negrito.

As primeiras versões do FEFF foram essencialmente usadas em espectros EXAFS, mas a introdução de FMS e cálculo auto-consistente dos potenciais de dispersão, veio permitir otimizar a obtenção *ab-initio* de espectros XANES. O contributo para a completa interpretação dos espectros é fundamental, incluindo em estruturas não periódicas como complexos (Frenkel *et al.*, 2000), moléculas (Haack, *et al.*, 2000) e materiais amorfos (Farges, 1997) ou em estruturas extremamente abertas como os zeólitos (van Bokhoven *et al.*, 2001a).

A aproximação “Muffin-Tin” é problemática para átomos leves, como a generalidade dos aniões. No entanto, a simulação IDOS e XANES com o programa FEFF tem-se mostrado muito útil na interpretação das experiências nas discontinuidades K do oxigénio (Moltaji *et al.*, 2000 e Figueiredo & Mirao, 2002), do enxofre (Lavrentyev *et al.*, 2001 e 2002) e do cloro (Lavrentyev *et al.*, 1999).

Como o método MS não considera efeitos multi-electrónicos, é impossível simular o acoplamento spin-órbita e conseqüentemente, o fraccionamento energético dos estados quânticos p . Assim, os espectros $L_{2,3}$ não podem ser simulados enquanto um todo, mas apenas em troços L_2 e L_3 (Auwer *et al.*, 2000; van Bokhoven *et al.*, 2001b; Hallmeier *et al.*, 2002).

5.4. Estudo da descontinuidade de absorção K de oxigénio

5.4.1. Espectros experimentais

As figuras 5.14 a 5.22 reproduzem os espectros XAS de O $1s$ recolhidos a partir das amostras estudadas. Os dados e os resultados pertinentes estão listados na tabela 5.2 A generalidade dos espectros das columbo-tantalites é marcado pela presença de um forte pré-pico (a) – também designado por “white line” -, com o máximo a aproximadamente 530 eV. A amplitude deste pico sugere que resulte da soma de, pelo menos, duas contribuições indistinguíveis. Esta possibilidade evidencia-se pela presença de oscilações nos flancos do pico principal (a_1 e a_2).

O pré-pico a mostra-se deslocado para menores energias na sequência de amostras 33/62, 348, 179/64 e 158/61, aparentemente respondendo ao aumento do conteúdo em ferro (fig. 5.14). Esta observação não é válida para a amostra 158/61 após aquecimento durante dois períodos sucessivos de 2 horas, a 1000°C (fig. 5.20).

O espectro evolui para duas oscilações (b , c), com intensidades relativas variáveis e que terminam numa oscilação de representatividade variável (d).

O aspecto f tem já as características de uma primeira oscilação EXAFS e inicia-se pelo pormenor (*shoulder*) e .

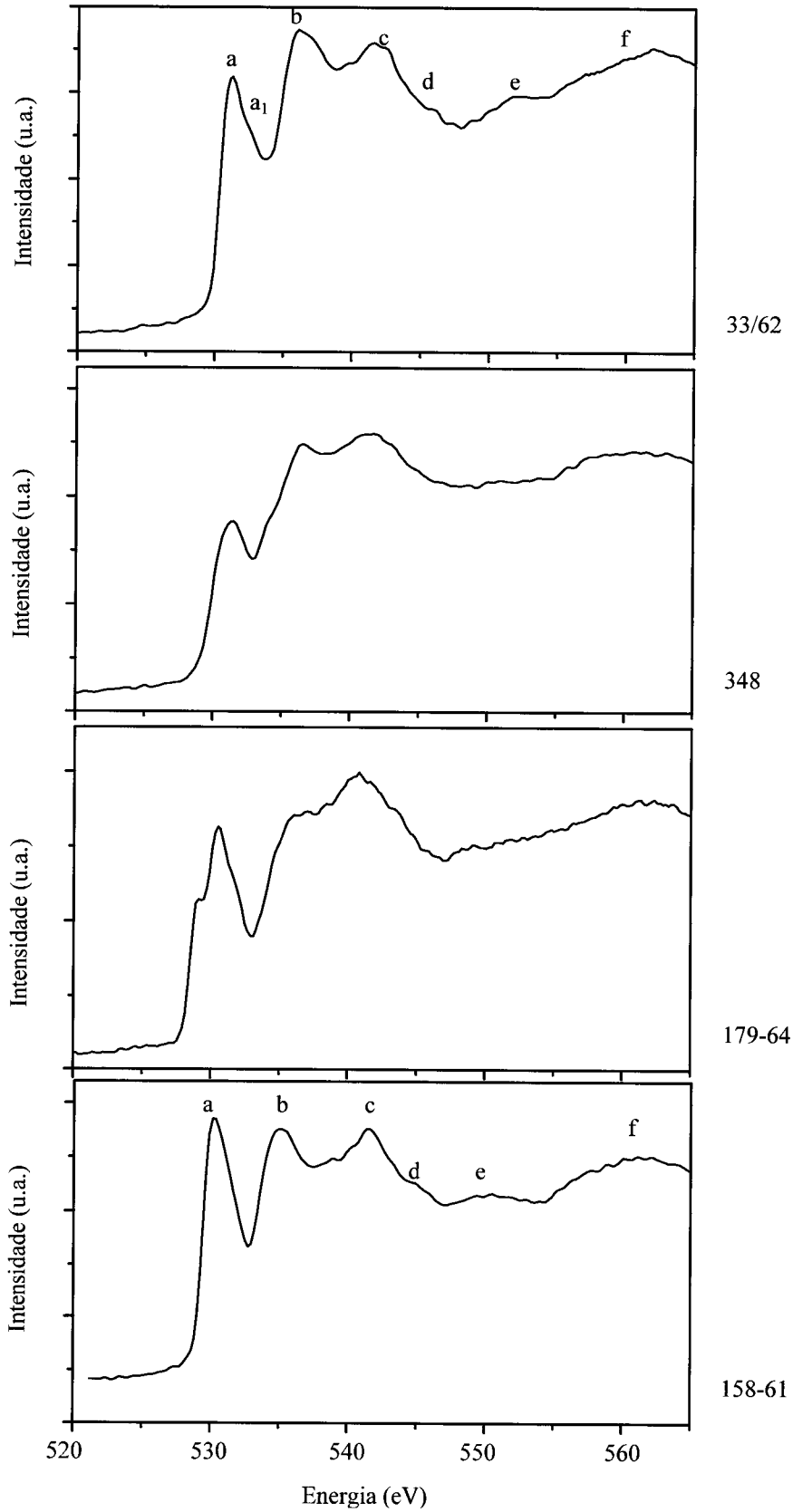


Figura 5.14. Comparação dos espectros XANES da descontinuidade K do oxigênio, das columbitas sem tratamento térmico (Modo de Fluorescência, FY).

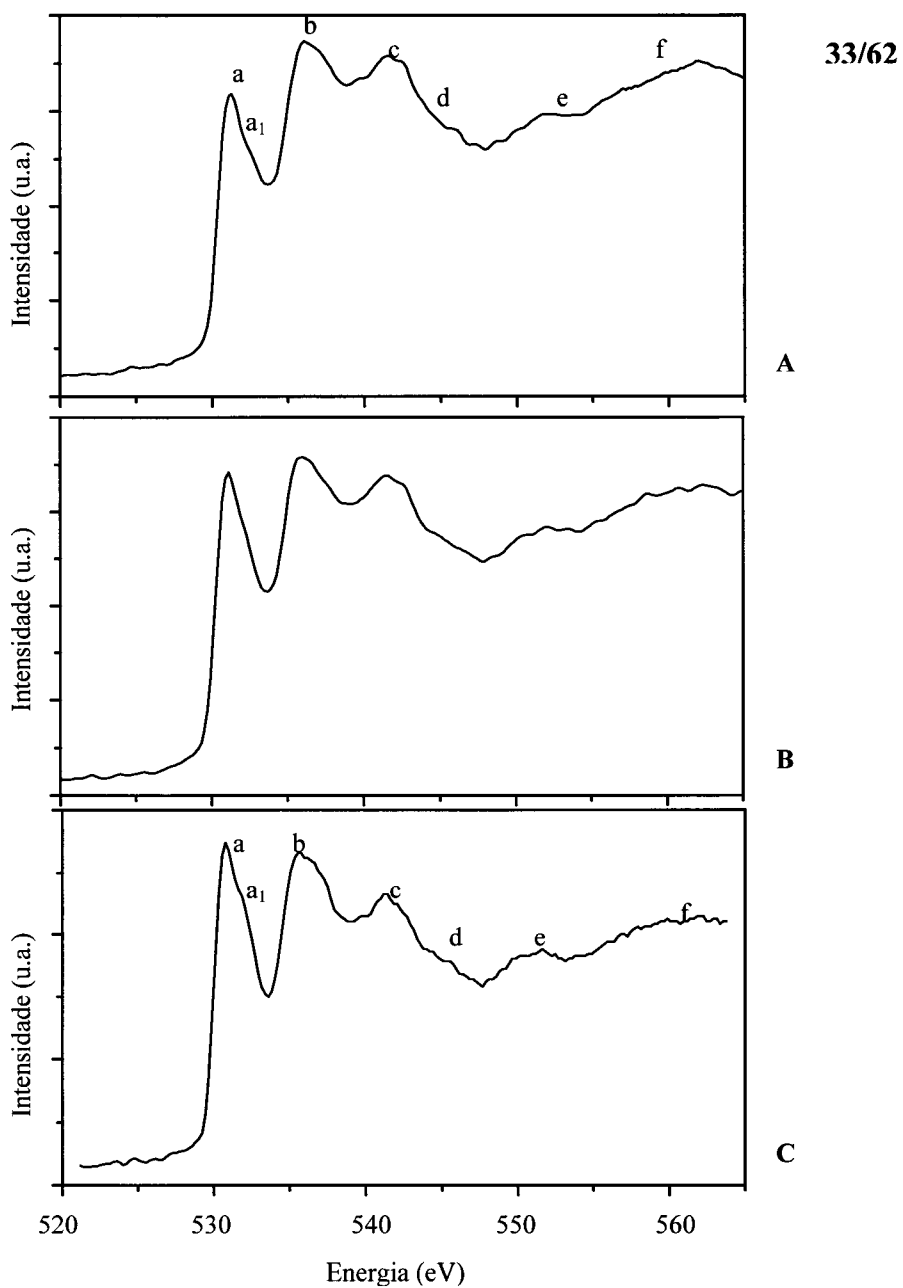


Figura 5.15. Espectros XANES na descontinuidade K do oxigénio (FY), da columbite 33-62 sem tratamento térmico (três fragmentos A, B, C): a posição dos principais aspectos não se altera, somente a intensidade relativa do pico a varia ligeiramente.

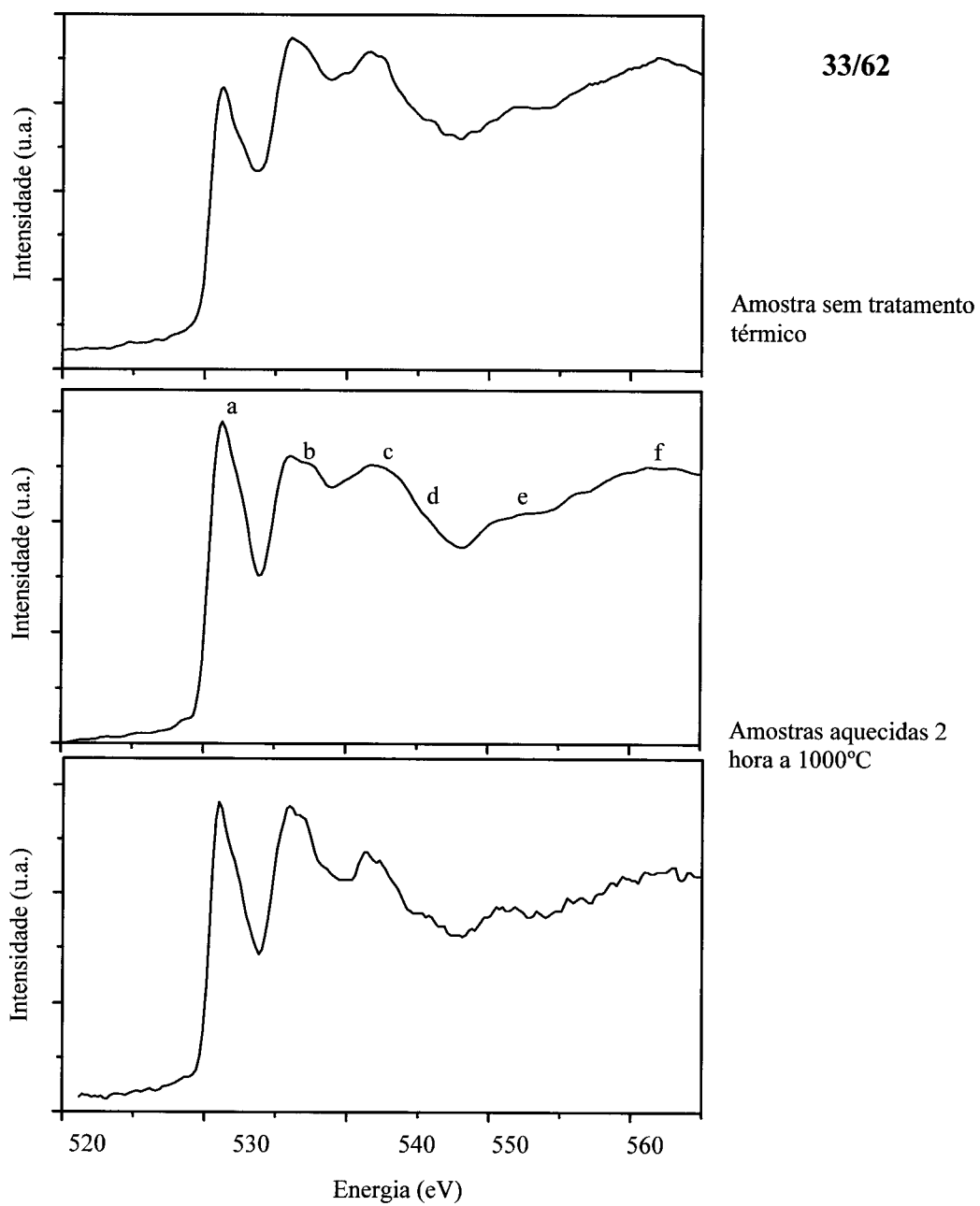


Figura 5.16. Espectros XANES na descontinuidade K do oxigénio (FY), da columbite 33/62 aquecida durante 2 horas a 1000°C.

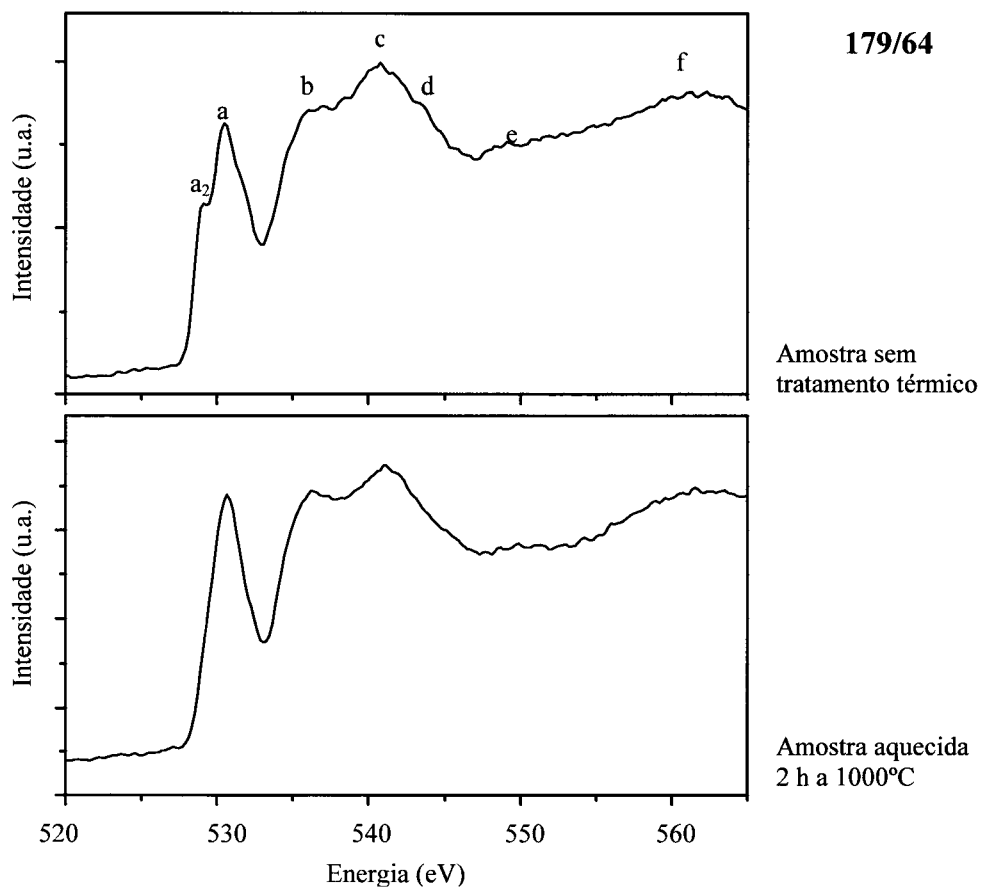


Figura 5.17. Espectros XANES na descontinuidade *K* do oxigénio FY, da columbite 179/64.

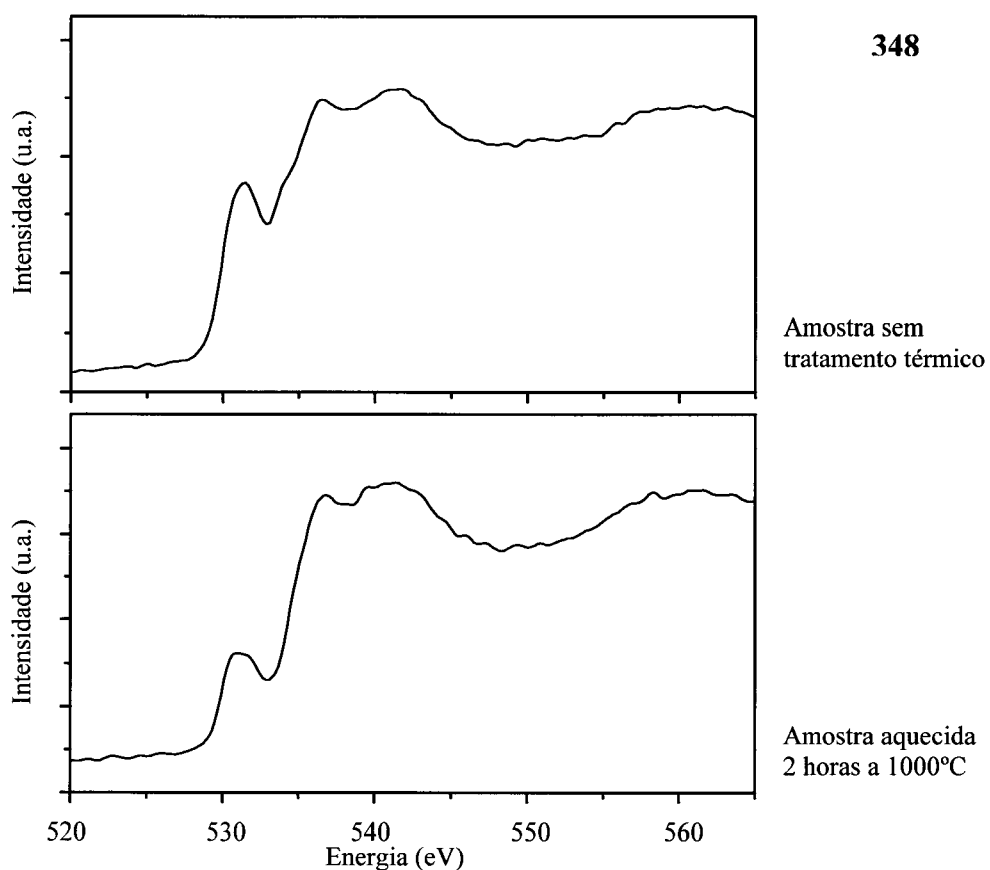


Figura 5.18. Espectros XANES na descontinuidade *K* do oxigénio FY, da columbite 348.

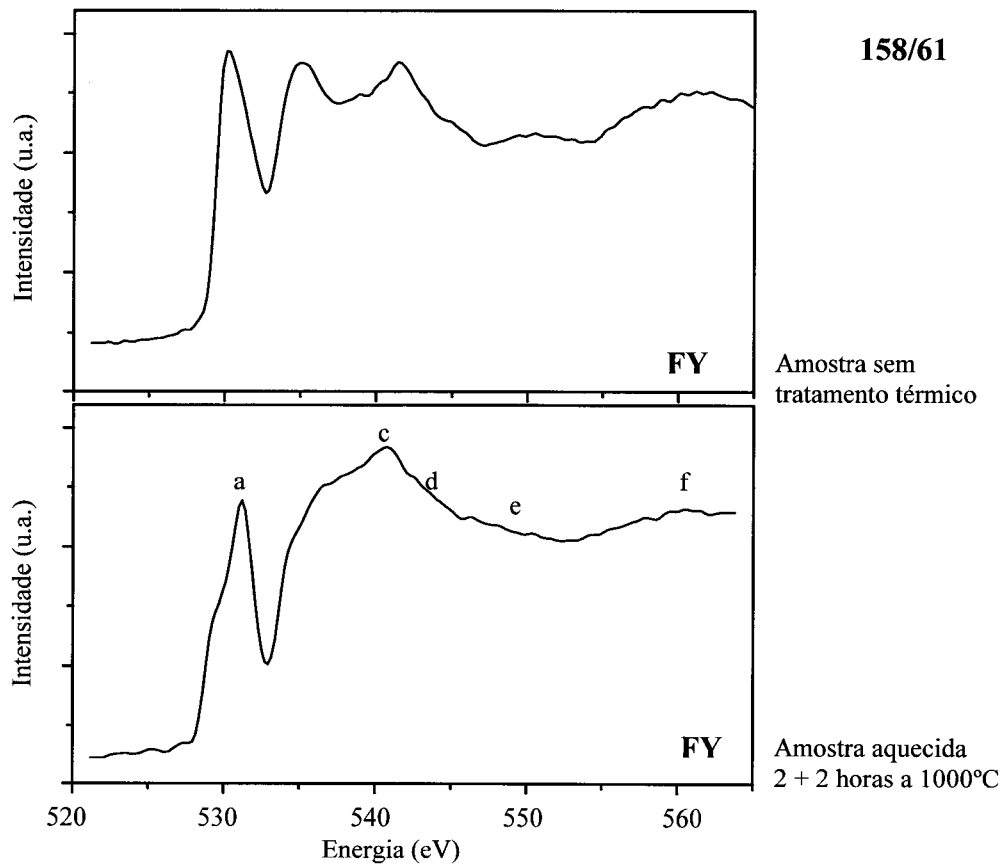


Figura 5.19. Espectros XANES, em modo de fluorescência (FY), na descontinuidade K do O, na columbite 158/61.

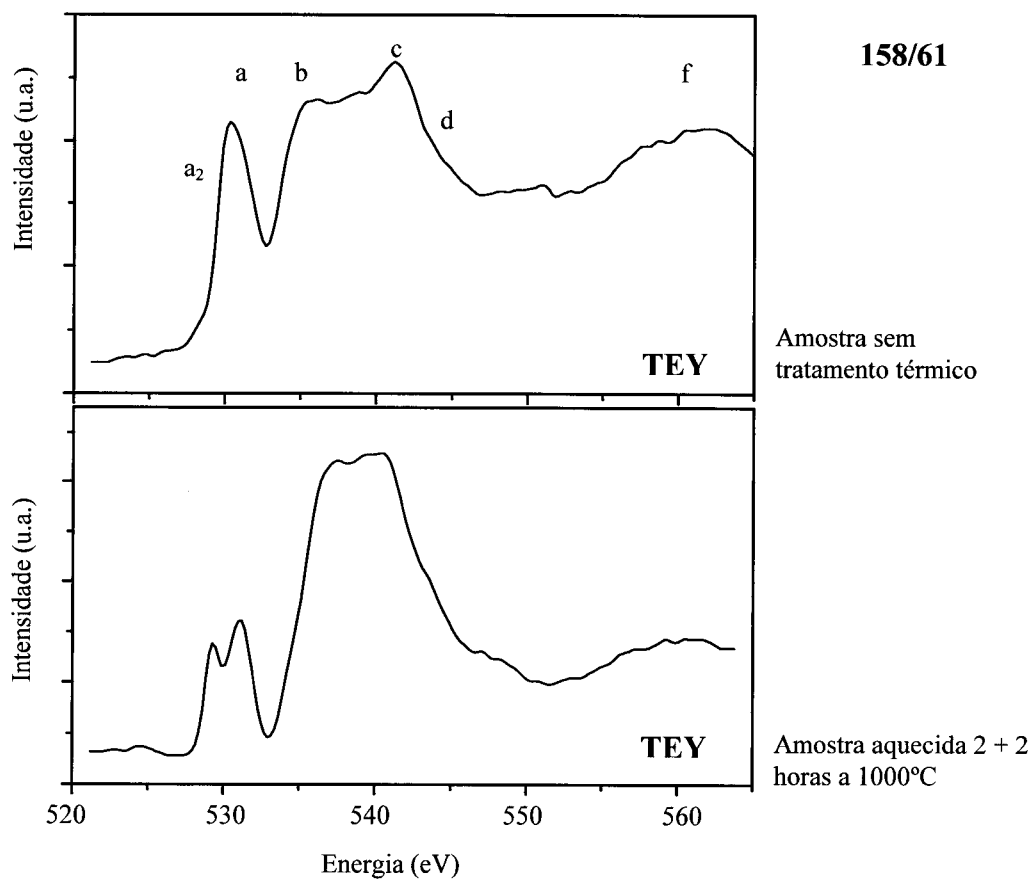


Figura 5.20. Espectros idênticos recolhidos em modo fotoelectrónico (TEY).

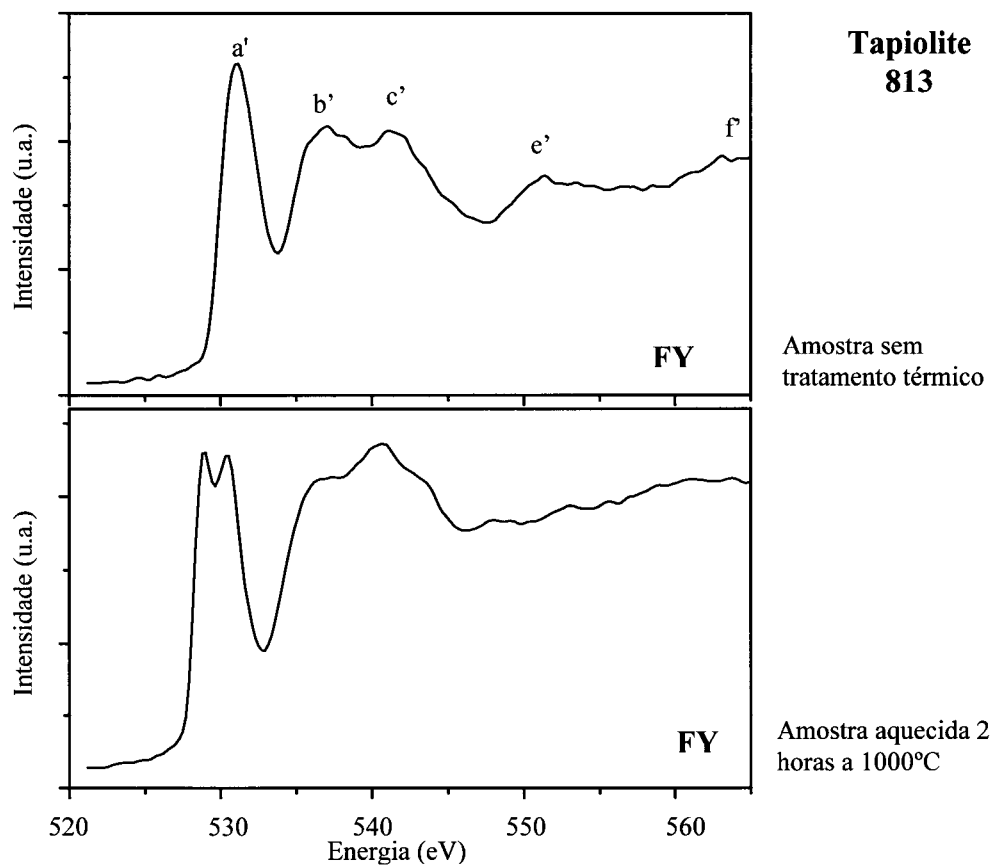


Figura 5.21. Espectros XANES, em modo fluorescência, na descontinuidade K do O, da tapiolite 813, sem tratamento térmico e aquecida a 1000°C durante 2 hora.

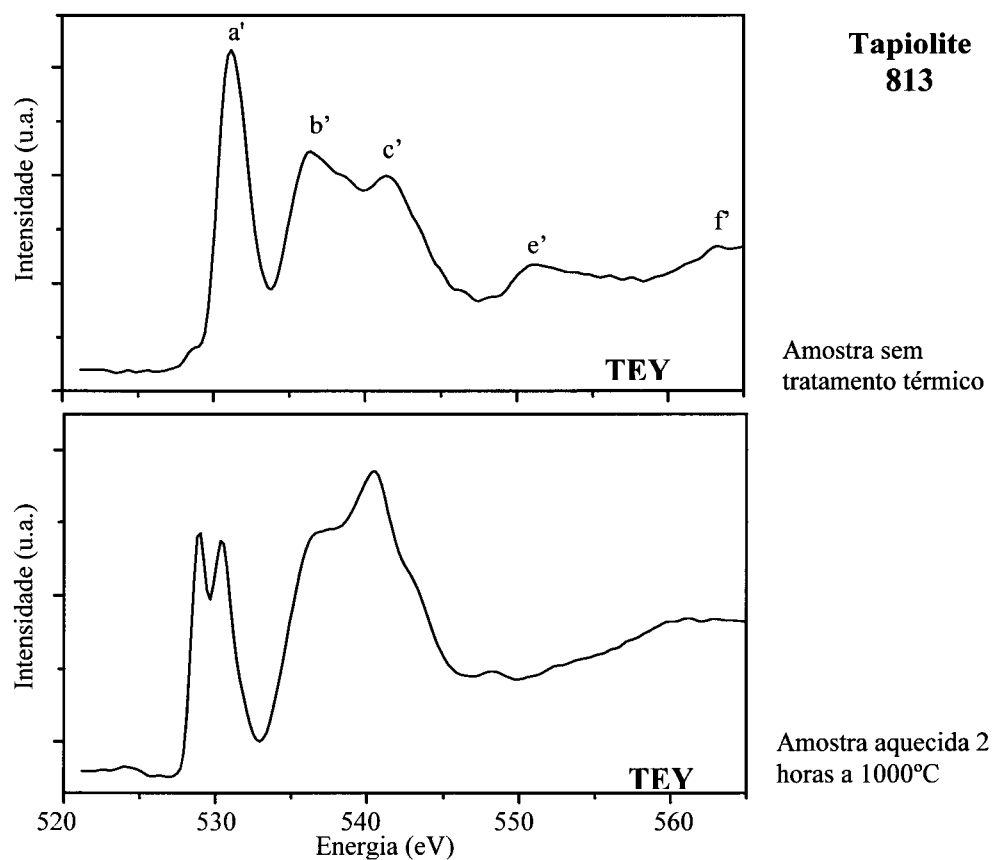


Figura 5.22. Espectros idênticos recolhidos em modo fotoeletrónico (TEY).

Tabela 5.1. Resumo da posição, em energia, dos principais aspectos dos espectros de absorção de raio-X, na descontinuidade *K* do oxigênio da estrutura das columbitas e da tapiolite estudadas.

Amostra	Ano de recolha	Cristal	Tratamento térmico	Modo de aquisição	Posição dos picos (eV)			
					<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>b-a</i>
33/62	2000	A	-	FY	531,2	536	541,5	4,8
	2000	B	-	FY	531,1	536	541,5	4,9
	2001	C	-	FY	530,7	535,7	541,3	5
	2000	D	2 horas a 1000°C	FY	531,3	536	541,8	4,7
	2001	E	2 horas a 1000°C	FY	531	536	541,4	5
348	2000	A	-	FY	531,4	536,5	541,4	5,1
	2000	B	2 horas a 1000°C	FY	531,1	536,8	542,4	5,7
179/64	2000	A	-	FY	530,5	?	540,7	
	2000	B	2 horas a 1000°C	FY	530,7	536,4	541,1	
158/61	2001	A	-	FY	530,2	535	541,5	4,8
				TEY	530,3	535,8	541,2	
	2001	B	2+2 horas a 1000°C	FY	531,2	?	540,7	
				TEY	529,2 531,1			
Amostra	Ano de recolha	Cristal	Tratamento térmico	Modo de aquisição	Posição dos picos (eV)			
					<i>a'</i>	<i>b'</i>	<i>c'</i>	
Tapiolite 813	2001	A	-	FY	531,1	536,9	541,2	5,8
				TEY	531,1	536,5	541,5	5,4
	2001	B	2 horas a 1000°C	FY	528,9 530,4	?	540,8	
				TEY	528,9 530,5	?	540,5	

O tratamento térmico das amostras, por aquecimento a 1000°C durante 2 horas (fig. 5.16 a 5.22), não parece induzir modificações importantes nos espectros da descontinuidade *K* do oxigênio. Porém, se o aquecimento for repetido num período de mais 2 hora, o espectro TEY da amostra 158/61 (fig. 5.20) mostra claramente que o pico *a* se fraccionou em dois. Este comportamento também é visível nos espectros colhidos em modo de fluorescência (fig. 5.19), apesar de menos evidente.

Apesar a intensidade dos picos dependa também da orientação relativa entre o vector de polarização dos raios-X e a orientação da estrutura cristalina, parece haver uma tendência para que o aspecto *b* seja mais intenso na amostra 33/62 (fig. 5.16), na qual a concentração de Ta é maior.

Foi precisamente com esta amostra que se testou a influência da orientação cristalográfica em distintos fragmentos monocristalinos. A figura 5.15 mostra apenas variabilidade reduzida no andamento dos espectros.

Os espectros das amostras de tapiolite (fig. 5.22) são bastante semelhantes aos das columbites, no que concerne aos aspectos de menor energia (*a'* e *b'*). Estes aspectos dependem essencialmente da vizinhança mais próxima ao átomo estudado por absorção de raios-X (Figueiredo & Mirao, 2002). Os aspectos a energia mais alta reflectem a natureza do empacotamento de aniões e serão discutidos após a simulação dos espectros.

Quando aquecida, a tapiolite mostra fraccionação do pico *a* nos espectros TEY, como aconteceu com a columbite 158, mas também nos espectros FY, acompanhada de translação para menores energias. As modificações nos pormenores do espectro a maiores energias (*e'* e *f'*) reflectem possivelmente alterações do empacotamento de aniões do “tipo rútilo”.

5.4.2. Simulação dos espectros

A simulação dos espectros, com o intuito de obter diagramas *IDOS* e espectros XANES teóricos, foi efectuada segundo o procedimento descrito no capítulo 5.3.

Os aglomerados pseudo-esféricos de átomos foram obtidos considerando a descrição cristalográfica de compostos puros FeNb_2O_6 (Weitzel 1976), MnNb_2O_6 (Weitzel 1976), MnTa_2O_6 (Weitzel 1976) e da tapiolite ideal FeTa_2O_6 (Weitzel & Klein, 1974) e recorrendo ao programa ATOMS (Ravel, 2001a, b).

Os cálculos auto-consistentes dos potenciais de dispersão foram executados considerando um *cluster* com mais de 35 átomos e 4 camadas de coordenantes. Nos processos de dispersão múltipla foram considerados aglomerados com um número crescente de átomos, de forma a evidenciar a importância de cada uma das camadas coordenantes do átomo central. Os espectros XANES teóricos foram calculados com a versão pré-compilada FEFF8.20, no aglomerado de átomos máximo consentido pelo programa (87 átomos). As densidades de estados apresentadas foram obtidas em aglomerados com aproximadamente 150 átomos, na versão FEFF8.10.

Em qualquer dos módulos de cálculo consideram-se estados *s*, *p* e *d* no oxigénio, no ferro e no manganês, acrescentando-se os estados *f* no tântalo e nióbio.

Permitiu-se a sobreposição de 15% (o valor recomendado por omissão) dos potenciais “Muffin-Tin” com excepção do tântalo, na estrutura tapiolite, onde se admitiu o contacto, atribuindo o valor 1 no comando FOLP referido a este elemento. Esta opção resulta do conhecimento de que nestas estruturas o metal pentavalente se encontra em poliedros de coordenação excessivamente grandes.

O sinal obtido por espectroscopia de absorção de raios-X permite discriminar um elemento na estrutura cristalina, como se disse. Mas se existirem diversas equiposições para

esse elemento, a cada uma corresponderá uma estrutura electrónica específica e o sinal final será uma combinação linear de cada uma destas contribuições parcelares. Assim, para cada um dos oxigénios cristalográficamente distintos, foi calculado um espectro, e o espectro teórico atribuído ao mineral resultou da soma ponderada de todas as contribuições.

Na figura 5.23 apresentam-se os resultados dos cálculos para os compostos com estrutura de columbite para aglomerados com 87 átomos. Nos extremos FeNb_2O_6 e MnNb_2O_6 a simulação mimetiza razoavelmente espectros experimentais columbites naturais. No entanto, a intensidade dos picos **a** e **b** é excessiva, quando comparada com a intensidade dos aspectos **c**, **d**, **e** e **f**. Este aspecto acentua-se com a substituição de Nb por Ta, especialmente na tapiolite (fig. 5.24). Regista-se que neste mineral, o espectro simulado apresenta picos subsidiários na proximidade de **a**. As oscilações **e** e **f** são muito semelhantes às encontradas no rútilo (Figueiredo & Mirão, 2002).

As figuras 5.25 e 5.26 mostram o contributo de cada um dos oxigénios O_1 e O_2 e O_3 na estrutura do tipo columbite, centrado num agregado de 87 átomos, para o espectro teórico do FeNb_2O_6 e MnNb_2O_6 , respectivamente. Todos os aglomerados contribuem, para o pico **a**, **b**, **e** e **f** dos espectros teóricos. No $\text{FeNb}_2\text{O}_6\text{O}$, pico **b** depende essencialmente do contributo de O_3 (coordenado por três átomos pentavalentes), um pouco de O_2 e de O_1 .

Uma das vantagens da simulação por dispersão múltipla (*Multiple Scattering, MS*) é poder considerar diversos aglomerados esféricos de átomos em redor do átomo absorvedor, permitindo identificar a importância de determinados elementos químicos e de sucessivas camadas de coordenação na materialização do espectro.

Assim, na figura 5.27 apresenta-se um conjunto de espectros teóricos em aglomerados com número crescente de átomos, construídos com base na estrutura cristalina da columbite FeNb_2O_6 . Considerando o mais pequeno aglomerado (fig. 5.27, em baixo), constituído apenas pelos átomos centrais e pelos três metais que os coordenam, é já visível o pico **a**. Se adicionarmos uma camada de doze oxigénios definida pelo empacotamento denso, na região onde se situaram os picos **b** e **c** eleva-se uma oscilação grosseira. Introduzindo uma terceira camada de coordenação, constituída por metais, o andamento do espectro não se altera significativamente; mas com a quarta camada de coordenação, constituída por oxigénios, os picos **b** e **c** individualizam-se. Esta camada de oxigénios é importante porque fecha a coordenação octaédrica dos metais pertencentes ao segundo nível envolvente do átomo absorvedor, *i.e.* no aglomerado, apenas com a introdução desta camada, a coordenação dos metais está estabelecida. As oscilações **d**, **e**, e **f** são perceptíveis quando adicionamos mais uma camada de coordenação de oxigénios apenas, totalizando seis camadas no aglomerado esférico.

A projecção das densidades de estados, separadas por s , p e d , permite relacionar alguns aspectos dos espectros XANES com densidades de estados separadas por $\Delta l = \pm 1$ dos estados iniciais. Na figura 5.28, apresentam-se os resultados dos cálculos de *IDOS* efectuados para a columbite FeNb_2O_6 e propõe-se uma relação com os espectros XANES.

Salienta-se a coincidência em energia dos estados p do oxigénio com estados d dos metais; estes últimos estados estão energeticamente separados, por um *gap* maior no nióbio ($4d$) e menor no ferro ($3d$).

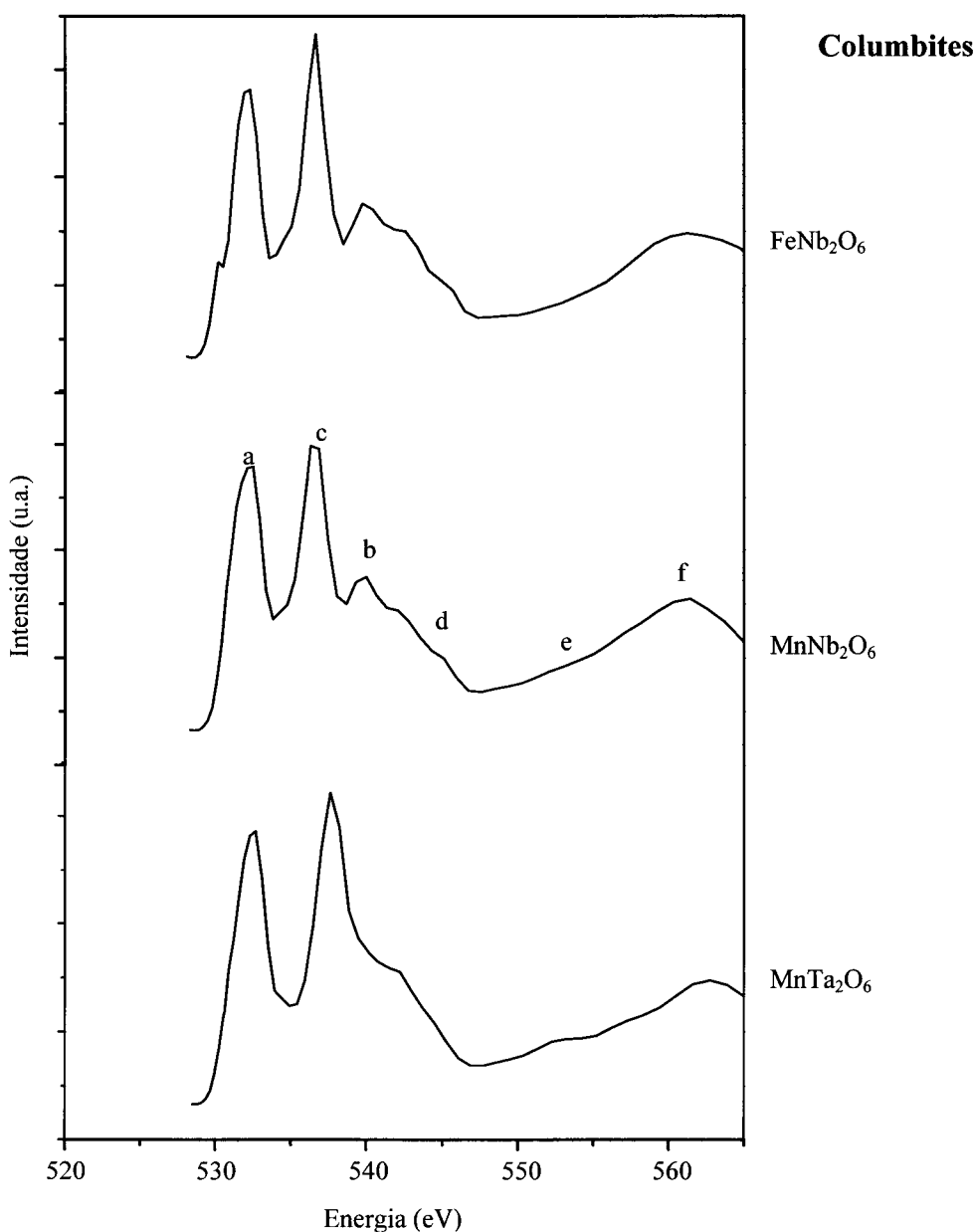
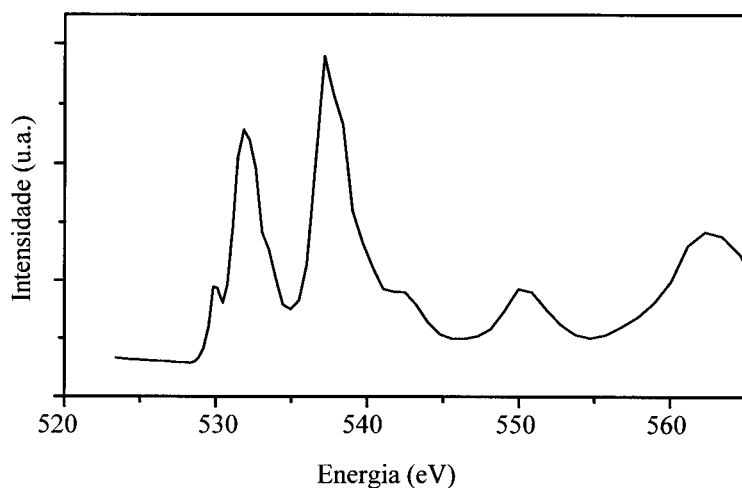
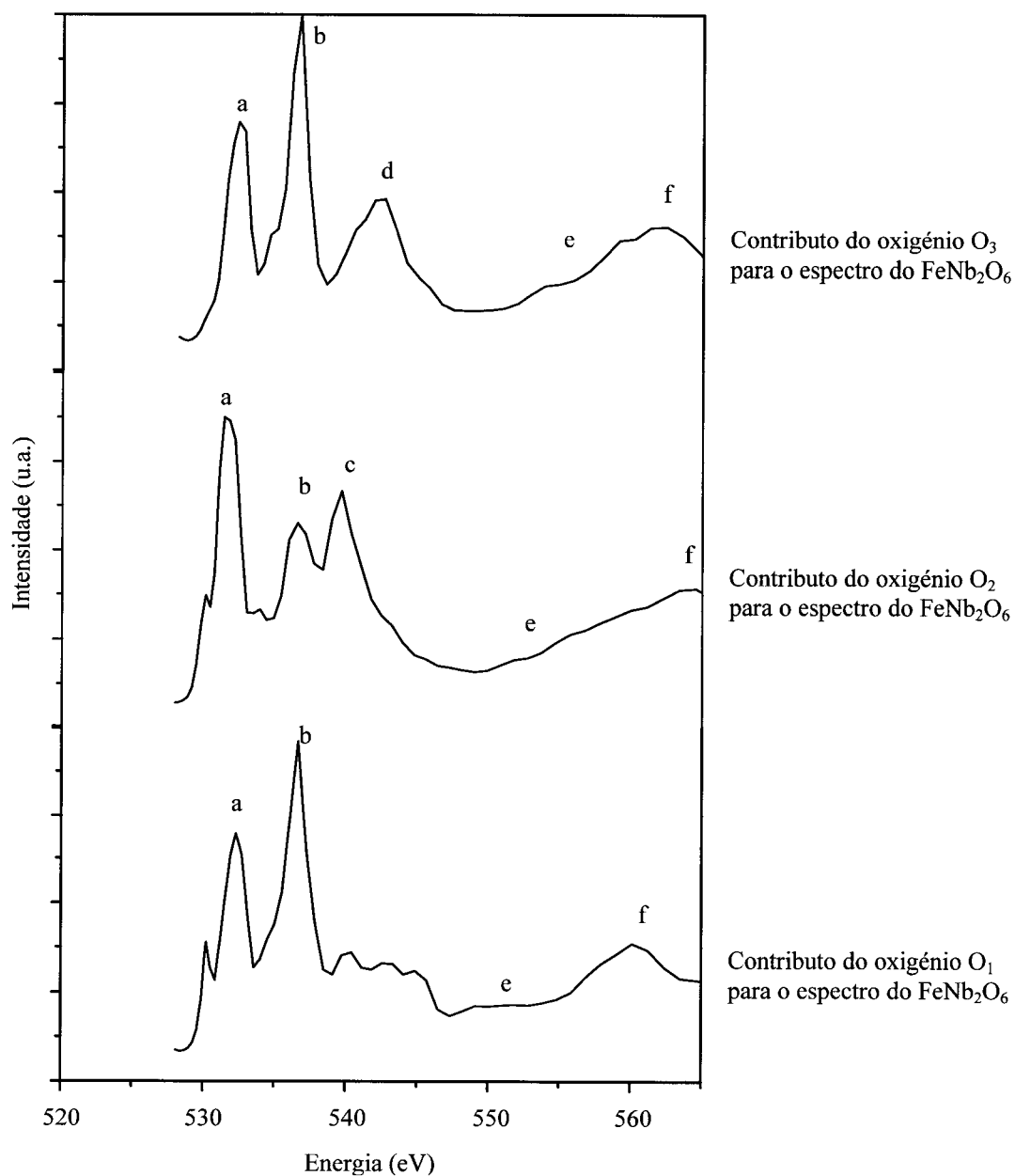


Figura 5.23. Espectros simulados de columbites, num aglomerado de 87 átomos e considerando a soma ponderada das diferentes posições cristalográficas.



Tapiolite FeTa_2O_6

Figura 5.24. Espectros simulados de tapiolite, num aglomerado de 87 átomos e considerando a soma ponderada das diferentes posições cristalográficas.



Contributo do oxigénio O_3 para o espectro do FeNb_2O_6

Contributo do oxigénio O_2 para o espectro do FeNb_2O_6

Contributo do oxigénio O_1 para o espectro do FeNb_2O_6

Figura 5.25. Espectros simulados de cada um dos oxigénios da columbite FeNb_2O_6 , num aglomerado de 87 átomos.

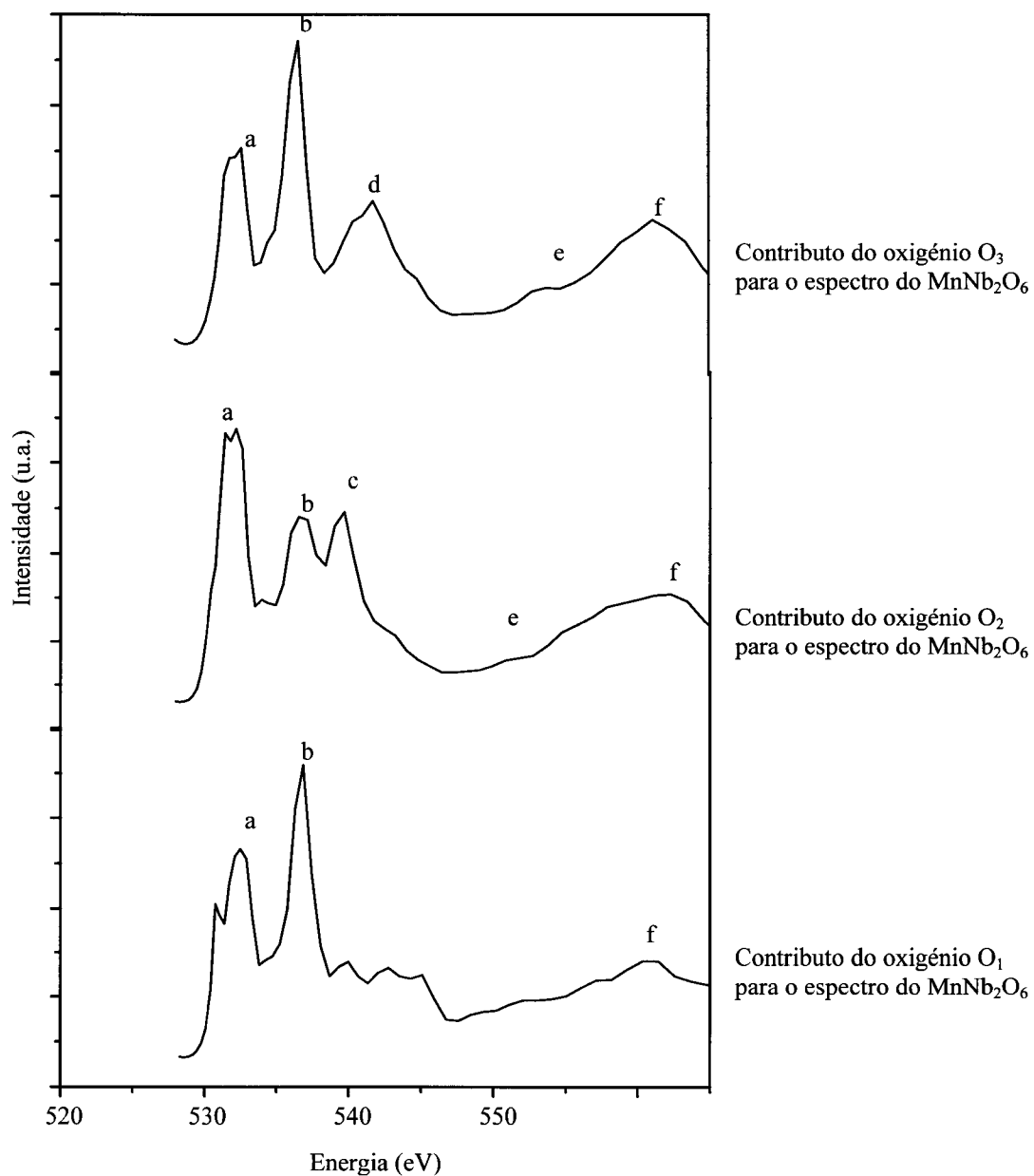


Figura 5.26. Espectros simulados de cada um dos oxigénios da columbite MnNb₂O₆, num aglomerado de 87 átomos.

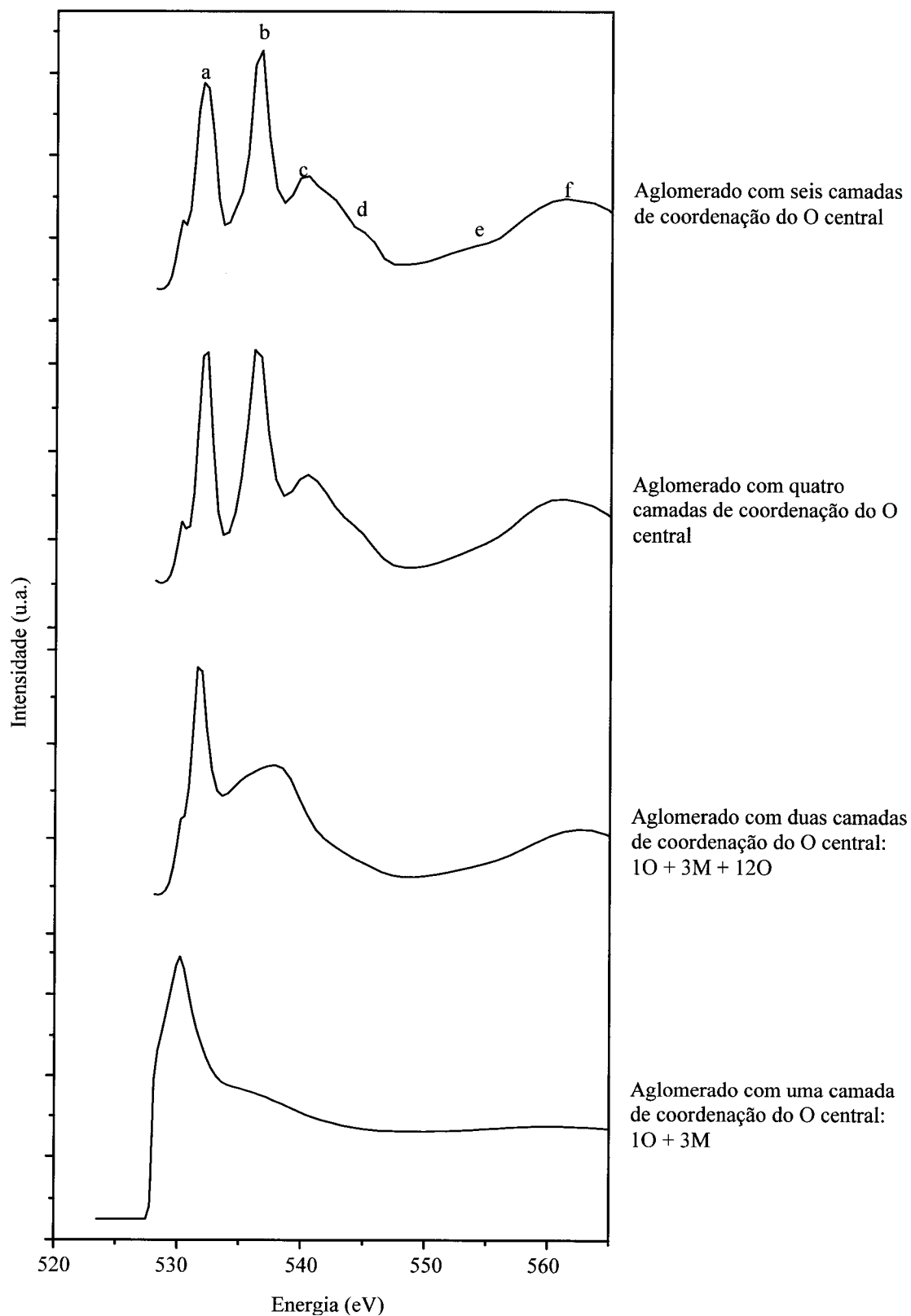


Figura 5.27. Espectros simulados da columbite FeNb_2O_6 , em aglomerados de átomos com um número crescente, de baixo para o topo, de átomos.

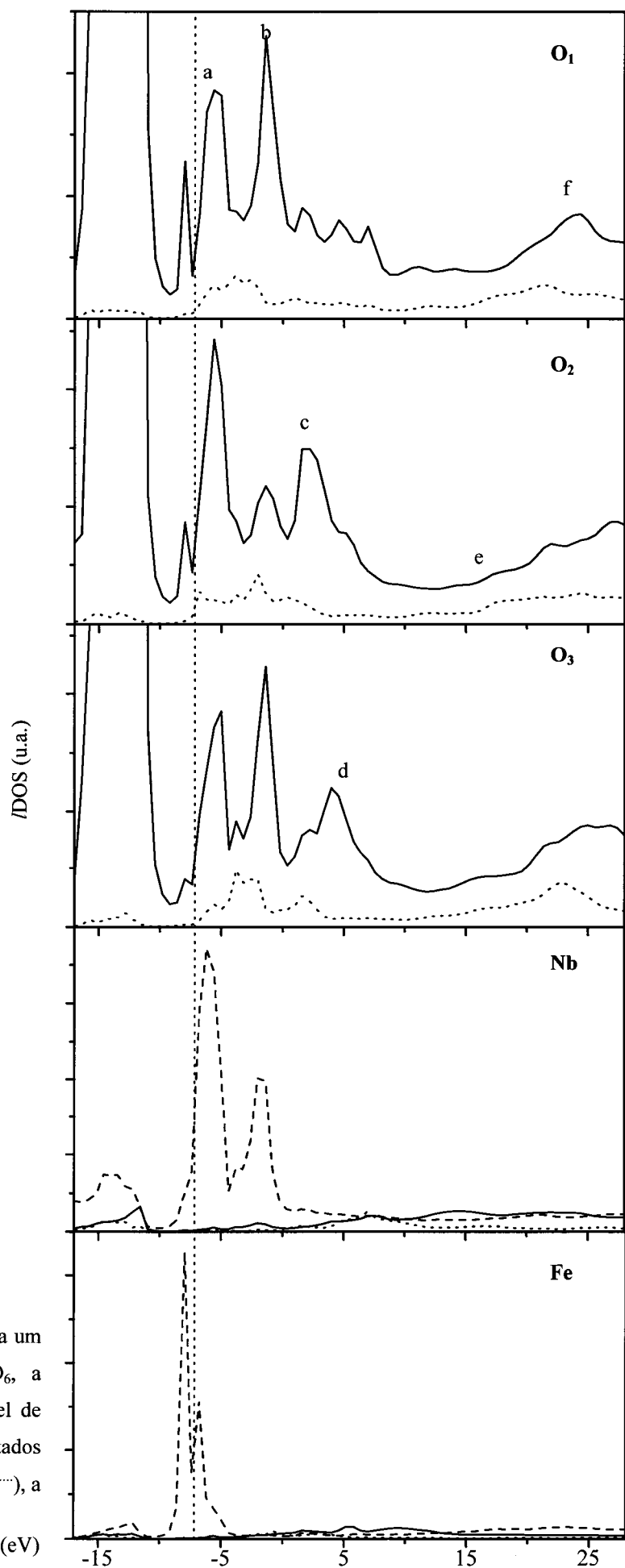


Figura 5.28. I DOS dos metais e de cada um dos oxigénios na columbite FeNb_2O_6 , a linha vertical a tracejado marca o nível de Fermi. Os estados s , p e d são representados respectivamente por linhas ponteadas (.....), a cheio (—) e tracejadas (----).

Energia (eV)

5.5. Espectroscopia absorção de raios-X na descontinuidade $L_{2,3}$ dos metais $L_{2,3}$

A linha experimental utilizada em BESSY permitiu obter de espectros $L_{2,3}$ dos metais bivalentes que integram a estrutura cristalina das columbites e da tapiolite, a par da recolha dos espectros K do oxigénio nos mesmos fragmentos irradiados.

Os espectros de Fe L_3 (fig. 5.29 a 5.34 e tab. 5.2) na columbite e na tapiolite são caracterizados pela presença de três riscas designadas por v , u e w , a energias consecutivamente mais altas. A última risca é apenas uma oscilação na base de u . A risca v é mais intensa nas amostras de tapiolite e no espectro FY da amostra 158/61; nos restantes espectros, u é o pico mais intenso. A risca L_2 é caracterizada por duas oscilações (x e y).

Comparando os espectros TEY com FY, assinala-se que nos primeiros a razão de intensidades u/v é maior. Esta razão também aumenta com o aquecimento da amostra, excepto na 179/64, onde v é apenas uma oscilação.

Tabela 5.2 Posição dos principais picos dos espectros $L_{2,3}$ do ferro na estrutura da columbite e tapiolite.

Amostra	Ano de recolha	Cristal	Tratamento térmico	Modo de aquisição	Posição dos picos (eV)			$\Delta u-v$	$\Delta v-w$
					v	u	w		
179/64	2000	A	-	FY	709,9	711,6	714	1,7	4,1
	2000	B	2 horas a 1000°C	FY	710,1	711,9	713,9	1,8	3,8
	2000	A	-	TEY	709,9	711,4	713,8	1,5	3,9
	2000	B	2 horas a 1000°C	TEY	710,0	711,5	713,2	1,5	3,2
158/61	2001	A	-	FY	709,3	711,4	712,7	2,1	3,4
	2001	B	2+2 horas a 1000°C	FY	709,7	711,3	712,6	1,6	2,9
	2001	A	-	TEY	709,4	711,1	712,6	1,7	3,2
	2001	B	2+2 horas a 1000°C	TEY	709,5	711,1	712,6	1,6	3,1

Amostra	Ano de recolha	Cristal	Tratamento térmico	Modo de aquisição	Posição dos picos (eV)			$\Delta u-v$	$\Delta v-w$
					v'	u'	w'		
Tapiolite 813	2001	A	-	FY	709,2	711,5	712,8	2,3	3,6
	2001	B	2 horas a 1000°C	FY	709,4	711,1	712,5	1,7	3,1
	2001	A	-	TEY	709,3	711,1	712,4	1,8	3,1
	2001	B	2 horas a 1000°C	TEY	709,1	710,7	712,6	1,6	3,5

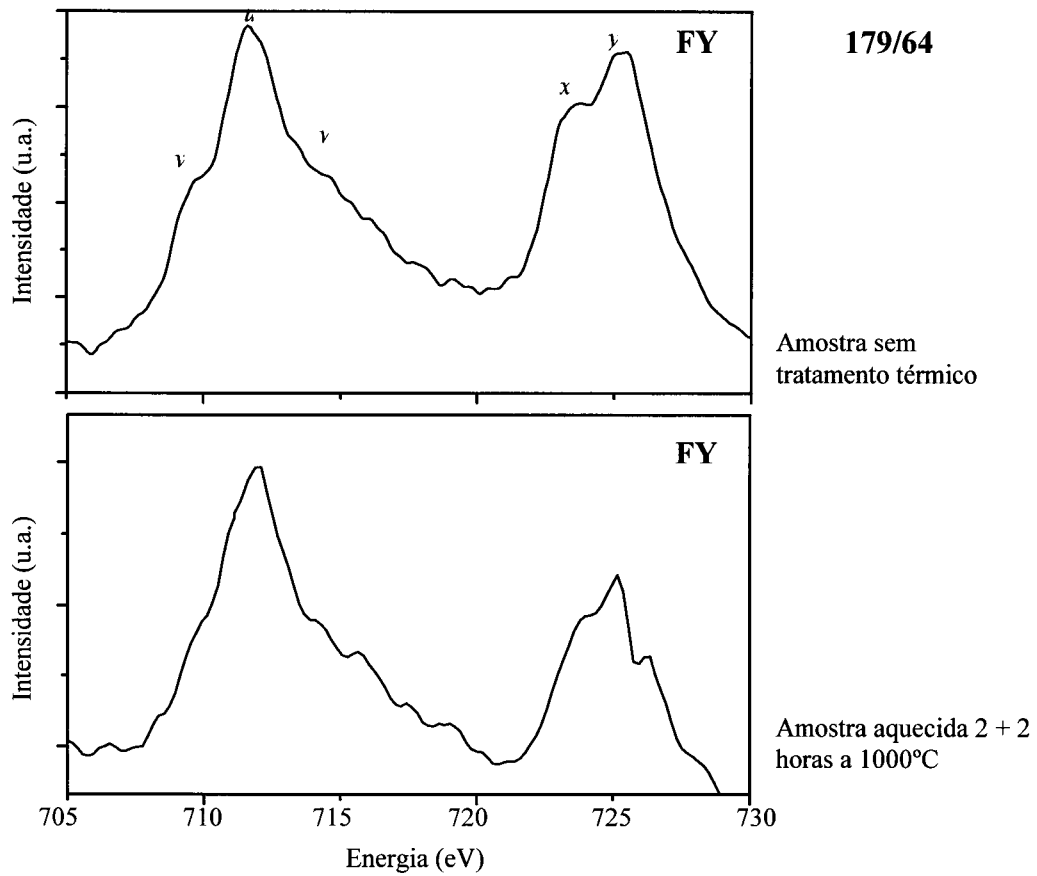


Figura 5.29. Espectro no modo fluorescência, do Fe na descontinuidade $L_{2,3}$ da amostra 179/64 .

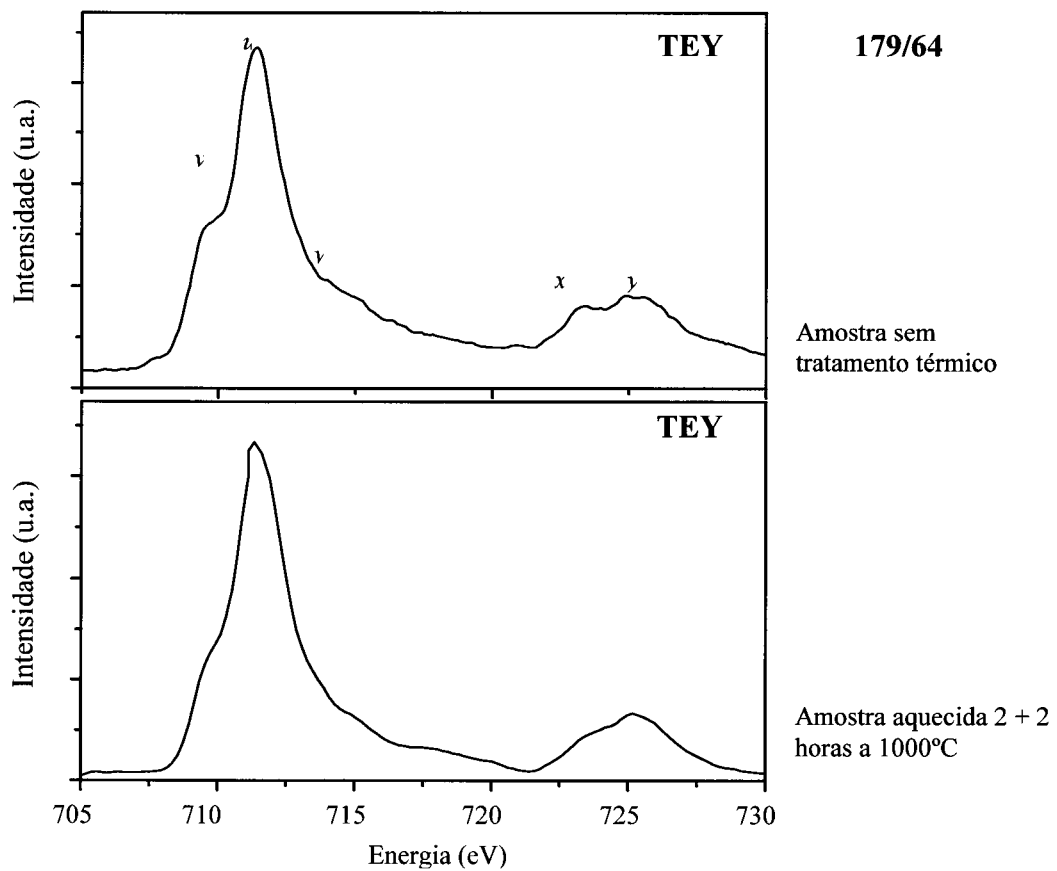


Figura 5.30. Espectro TEY do ferro na descontinuidade $L_{2,3}$ da amostra 179/64.

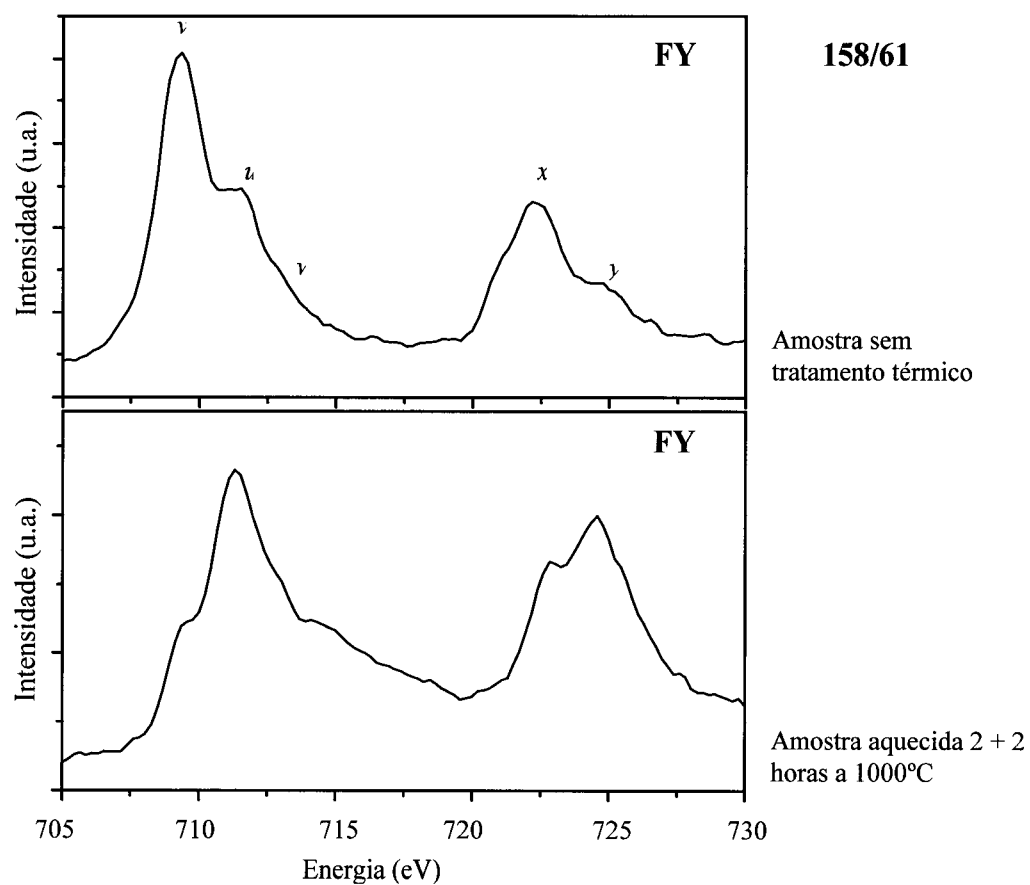


Figura 5.31 Espectros FY do ferro, nas descontinuidades $L_{2,3}$, na amostra 158/61.

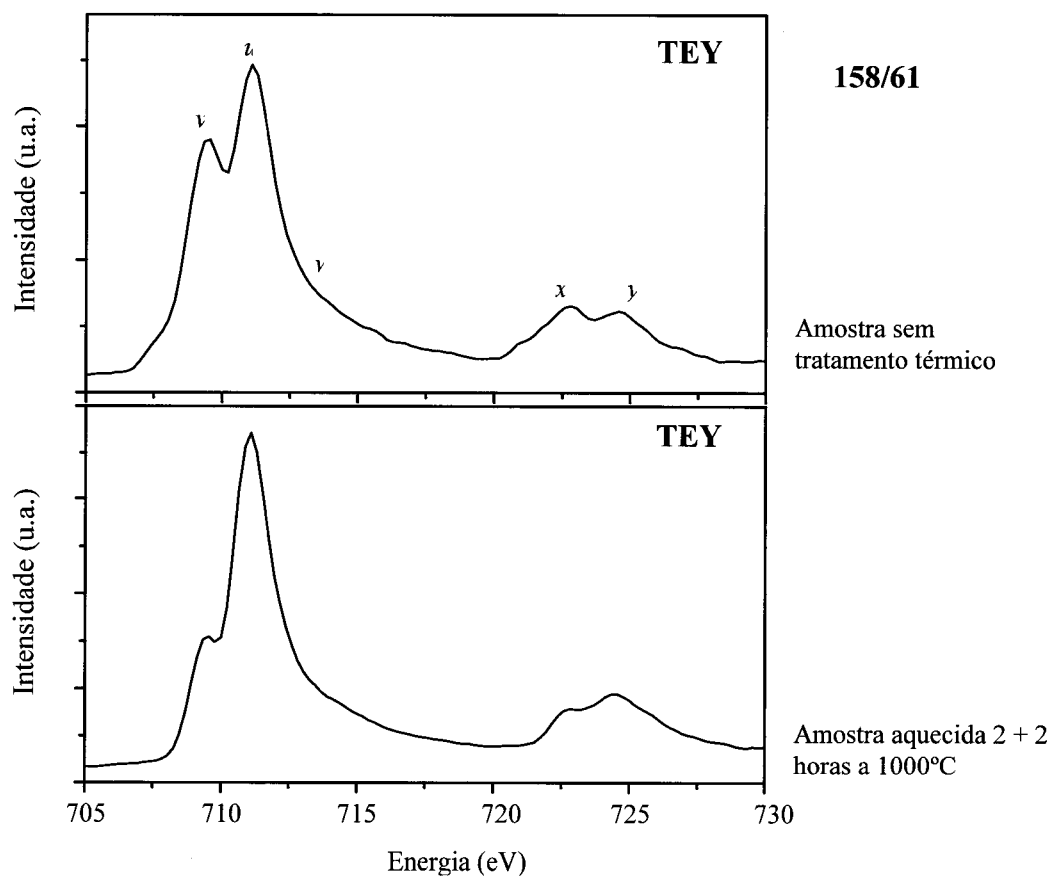


Figura 5.32 Espectros TEY do ferro, nas descontinuidades $L_{2,3}$, na amostra 158/61.

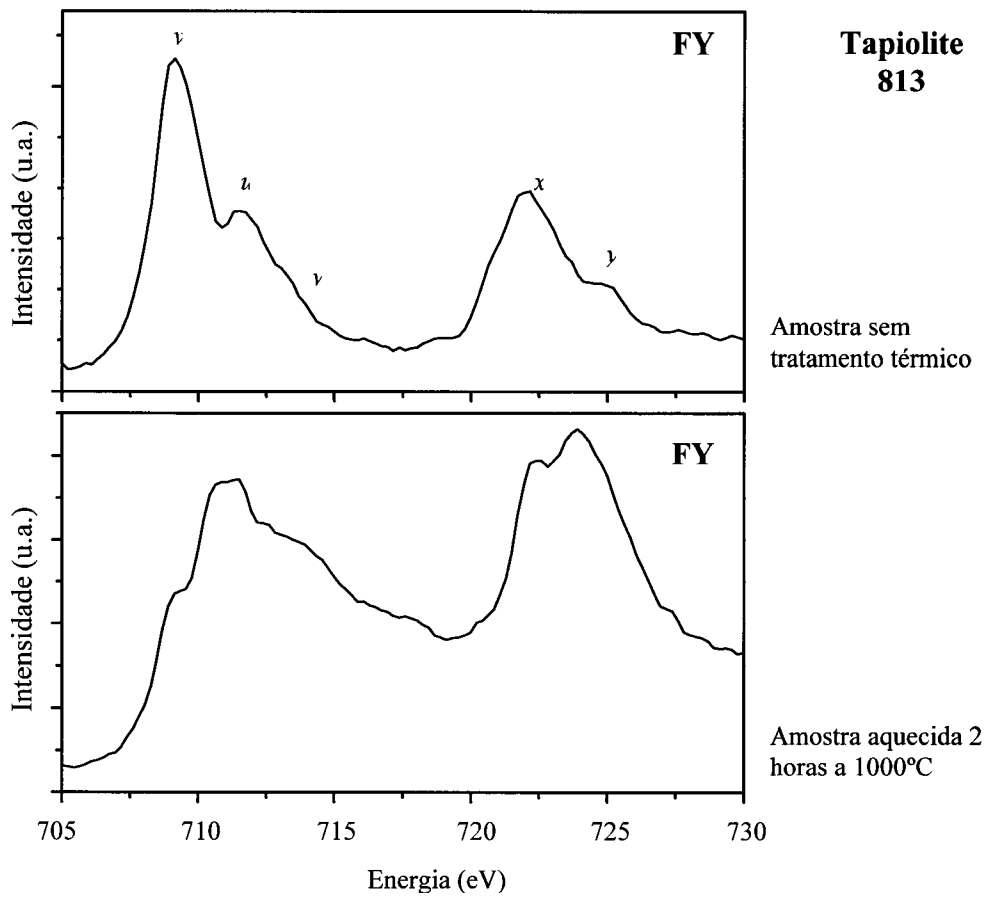


Figura 5.33 Espectros FY da tapiolite, na descontinuidade $L_{2,3}$ do ferro.

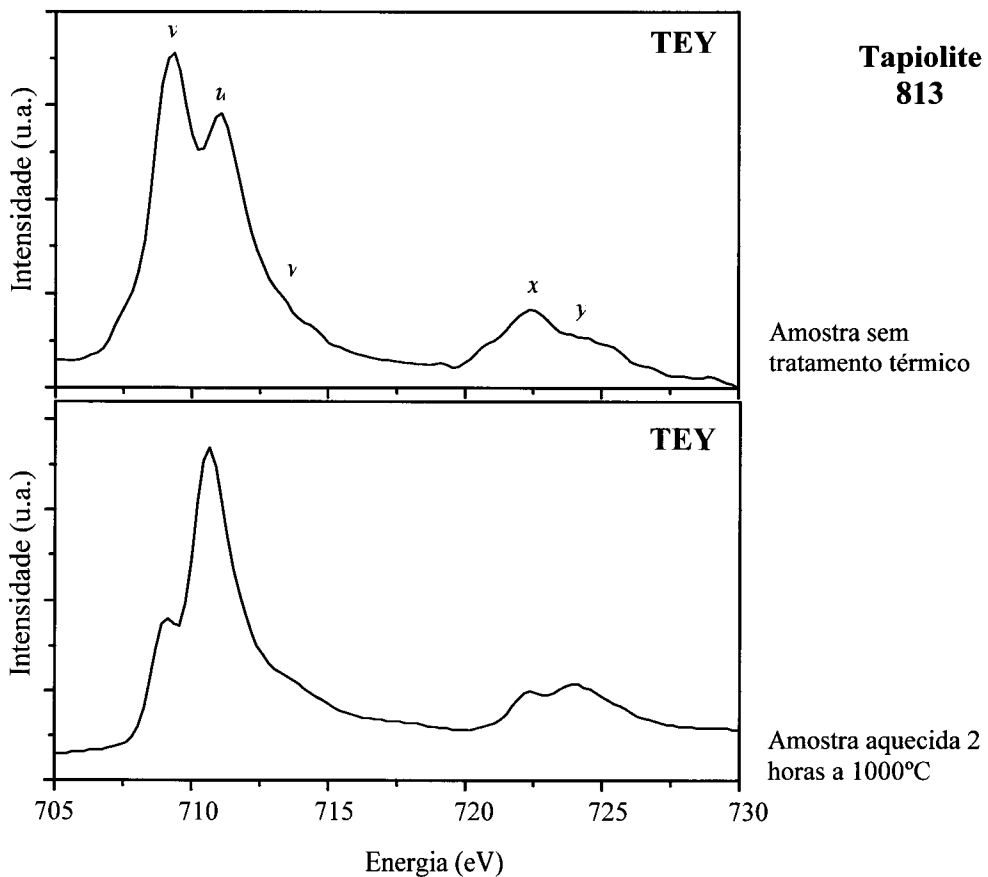


Figura 5.34 Espectros TEY da tapiolite, na descontinuidade $L_{2,3}$ do ferro.

Nos espectros de Mn $L_{2,3}$ na columbite (fig. 5.35 a 5.38 e tab. 5.3) a risca complexa L_3 divide-se em dois grupos: o primeiro abarca as riscas n e o , com a pequena oscilação m no extremo de menor energia; o segundo, envolve a risca p e ainda uma pequena oscilação designada por q .

O aquecimento parece não trazer grandes modificações ao espectro da amostra 33/62, mas induz o aumento de o relativamente a n nos espectros TEY da amostra 158/61, à semelhança do que acontecia nos espectros Fe $L_{2,3}$.

A risca L_2 é constituído por duas componentes (s e t) à distância de aproximadamente 2 eV.

Apesar da baixa concentração de Mn na estrutura da tapiolite foi possível obter espectros Mn $L_{2,3}$ em modo TEY (fig. 5.39 e 5.40 e tab. 5.3). Estes espectros são semelhantes aos recolhidos nas columbites e comportam-se de modo afim ao da amostra 158/61 quando aquecida 2 + 2 horas a 1000°C, mas a oscilação m desaparece.

Tabela 5.3 Posição dos principais picos dos espectros $L_{2,3}$ do manganês na estrutura da columbite e tapiolite.

Amostra	Ano de recolha	Cristal	Tratamento térmico	Modo de aquisição	Posição dos picos (eV)					
					m	n	o	p	s	t
158/61	2001	A	-	FY	639,6	640,5	641,8	644,1	650,9	652,8
	2001	B	2+2 horas a 1000°C	FY	639,6	640,5	642,2			653,2
	2001	A	-	TEY	639,6	640,5	641,8	644,1	650,9	652,8
	2001	B	2+2 horas a 1000°C	TEY	639,6	640,5	642,2			653,2
33/62	2001	A		FY	639,6	640,5	641,6	644,1	650,9	652,8
	2001	B		FY	639,6	640,5	641,6	644,1	651,1	652,8
	2001	A		TEY	639,6	640,4	641,6	644,0	650,9	652,7
	2001	B		TEY	639,6	640,4	641,8	644,0	650,8	652,7
Tapiolite 813	2001	A	-	FY	639,6	640,5	641,7	644,0		
	2001	B	2 horas a 1000°C	FY		640,8	642,4		652,1	653,4
	2001	A	-	TEY	639,6	640,5	641,7	644,0		
	2001	B	2 horas a 1000°C	TEY		640,8	642,4		652,1	653,4

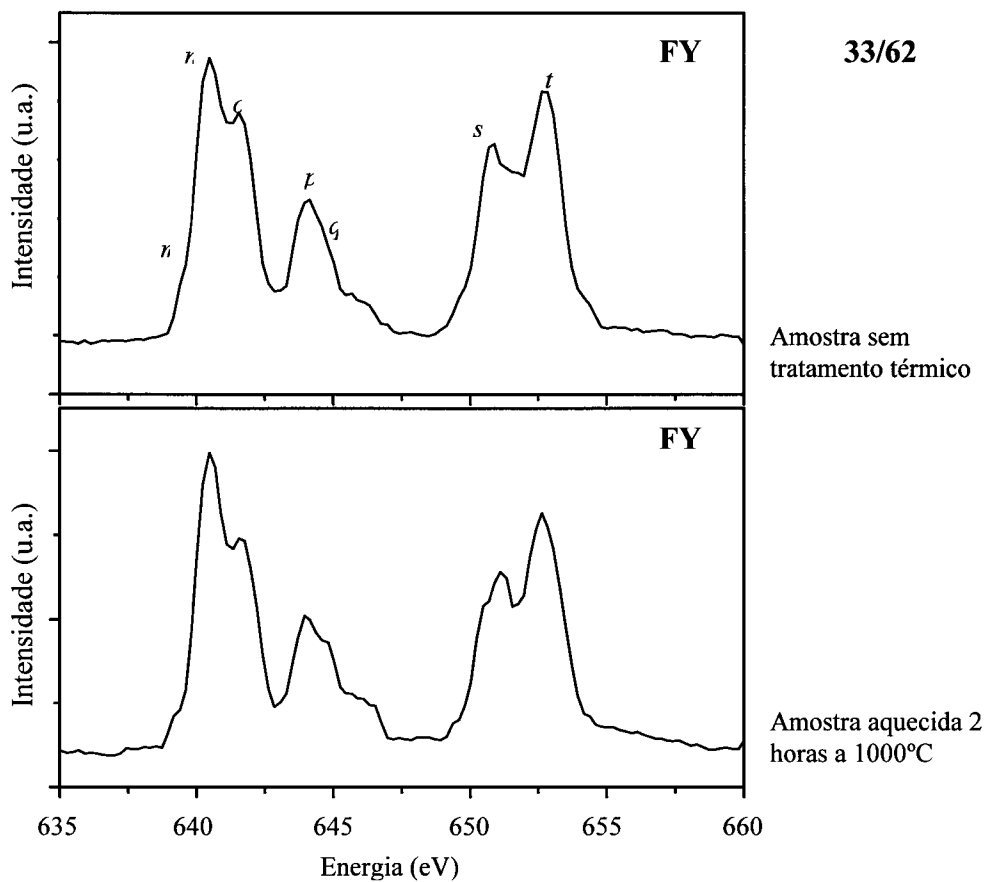


Figura 5.35 Espectros em modo fluorescência da columbite 33/62, na descontinuidade $L_{2,3}$ do manganês.

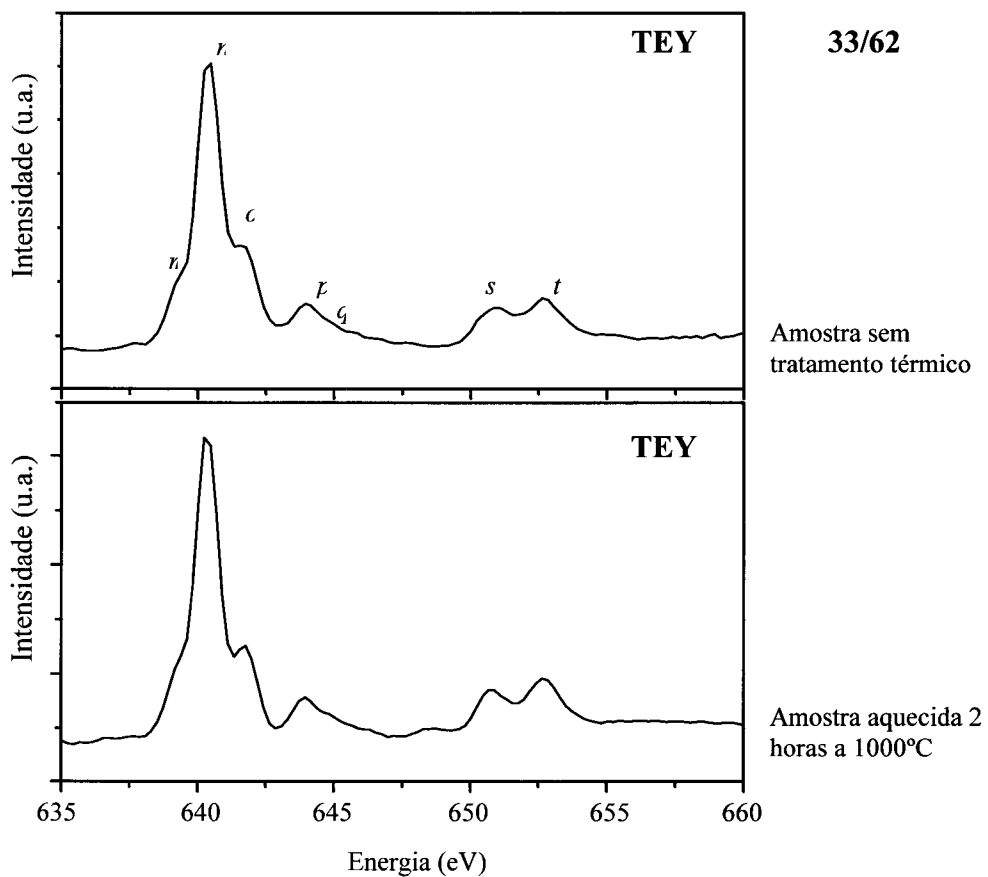


Figura 5.36 Espectros TEY da columbite 33/62, na descontinuidade $L_{2,3}$ do manganês

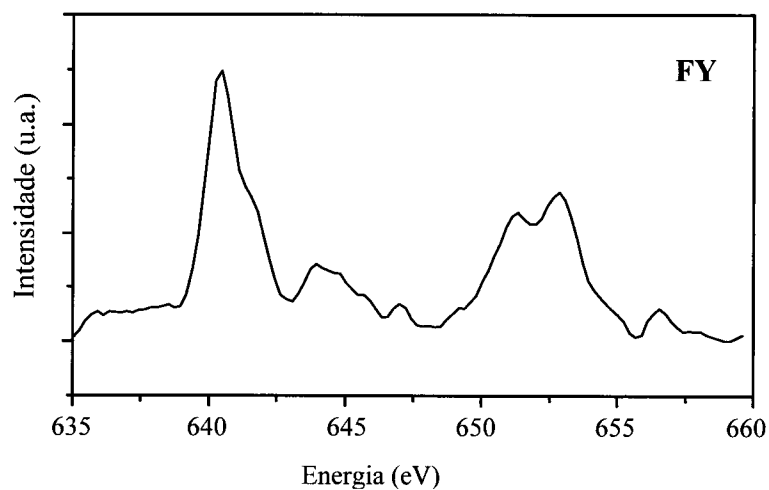


Figura 5.37 Espectros fluorescência da columbite 158/61, na descontinuidade $L_{2,3}$ do manganês, sem tratamento térmico.

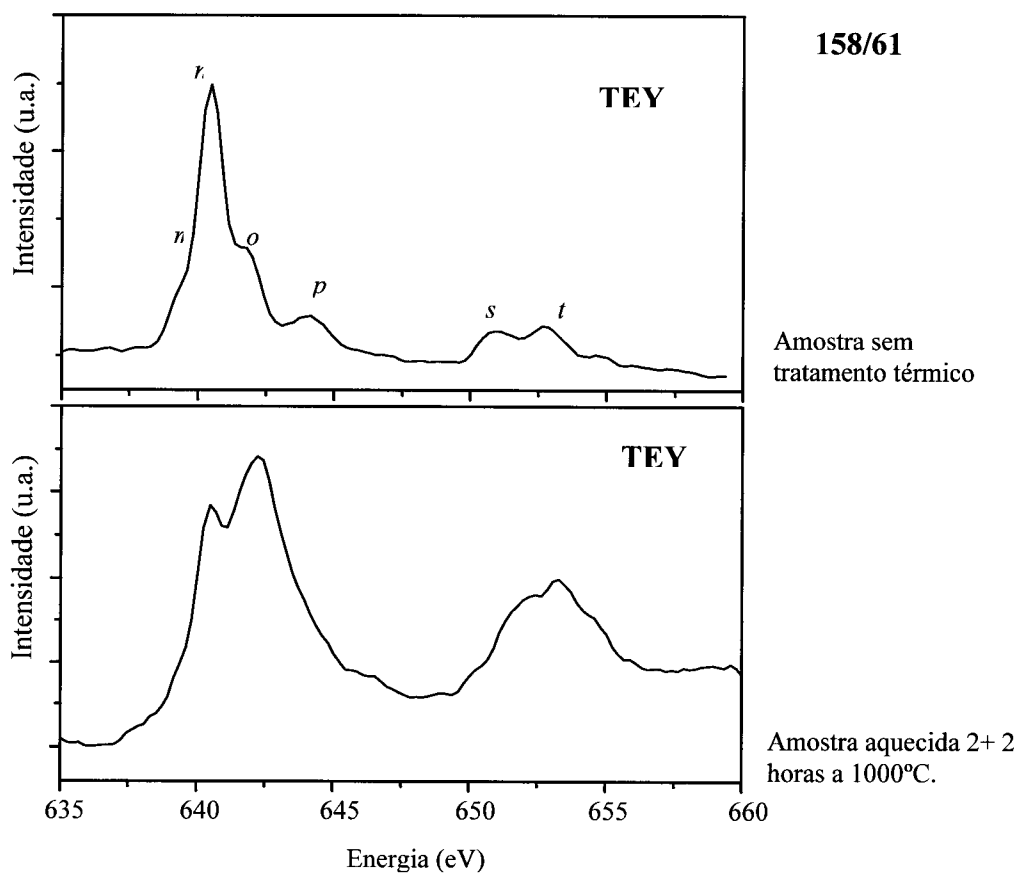


Figura 5.38 Espectros TEY da columbite 158/61, na descontinuidade $L_{2,3}$ do manganês

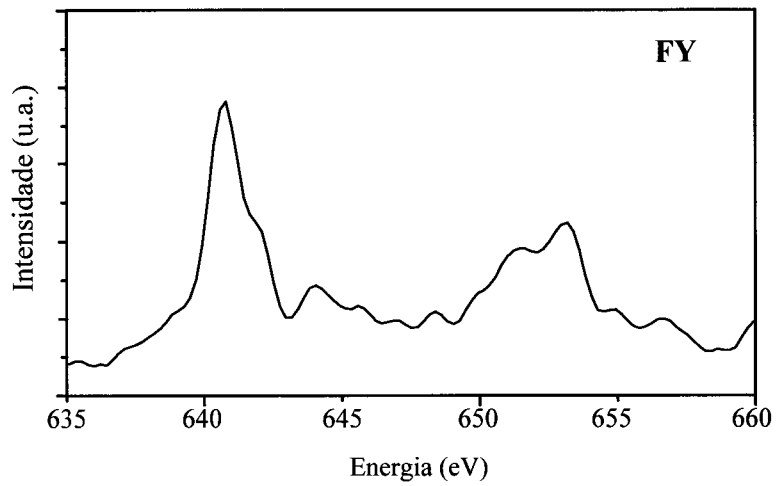


Figura 5.39 Espectros fluorescência da tapiolite 813, na descontinuidade $L_{2,3}$ do manganês, sem tratamento térmico.

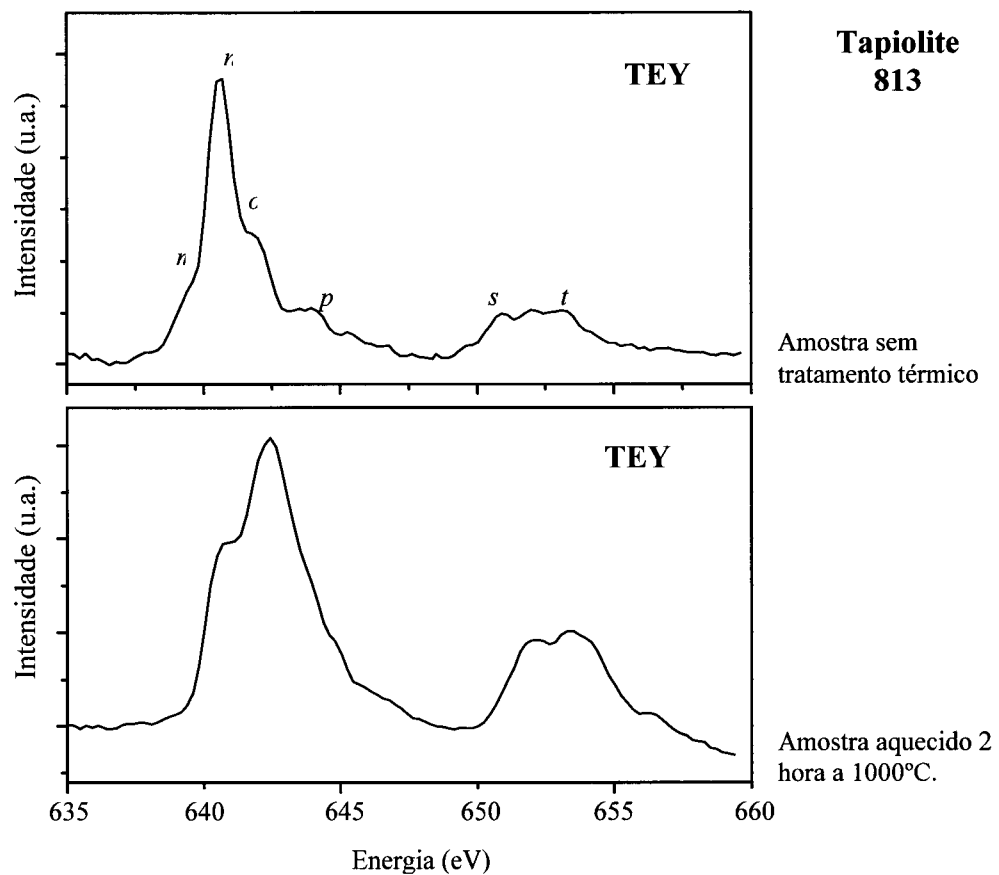


Figura 5.40 Espectros TEY da tapiolite 813, na descontinuidade $L_{2,3}$ do manganês.

A simulação de espectros $L_{2,3}$, no âmbito da teoria do electrão livre (*single electron*) não está ainda suficientemente estabelecida (Rehr, 2003), apesar de recentes e auspiciosos desenvolvimentos (Ankudinov *et al.*, 2002b; Nesvizhskii, 2001). É necessário que esta simulação tome em conta efeitos multi-electrónicos, tais como interacções $2p-3d$ na presença de uma posição vaga em $2p$ ou acoplamento spin-orbita em $2p$ e em $3d$ que contribuem decisivamente para a estrutura fina dos espectros $L_{2,3}$, em termos de posição energética dos principais picos e da sua intensidade (de Groot *et al.*, 1990; Abbate *et al.*, 1992; Kurata & Colliex, 1993).

5.6. Análise e discussão de resultados

Iniciou-se este capítulo por uma revisão dos processos de absorção de raios-X, especialmente no que concerne à região mais próxima da descontinuidade (espectro XANES) e dos aspectos técnicos que permitem recolher e tratar os espectros, tomados como medidas de um processo físico à escala atómica. Como a interpretação depende de um modelo teórico a construir, as possibilidades e as dificuldades envolvidas nos processos de simulação foram também discutidas de forma sucinta. Finalmente, foram apresentados os resultados experimentais e os dados provenientes da simulação *ab initio* recorrendo ao programa FEFF, que de seguida se analisam e discutem

Os espectros de absorção de raios-X (XAS) nas descontinuidades K do oxigénio e $L_{2,3}$ dos metais de transição emergem como instrumentos essenciais para a compreensão das interacções entre os átomos leves, logo nos primeiros passos da espectroscopia de absorção de raios-X como técnica instrumental avançada, no final da década de oitenta e princípio da de noventa (Brown *et al.*, 1986; de Groot, 1991).

Os espectros $L_{2,3}$ dos metais de transição $3d$ são correntemente interpretados como resultado da transição de electrões posicionados em níveis $2p$ para níveis $3d$, sendo particularmente sensíveis às distâncias de coordenação e à simetria dos poliedros de coordenação, bem como a efeitos da fraccionação do campo cristalino e da população electrónica localizada nas orbitais $3d$ externas, *i.e.* do estado de oxidação do metal de transição.

O estudo XAS da descontinuidade K do oxigénio tem recorrido, essencialmente, a estruturas cristalinas simples (de Groot *et al.*, 1989; Wu *et al.*, 1997; Jollet *et al.*, 1997; Wu *et al.*, 1999), com o intuito de extrapolar os dados e os resultados para casos mais complexos. Os pormenores de andamento dos espectros são interpretados como transições electrónicas de orbitais $1s$ para níveis $2p$, eventualmente perturbados por hibridação com estados electrónicos

em bandas de condução dos catiões e/ou como resultado de múltiplas interferências de electrões livres, tomados como ondas, difundidos na sub-estrutura dos oxigénios.

Recentemente, a abordagem tem evoluído para o estudo daquela descontinuidade em óxidos mais complexos, no que concerne à estrutura – tais como espinelas (Docherty *et al.*, 2001) e perovsquites (Wu *et al.*, 2001) - ou à composição, incluindo óxidos com volfrâmio (Purans *et al.*, 1999; 2001) ou nióbio (Douillard *et al.*, 1994; Winter *et al.*, 2000).

Do rastreio bibliográfico efectuado pode concluir-se que este estudo é pioneiro porque pela primeira vez se apresenta uma visão integrada da absorção de raios-X na descontinuidade K do oxigénio e $L_{2,3}$ dos metais de transição em óxidos complexos sob os pontos de vista químico e cristalográfico, recorrendo simultaneamente a interpretações e simulações baseadas em dispersão múltipla e em Densidade de Estados Electrónicos (DOS).

O ubíquo pré-pico a dos espectros XAS do O $1s$ corresponde, no diagrama DOS do oxigénio, ao incremento de estados p disponíveis acima do nível de Fermi. Nos diagramas de densidade de estados, nos metais associados ao oxigénio, estes aspectos coincidem com estados d dos metais pentavalentes e em menor grau, dos metais bivalentes.

A simulação por dispersão múltipla de ordem infinita (*Full Multiple Scattering – FMS*) dos espectros do oxigénio consolida esta explicação, justificando a mimetização do pico a com um aglomerado constituído pelo o átomo absorvedor e três metais (fig. 5.27), porque resulta essencialmente de transição electrónicas para níveis energéticos disponíveis pela hibridação M-O. Este aspecto é relevante por ser independente da natureza da coordenação, i.e., ocorre com O_1 , O_2 ou O_3 como átomo central.

Introduzindo a segunda camada de coordenação, constituída por 12 átomos de oxigénios surge uma oscilação extensa na zona dos picos b e c metais (fig. 5.27). Esta ocorrência é comum a outros óxidos e está relacionada com fenómenos de dispersão múltipla na primeira camada de coordenação (Figueiredo & Mirão, 2002).

O pico b dos espectros evidencia-se adicionando a 4ª camada de coordenação que fica com 28 átomos. Este aglomerado é particularmente interessante, pois nele os metais completam a coordenação octaédrica. Assim, a emergência do pico b está associada ao fraccionamento energético do campo cristalino, só possível quando a coordenação octaédrica dos metais for fechada. Os diagramas DOS, pela sobreposição de estados d do Nb com estados p do oxigénio apontam a uma contribuição do fraccionamento dos metais $4d$ e eventualmente $5d$, se analisarmos separadamente os aglomerados centrados em O_1 , O_2 e O_3 , nas columbites $FeNb_2O_6$ (fig. 5.25) e $MnNb_2O_6$ (fig. 5.26) verificamos que a intensidade do pico b depende essencialmente do contributo dos aglomerados centrados em O_3 , coordenado por três pentavalentes.

Os restantes aspectos dos espectros experimentais do oxigénio correspondem a incrementos da densidade de estados, apresentados nos diagramas DOS, nos átomos de oxigénio. A simulação dos aspectos *c* e *d* requiere aglomerados pequenos e estes pormenores parecem resultar de fenómenos de dispersão múltipla na segunda camada de coordenação dos átomos de oxigénio.

Apesar de sugerir uma indexação de cada pormenor dos espectros a um fenómeno electrónico, a metodologia de simulação implementada no programa FEFF, concebida originalmente para a simulação da descontinuidade *K* de metais transição *3d*, carece ainda de aperfeiçoamento para a ser adequadamente extensível aniões leves. Sendo fácil de verificar que nos espectros teóricos os picos interpretáveis como transições electrónicas para estados localizados, *i.e.* *a* e *b*, resultantes da hibridação de estados dos metais e dos oxigénios, são excessivamente intensos. Este problema é particularmente evidente nos compostos com tântalo, incluindo a tapiolite. Este erro deve-se, provavelmente, ao recurso à aproximação *Muffin-Tin* (Ankudinov & Rehr, 2001), aquando da determinação dos potenciais de dispersão, que impõem uma simetria esférica, desadequada do facto de os átomos pentavalentes estarem deslocados do centro do octaedro de coordenação. Este problema será ultrapassado brevemente com a apresentação de uma nova versão do programa, onde não serão consideradas quaisquer aproximações.

As oscilações *e* e *f* ocorrem, nas simulações, apenas em aglomerados bastante grandes e resultam de fenómenos de dispersão múltipla entre os átomos de oxigénios. Esta explicação torna-as particularmente interessantes porque permitem distinguir o empacotamento hexagonal denso das columbites, onde *e* é muito pouco intenso do empacotamento tipo rútilo da tapiolite, onde esta oscilação é mais importante.

A semelhança dos espectros da columbite com os da tapiolite é uma consequência de que os iões bivalentes, por um lado e os pentavalentes, por outro, terem um comportamento semelhante. Assim, os picos *a* e *b* são semelhantes, porque resultam da existência de estados híbridos M-O, enquanto as oscilações *c* e *d* não são sensíveis ao facto da segunda camada de coordenação na columbite ser composta por 12 oxigénios (como seria de esperar numa estrutura baseada no empacotamento denso de aniões) e, na tapiolite ser de 11 oxigénios próximos e 2 mais distantes (como seria de esperar numa estrutura baseada no empacotamento de aniões do tipo rútilo). Assim, só as oscilações *e* e *f* são sensíveis às diferenças entre as estruturas.

Os espectros $L_{2,3}$ dos metais de transição ferro e manganês podem ser interpretados como registos das transições electrónicas de estados $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ para níveis $3d$, obtendo-se, respectivamente, os espectros L_3 e L_2 . Os estados $3d$ estão perturbados pela presença dos

ligandos, o que confere aos espectros $L_{2,3}$ uma estrutura fina interpretável em termos de estrutura electrónica, com consequências na interpretação do fraccionamento do campo cristalino e estado de oxidação dos metais. Como a interpretação dos espectros L_2 é bastante mais difícil e não fornece nova informação, este texto incide essencialmente sobre as riscas L_3 .

Apesar da simetria das posições dos metais bivalentes, na tapiolite e nas columbites, não ser cúbica, geometricamente é muito próxima e a interpretação será efectuada nessa base. Num campo cristalino cúbico as cinco orbitais $3d$ encontram-se fraccionadas em dois níveis energéticos, t_{2g} e e_g , separados por $10Dq$ ou Δ_0 . O diagrama de distribuição de energias torna-se mais complexo quando consideramos a energia inerente a fenómenos multieletrónicos, como o emparelhamento de electrões, que fracciona os níveis t_{2g} e e_g em *spin down* e *spin up* ou a perturbação dos estados $3d$ na presença de uma lacuna em $2p$. No caso do Mn e do Fe, a energia inerente ao emparelhamento de electrões é da mesma ordem de grandeza que o fraccionamento do campo cristalino. Como não é expectável um regime de baixo *spin*, em alto *spin* o manganês bivalente terá uma distribuição onde cada um dos cinco electrões ocupará uma orbital. Com o incremento do número atómico, no ferro, um par de electrões está emparelhado num orbital t_{2g} . Qualitativamente, a probabilidade de uma transição electrónica para orbitais $3d$ será proporcional ao número de posições vazias, considerando no entanto que as transições para níveis de menor energia serão favorecidas.

A intensidade relativa de ν e u é indicativa do estado de oxidação do ferro (Cressey *et al.*, 1993; Garvie *et al.*, 1994; van Aken *et al.*, 1998; van Aken & Liebscher, 2002). Como a oxidação do ferro do estado $2+$ para o estado $3+$, implica a desocupação de estados com energias mais altas e, conseqüentemente, aumenta a probabilidade de transições para esses estados. Assim, com a oxidação, a intensidade relativa da risca u cresce e a intensidade relativa da risca ν diminui.

Nos espectros Fe $L_{2,3}$ das columbites e tapiolites estudadas, a variação mais interessante é a intensidade relativa de ν e u , sem que se altere significativamente a sua posição energética. Esta última risca é a mais intensa nos espectros TEY da amostra 179/64, está incrementada nos espectros TEY da columbite 158/61 e tapiolite 813 relativamente aos espectros FY e com o tratamento térmico cresce invariavelmente. Apesar dos modelos baseados em sistemas “single-electron” não serem de confiança nas simulações de espectros $L_{2,3}$, não deixa ser de relevante que os espectros DOS do ferro prevejam a existência de dois níveis energéticos principais na estrutura da columbite $FeNb_2O_6$ (fig. 5.28).

Assim admite-se (1) que parte do ferro presente nos cristais de columbite e tapiolite estudados seja trivalente, (2) que este último seja mais abundante na superfície justificando a

maior intensidade da risca u nos espectros TEY e (3) que a oxidação do ferro seja inerente ao processo de tratamento térmico e mais efectivo à superfície.

Considerando a similitudes dos espectros de oxigénio da tapiolite e das várias columbites não é surpreendente que também os espectros $L_{2,3}$ do ferro sejam semelhantes, no seu aspecto geral. Quanto à posição energética das riscas e conseqüentemente dos níveis energéticos mais relevantes nos estados $3d$, nota-se uma ligeira tendência para que a distância $u-v$ na tapiolite seja ligeiramente maior. Ao que não será estranho o facto do ferro estar mais constringido pela partilha de arestas dos poliedros de coordenação do tântalo e do ferro.

Ao contrário do que ocorria com o ferro, os espectros TEY do manganês nas descontinuidades $L_{2,3}$, das amostras não aquecidas, não mostram evidência de oxidação. A análise comparativa com os espectros calculados na base da teoria dos multipletos (de Groot *et al.*, 1990) sugere a presença de Mn^{2+} com um fraccionamento do campo cristalino descrito por um $10Dq$ de aproximadamente 0,9 eV.

À semelhança do que acontecia com o espectro na descontinuidade K do oxigénio da amostra 33/62, o aquecimento da amostra durante 2 horas a $1000^{\circ}C$ não provoca modificações importantes no espectro $L_{2,3}$ do manganês. Pelo contrário nas amostras 158/61 e tapiolite 813, o comportamento destes espectros é análogo aos dos ferro, *i.e.* havendo duas riscas mais importantes, n e o , a primeira é mais intensa nas amostras “tal qual”, mas com o tratamento a relação de intensidades inverte-se. Adicionalmente, com o tratamento térmico, a razão L_2/L_3 cresce. Estes resultados são compatíveis com a oxidação do Mn.

A presença de ferro e manganês oxidados antes do tratamento térmico e, sobretudo, depois deste aquecimento deverá reflectir-se nos espectros XANES do oxigénio na descontinuidade K . De facto, as modificações mais importantes, em resposta ao tratamento térmico, ocorrem na tapiolite onde o pico a se fracciona em dois picos gémeos (fig. 5.21 e 5.22). Este comportamento é compatível com a oxidação do ferro ferroso para férrico, conferindo ao espectro uma forma muito semelhante ao do oxigénio K na estrutura da hematite (Wu *et al.*, 1997). Esta resposta do oxigénio na estrutura na tapiolite é válido nos espectros FY e TEY. Na columbite 158/61 (fig. 5. 19), o espectro TEY mostra o mesmo fraccionamento do pico a , no modo FY o mesmo processo é menos intenso e manifesta-se numa oscilação no flanco de maior energia do pico a . Este padrão de oscilação sugere a presença de ferro férrico na amostra 179/64 (fig. 5.17) antes do tratamento térmico, confirmando os dados de espectroscopia do ferro nas descontinuidades $L_{2,3}$, na mesma amostra.

Os espectros de oxigénio das amostras 348 e 33/62, enriquecidas em Mn relativamente ao Fe, não mostram qualquer resposta ao tratamento térmico. Este facto poderá dever-se a que

a oxidação do manganês não seja um fenómeno extensivo ao conjunto da amostra, como demonstram os espectros Mn $L_{2,3}$ de segunda amostra ou que essa oxidação, a existir, não criará novos aspectos nos espectros. Esta hipótese não é apoiada por recentes publicações de espectros na descontinuidade K do oxigénio em óxidos de manganês (Gilbert *et al.*, 2003) onde se demonstra que a oxidação do manganês deverá induzir um deslizamento da descontinuidade para energias menores.

Em resumo, nos minerais em estudo coexistem ferro ferroso e férrico, este último é particularmente abundante na amostra 179/64. O tratamento térmico induz o incremento das razões da oxidação do metais bivalentes. Nas amostras não dominadas pelo Mn, a oxidação tem consequências em termos da estrutura electrónica do oxigénio, surgindo o fraccionamento do pico a que é translacionado para energias menores. Assim, o estudo das amostras “tal qual” e tratadas termicamente sugere que o aquecimento, para induzir ordem nas amostras, em atmosfera oxidante não é a aconselhável uma vez que induz a oxidação dos metais pelo menos superficialmente. Esta constatação contraria a afirmação de Ercit *et al.*, (1991) que afirma que não há oxidação substancial do ferro e sustenta as observações de dos Santos (1999 e 2001) de que adicionalmente ao processo de ordem, há geração de uma fase wodginite, com composição $Fe^{3+}Mn(Ta,Nb)_2O_8$. Por outro lado, a ausência de oxidação do Mn na amostra 33/62, não mostrando igualmente evidências de um processo ordem-desordem, carece de justificação.

Para além da referida inversão de intensidades nos principais picos, resultante de fenómenos de oxidação, a posição dos principais picos nos espectros $L_{2,3}$ do ferro e do manganês não parece ser alterada, sugerindo que estes elementos se comportam como “corpos rígidos”, condicionando a estabilidade e propriedades da estrutura, mas sem sofrerem perturbações adicionais na sua estrutura electrónica.

A existência de uma estrutura fina na zona do pré-pico dos espectros de absorção de raios-X na descontinuidade K do oxigénio implica que este elemento não tenha uma configuração $O 1s^2 2s^2 2p^6$, o que impossibilitaria a transição electrónica para estados $2p$. Por outro lado, a extensão em energia dos estados híbridos M-O é indicador do “grau de covalência” (de Groot *et al.*, 1989; de Groot, 2001). Logo a presença e intensidade dos pré picos, nomeados a e b no presente estudo, é indicador do “grau de covalência” das ligações estabelecidas pelo oxigénio. As simulações de dispersão múltipla e a modelação por densidades de estados, acima do Nível de Fermi, demonstram que a estrutura energética dos estados $2p$ do oxigénio é fortemente condicionada pelos estados $4d$ e $5d$ do nióbio e do tântalo, respectivamente. Por outro lado, a relevância dos estados $3d$ dos metais bivalentes é secundária. Esta estrutura electrónica do oxigénio implica uma estrutura electrónica das

columbites onde os oxigénios estão fortemente ligados aos átomos pentavalentes definindo cadeias duplas em zig-zag, unidas por ligações essencialmente electrostáticas entre os iões bivalentes e o oxigénio. Este aspecto das columbites foi sublinhado num estudo preliminar (Husson et. al., 1977), recorrendo a espectroscopia de absorção de infravermelhos e Raman. A topologia trirútilo da tapiolite não permite a existência de cadeias unidas por ligações fortes, porque a cada par de octaedros ocupados por tântalos sucede um octaedro ocupado por ferro, nas cadeias rectas características das estruturas derivadas da do rútilo. Mas, por outro lado, toda a estrutura está constringida por ligações fortes porque os octaedros de tântalo definem um espaço tridimensional.

Como os picos *a* e *b* dos espectros XANES do oxigénio podem ser arrolados aos estados *d* dos metais pentavalentes fraccionados pelo campo cristalino em t_{2g} e e_g , então a sua distância em energia corresponde ao valor de $10Dq$ para estes metais. Apesar da dificuldade em fixar a posição de *b*, porque se situa num região de sobreposição com *c*, a simples análise da tabela 5.1 permite-nos afirmar que o $10Dq$ se situa no intervalo 5-5,5 eV.

CAPÍTULO 6

Considerações finais e trabalho futuro

A estrutura cristalina das columbitas é do tipo α -PbO₂ e pode ser descrita a partir do empacotamento denso de aniões. A comparação com este modelo ideal permitiu sublinhar que o zig-zag das cadeias de octaedros, característica topológica destas estruturas cristalinas, se acentua pelo desvio dos catiões relativamente à posição central do poliedro de coordenação e à aproximação da coordenada y dos catiões ao valor $\frac{1}{4}$, que garante a maior oscilação das cadeias e, conseqüentemente, o maior afastamento entre catiões vizinhos na mesma cadeia.

Este desvio quanto à estrutura ideal é também observado noutras estruturas derivadas do tipo α -PbO₂, como as volframitas e a fase II do TiO₂. Comparativamente às estruturas do tipo rútilo, estas estruturas são favorecidas a altas pressões porque lhes é permitido reduzir o volume da célula unitária sem diminuir as distâncias entre os metais.

A coexistência de dois grupos de catiões (bivalentes e pentavalentes), com diferentes raios iónicos, implica uma situação de incomensurabilidade, mais ou menos acentuada, fomentando tensões adicionais na estrutura que se evidenciam nos cálculos de ligações de valência efectivas pela presença de catiões subligados (metais pentavalentes) e sobreligados (metais bivalentes), correspondendo a distâncias M²⁺-O demasiado curtas e as M⁵⁺-O demasiado longas.

O carácter subligado do Nb⁵⁺ e Ta⁵⁺ é parcialmente compensado pelo desvio destes iões relativamente à posição central do octaedro, como é previsto pelas equações da rede de ligações de valência e pelo teorema da distorção, conferindo a estas estruturas um forte carácter de descentragem catiónica (*cationic offcentering*).

A presença de Fe e Ta diminuiria as tensões estruturais na columbite, porque as ligações entre estes metais e o oxigénio têm dimensões mais próximas. No entanto, esta proximidade dimensional permite também a partilha de arestas entre octaedros vizinhos ocupados por Fe e Ta, numa configuração estrutural do tipo trirútilo (tapiolite). Esta opção permite diminuir as interacções iónicas Ta⁵⁺-Ta⁵⁺ mas incrementa o carácter sub- e sobreligado das posições octaédricas.

O enriquecimento das columbitas em Mn relativamente ao Fe, e de Ta relativamente ao Nb, ao longo de uma sequência de cristalização, é um facto conhecido. Neste estudo procurou-se contribuir para o conhecimento do comportamento dos elementos vestigiais nesta evolução. Embora não fosse considerada uma aproximação geoquímica, onde se examinariam as interacções fluido-sólido, admite-se que a incorporação de elementos vestigiais ocorre nas fases precoces de cristalização das columbitas e é condicionada pela presença de Nb na estrutura das columbitas.

Os elementos menores preferencialmente incorporados serão os que não incrementem de forma significativa a tensão estrutural ou que contribuam até para a sua redução, que pode ser conseguido através da incorporação de elementos com distâncias características M—O semelhantes às do Fe e do Mn (p.e., U, Zr, Y) ou do Nb e Ta (p.e., Ti) e com carga iónica intermédia, de forma a compensar o carácter sub e sobreligado das posições ocupadas geralmente pelos metais pentavalentes e bivalentes, respectivamente. Analisando os mapas composicionais obtidos por microsonda protónica, é possível verificar que nas amostras onde os elementos ditos vestigiais são mais abundantes (ricas em Nb), estes se concentram em microdomínios e em oposição aos elementos ditos maiores (i.e. Mn e Nb), sugerindo zonas dos cristais onde se assumem estruturas semelhantes às dos niobotantalatos de U, Zr, Y ou Ti, conforme descrito no capítulo 3.1.1.

Nas tapiolites analisadas a tendência para concentrar elementos vestigiais é inferior à das columbitas. Mesmos os elementos Ti e Sn, cujos os óxidos mais abundantes na Natureza têm estrutura de rútilo, parecem concentrar-se preferencialmente em fases derivadas do tipo estrutural α -PbO₂ (wodginite). A esta dificuldade do niobotantalato com estrutura trirútilo em incorporar elementos vestigiais não será estranha a extrema instabilidade da estrutura sob o ponto de vista do modelo de ligações de valência.

Às estruturas “tapiolite” e “columbite” correspondem a dois modelos diferentes de conexões entre os átomos, implicando que na última existam três coordenações diferentes para os átomos de oxigénio, enquanto no trirútilo todos os aniões têm o mesmo tipo de coordenação. Assim, na columbite é violado o Princípio da Máxima Simetria, constante da Teoria das Ligações de Valência, mas consegue-se uma topologia onde coexistem dois tipos de octaedros, minimizando os efeitos da incomensurabilidade pela não partilha de arestas entre tais octaedros. Se só existir um tipo de octaedro, a necessidade de controlar a incomensurabilidade não existe e as estruturas do tipo rútilo serão favorecidas, o que explica a raridade na crosta terrestres de estruturas naturais do tipo α -PbO₂ contendo apenas um tipo de catião.

Sendo a valência de ligação indexada a cada ligação química entre um anião e um catião e proporcional ao número de estados quânticos envolvido na ligação – e assim, indirectamente ao carácter de “covalência” da ligação – verifica-se as ligações M⁵⁺—O nestes minerais têm um carácter superior de covalência relativamente às ligações M²⁺—O. Este aspecto é verificado, de forma bastante fiável, por Espectroscopia de Absorção de Raios-X, associada a métodos de simulação *ab-initio*, conforme exposto no capítulo 5. Assim, os espectros da descontinuidade *K* do oxigénio na columbite e na tapiolite mostram aspectos

explicáveis por uma forte hibridação de níveis $2p$ do oxigénio com níveis $4d$ e $5d$, do nióbio e do tântalo, respectivamente, fraccionados pelo campo cristalino em níveis análogos a e_g e $2t_g$, separados pela energia $10D_q$. Estes estados foram mencionados como **a** e **b**, na discussão apresentado no capítulo 5, e foram identificados através dos resultados da simulação.

O contributo de níveis energéticos do ferro ou do manganês não tão evidente nos espectros $1s$ do oxigénio, excepto quando existam quantidades importantes de ferro férrico. Na amostra tal-qual encontra-se já algum Fe^{3+} , mas os efeitos da oxidação são mais evidentes em resultado dos tratamentos térmicos a que se submeteram os espécimes com o intuito de induzir ordenação catiónica. Esta oxidação é mais visível nos espectros recolhidos em modo TEY do que nos captados em modo FY, significando que é mais intensa à superfície do fragmento utilizado na experiência. Os espectros $L_{2,3}$ dos metais $3d$ também registam de uma forma muito clara a oxidação, incrementando a intensidade de pormenores de L_3 , sintomáticos do incremento de estados livres em orbitais $3d$. Curiosamente, esta oxidação é especialmente intensa na tapiolite e não se observando na amostra de columbite com composição pura $MnTa_2O_6$, que também se manifestou como ordenado no estudo por difracção de raios-X.

A susceptibilidade dos catiões $3d$ à oxidação está relacionada com a intensidade do seu carácter sobreligado; a oxidação será, pois, mais intensa na tapiolite e nas columbites com um elevado grau de desordem, porque os octaedros ocupados por Fe ou Mn partilharão arestas com octaedros ocupados por Ta ou Nb (subligados, como se disse), incrementando o carácter sobreligado do ferro e do manganês.

A oxidação implica uma redução de raio iónico, que, embora pouco significativa, facilitará a difusão dos catiões inerente ao processo de ordenação catiónica. Os trajectos a percorrer pelos catiões envolverão sempre as posições octaédricas vagas; assim, o empacotamento hexagonal dos aniões nas columbites facilitará a difusão porque neste arranjo os octaedros sub- e sobrejacentes partilham faces.

O presente trabalho procurou contribuir para compreensão da cristaloquímica de um grupo de minerais com tipos de estrutura e espaço composicional bem definidos. Recorreu-se a técnicas avançadas, inovadoras na sua aplicação a estes minerais. No entanto, não se pretende advogar aqui que se revolveram todos os problemas que estes materiais geológicos encerram, mas tão-somente que se contribuiu, para o esclarecimento dessas questões.

O estudo efectuado suscitou problemas que requerem aproximações experimentais inovadoras. A forma como os elementos vestigiais se concentram em microdomínios e as dúvidas que suscita o seu comportamento durante o processo de ordenação catiónica sugerem a necessidade da utilização de microscopia de transmissão com alta resolução (High

Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM), com o intuito de despistar a eventual existência de nanodomínios. O eventual rearranjo desses nanodomínios de forma ordenada poderá ser analisado recorrendo à difracção difusa em monocristal e análise do perfil das reflexões em difractograma.

Apesar de não ter havido a possibilidade, logística e temporal, de realizar estudos de campo, a eventual implementação do modelo de enriquecimento em elementos vestigiais, à escala do corpo pegmatítico, é importante no sentido de valorizar os recursos minerais, objectivo final do contexto geológico da presente dissertação.

Bibliografia

- Abbas, M. K. (1991) Utilisation du rayonnement synchrotron pour la caractérisation d'éléments traces par fluorescence-X (aspect quantitatif). Thèse de Doctorat de l'Université Pierre & Marie Curie, pp 152.
- Abbate, M., de Groot, F.M.F., Fuggle, J.C., Fujimori, A., Strebel, O. Lopez, F., Domke, M., Kaindl, G., Sawatzky, G.A., Takano, M., Takeda, Y., Eisaki, H., & Uchida, S. (1992) Controlled-valence properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ studied by soft x-ray absorption spectroscopy. *Phys. Rev. B*, **46**, 4511-4519.
- Adams F., Janssens, K. & Snigirev, A. (1998) Microscopic X-ray fluorescence analysis and related methods with laboratory and synchrotron radiation sources. *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 319-331.
- Adams, S. (2000) Modelling ion conduction pathways by bond valence pseudopotential maps. *Solid State Ionics*, **136**, 1351-1361.
- Adams, S., & Maier, J. (1998) Ag migration pathways in crystalline and glassy solid electrolytes AgI-AgMxOy . *Solid State Ionics*, **105**, 67-74.
- Adams, S. & Swenson, J. (2002) Pathway models for fast ion conductors by combination of bond valence and reverse Monte Carlo methods. *Solid State Ionics*, **154**, 151-159.
- Afonso, R.S., & Marques, J. M. (1993) Recursos minerais da República de Moçambique. Afonso, R.S., Marques, J. M. Instituto de Investigação Científica Tropical (IICT) – Ministério da Ciência e Tecnologia, 149 pp.
- Afonso, R.S., Marques, J. M. & Ferrara, M. (1998) A evolução Geológica de Moçambique. Instituto de Investigação Científica Tropical (IICT) – Ministério da Ciência e Tecnologia, 95 pp.
- Ahuja, R., Rekh, S., Saxena S. K. & Johansson B. (2001) High-pressure structural phase transitions in RuO_2 and its geophysical implication. *J. Phys. Chem. Solids*, **62**, 2035-2037.
- Ahuja, R. & Dubrovinsky, L. S. (2002) High-pressure structural phase transitions in TiO_2 and synthesis of the hardest known oxides *J. Phys.: Condens. Matter.*, **14**, 10995-10999.
- Aleksandrov V.B. (1960) The crystalline structure of fersmite. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **132**, 669-672.
- Altermatt, D. & Brown, I.D. (1985) The automatic searching for chemical bonds in Inorganic Crystal Structure Database, *Acta Cryst. B*, **41**, 240-244.
- Alves, L.C., Breese, M.B.H., Alves, E., Paúl, A., da Silva, M.R., da Silva, M.F. & Soares, J.C. (2000) Micron-scale analysis of SiC/SiC_f composites using the new Lisbon nuclear microprobe. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **161-163**, 334-338.
- Ananta, S., Brydson, R. & Thomas, N. W. (1999a) Synthesis, formation and characterisation of MgNb_2O_6 powder in a columbite-like phase. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**, 355-362.
- Ananta S., Brydson R. & Thomas N.W. (1999b) Synthesis, formation and characterisation of FeNbO_4 powders. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**, 489-496 .
- Ankudinov, A.L. Ravel, B. Rehr, J.J. Conradson, S.D (1998) Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of X-ray-absorption near-edge structure. *Phys. Rev. B*, **58**, 7565-7576.
- Ankudinov A. L. & Rehr J. J. (2001) Theoretical Simulation of X-ray Spectra using the FEFF8 Code. ANALYSIS2001 Tools for the Analysis and Interpretation of Experimental Data A Joint CCP3 and SRRTNet Training Workshop 13th-15th November 2001 CLRC Daresbury Laboratory.
- Ankudinov, A., Ravel, B. & Rehr, J.J. (2002a) Manual of FEFF8, the FEFF project, Dep. of Physics, Univer. of Washington.
- Ankudinov A.L. Nesvizhskii A.I. Rehr, J.J. (2002b) Dynamic screening in $L_{2,3}$ -transition metal x-ray absorption. arXiv: cond-mat/0203097.
- Arlt, T.; Bermejo, M.; Blanco, M.A.; Gerward, L.; Jiang, J.Z., Olsen. J.S. & Recio, J.M. (2000). High-pressure polymorphs of anatase TiO_2 . *Phys. Rev. B*, **61**, 14414-14419.
- Auricchio C., Orlandi P., Pasero M. & Perchiazzi N. (1993) Uranopolycrase, the uranium-dominant analogue of polycrase-(Y), a new mineral from Elba Island, Italy, and its crystal structure. *Eur. J. Mineral.*, **5**, 1161-1165.
- Auwer, C. Den, Simoni, E., Conradson, S.D., Leon, J.M. de, Moisy, P. & Beres, A. (2000) X-ray absorption L_{III} and M_V edges of hexavalent lower actinides. *Cr. Acad. Sci., II C* **3**, 327-333.
- Bank, F.H., Bank H. & Henn U. (1994) On the colour of tourmalines from Mozambique – their causes and alterations (abstract). 16th General Meeting, International Mineralogical Association, September 4-9, Pisa, Italy, p. 28.
- Barth, M.G., McDonough, W.F. & Rudnick, R.L. (2000) Tracking the budget of Nb and Ta in the continental crust. *Chem. Geol.*, **165**, 197-213.
- Basto, M.J., Figueiredo, M.O., Legrand, F., Chevallier, P., Melo, Z. & Ramos, M.T. (1995) Gold assessment in micas by XRF using synchrotron radiation. *Chem. Geol.*, **124**, 83-90.
- Baur, W.H. (1994) Rutile-type derivatives *Z. Kristallogr.*, **209**, 143-150.

- Bergerhoff G., Sievers R. & Hundt, R. (1979) Inorganic crystal-structure data-base. *Z Kristallogra.*, **149**, 184-185.
- Blasse, G., Dirksen, G. J. & Korte P. H. M. (1981) Materials with cationic valence and conduction bands for photoelectrolysis of water. *Mater. Res. Bull.* **16**, 991-998.
- Bohic, S., Simionovici, A., Snigirev, A., Ortega, R., Devès, G., Heymann, D., & Schroer, C. G. (2001) Synchrotron hard x-ray microprobe: Fluorescence imaging of single cells. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 3544-3546.
- Bonnin-Mosbah M., Metrich N., Susini J., Salome M., Massar D. & Menez B. (2002) Micro X-ray absorption near edge structure at the sulfur and iron K-edges in natural silicate glasses. *Spectrochim. Acta B*, **57**, 711-725.
- Bouldin, C., Sims, J., Hung, H., Rehr, J.J. & Ankudinov, A.L. (2001) Rapid calculation of x-ray absorption near edge structure using parallel computation. *X-ray Spectrom.*, **30**, 431-434.
- Brese, N.E. (1997) A bond valence analysis of electroluminescent ZnS:Cu, Cl to elucidate the aging mechanism. *Z. Kristallogra.*, **212**, 179-185.
- Brown, G.E., Jr., Waychunas G.A., Stohr, J. & Satta F. (1986) Near-edge structure of oxygen in inorganic oxides: effect of local geometry and cation type. *J. Physique C8*, **47**, 685-689.
- Brown, G.E., Jr., Calas, G., Waychunas, G.A. & Petiau, J. (1988) X-ray absorption spectroscopy and its applications in mineralogy and geochemistry. In *Spectroscopic methods in mineralogy and geochemistry*, eds. Hawthorne, F.C, Reviews in mineralogy, **18**, Mineralogical Society of America.
- Brown, G.E. Jr, Farges F. & Calas G. (1995) X-ray Scattering and X-ray Spectroscopy Studies of Silicate Melts. In *Structure, dynamics and properties of silicate melts*, eds. Stebbins, J. F, McMillan, P.F. & Dingwell, D.B. Reviews in mineralogy, **32**, Mineralogical Society of America.
- Brown, I.D. (1976) Bond Valence Theory .1. new twist to an old description of chemical bonding. *J. Chem. Educ.*, **53**, 100-102
- Brown, I.D. (1992) Chemical and steric constraints in inorganic solids, *Acta Cryst. B*, **48**, 553-572.
- Brown, I.D. (1997a) Bond valence Methods. In *Computer modelling in inorganic crystallography*, eds. Catlow, C.R.A. Academic Press, 340 pp.
- Brown, I. D. (1997b) Influence of chemical and spatial constraints on the structures of inorganic compounds. *Acta Cryst. B53* 381-393.
- Brown, I. D. (2000) The Bond Valence Model as a tool for teaching inorganic chemistry: the ionic model. *J. Chem. Education*, **77**, 1070-1075.
- Brown, I. D. (2002) *The Chemical Bond in Inorganic Chemistry - The Bond Valence Model*. Oxford University press, 288 pp.
- Brown, I.D. & Altermatt, D. (1985) Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database, *Acta Cryst. B*, **41**, 244-247.
- Calas, G., Brown, G.E., Jr., Waychunas, G.A. & Petiau, J. (1987) X-ray absorption spectroscopic studies of silicate glasses and minerals. *Phys. Chem. Minerals*, **15**, 19-29.
- Campbell, J.L. & Wang, J.X. (1991) Improved model for the intensity of low energy tailing in Si(Li) X-ray spectra. *X-ray Spectrom.*, **20**, 191-197.
- Campbell, J.L. & Czamanske G.K. (1998) Micro-PIXE in earth science. In *Applications of Microanalytical Techniques to Understanding Mineralizing Processes* (eds. M.A. McKibben, W.C.P. Shanks III, W.I. Ridley) Society of Economic Geologists Short Course; Reviews of Economic Geology **7**, 169-185.
- Černý, P., Paul, B. J., Hawthorne, F. C. & Chapman, R. (1981) A niobian rutile-disordered columbite intergrowth from the Huron claim pegmatite, southeastern manitoba. *Can. Mineral.*, **19**, 541-548.
- Černý, P. & Ercit, & Scott T. (1989) Some recent advances in the mineralogy and geochemistry of Nb and Ta in rare-element pegmatites. *Bull. Minéral.*, **108**, 499-532.
- Cerný, P., Ercit, T. S. & Wise, M. A. (1992) The tantalite-tapiolite gap: natural assemblages versus experimental data. *Can. Mineral.*, **30**, 587-596.
- Černý, P., Ercit, T. S., Wise, M. A., Chapman, R. & Buck, H. M. (1998) Compositional, structural and phase relationships in titanian ixiolite and titanian columbite – tantalite. *Can. Mineral.* **36**, 547-561.
- Černý, P., Chapman R. & Masau M. (2000) Two-stage exsolution of a titanian (Sc,Fe³⁺)(Nb,Ta)O₄ phase in niobian rutile from southern Norway. *Can. Mineral.*, **38**, 907-914.
- Chevallier, P. (1988) Synchrotron radiation applied to X-ray fluorescence analysis; in *X-ray spectroscopy in atomic and solid state physics* (Ferreira, J.G. & Ramos, M.T., eds.), 237-254, Plenum Press.
- Chevallier, P, Dhez, P., Legrand, F., Erko, A., Agafonov, Y., Panchenko, L. A. & Yakshin, A. (1996) The Lure-IMT X-ray fluorescence photon microprobe. *J. Trace Microprobe Tech.*, **14**, 517-539.
- Cid-Dresdner, H. & Escobar, C. (1968) The crystal structure of ferberite, FeWO₄. *Z. Kristallogra.*, **127**, 61-72.
- Clark, A.M. & Fejer, E.E. (1978) Tapiolite, its chemistry and cell dimensions. *Mineral. Mag.*, **42**, 477-480.

- Cressey G., Henderson C.M.B. & van der Laan, G. (1993) Use of L-edge X-ray-absorption spectroscopy to characterize multiple valence states of 3d transition –metals – a new probe for mineralogical and chemical research. *Phys. Chem. Miner.*, **20**, 111-119.
- Cummings J. P. & Simonsen S. H. (1970) The crystal structure of calcium niobate (CaNb₂O₆), *Am. Mineral.*, **55**, 90-97.
- de Bruijn, H., Beukes, G. J., Westhuizen W. A. van der & Nkhoma, J. E. S. (2000) A unique variety of pseudo-ixiolite from the Mpererezi pegmatite, Mzimba district, Malawi. *N. Jb. Miner. Mh.*, **4**, 175-192.
- de Groot, F.M.F (1991) X-ray absorption of transition metal oxides, PhD Thesis, Katholieke Universiteit Nijmegen, 239 pp.
- de Groot, F.M.F. (1994) X-ray absorption and dichroism of transition metals and their compounds , *J. Elec. Spec.* **67**, 529.
- de Groot, F.M.F., Grioni, M., Fuggle, J.C., Ghijsen, J., Sawatzky, G.A. & Petersen H. (1989) Oxygen 1s XAS of transition metal oxides, *Phys. Rev. B.*, **40**, 5715.
- de Groot, F.M.F., Fuggle, J.C., Thole, B.T. & Sawatzky, G.A. (1990) 2p x-ray absorption of 3d transition-metal compounds: an atomic multiplet description including the crystal field. *Chem. Rev.*, **42**, 5459-5468.
- de Groot, F.M.F, Figueiredo, M.O., Basto, M.J., Abbate, M., Petersen, H. & Fuggle, J.C. (1992) 2p x-ray absorption of titanium in minerals *Phys. Chem. Minerals*, **19**, 140-147.
- Dewhurst, J. K. & Lowther J. E. (1996) High-pressure structural phases of titanium dioxide, *Phys. Rev. B*, **54**, 3673-3675.
- Docherty F.T., Craven, A.J., McComb, D.W. & Skakle, J. (2001) ELNES investigations of the oxygen K-edge in spinels. *Ultramicroscopy*, **86**, 273-288.
- Douillard L., Jollet F., Bellin C., Gautier M. & Duraud J. P. (1994) The electronic structure of KNbO₃: an XPS and XAS study. *J. Phys.: Condens. Matter*, **6**, 5039-5052.
- Dubrovinskaia, N. A. & Dubrovinsky, L. S. (2001) High-Pressure silica polymorphs as hardest known oxides. *Mater. Chem. Phys.*, **68**, 77-79.
- Dubrovinskaia, N. A., Dubrovinsky, L. S., Saxena, S. K., Tutti, F., Rekh, S. & Le Bihan, T. (2001) Direct transition from cristobalite to post-stishovite α -PbO₂-like silica phase. *Eur. J. Mineral.*, **13**, 479-483.
- Dubrovinsky, L. S., Saxena, S. K., Lazor, P., Ahuja, R., Eriksson O., Wills, J. M. & Johansson B. (1997) Experimental and theoretical identification of a new high-pressure phase of silica. *Nature*, **388**, 362-365.
- Dubrovinsky, L. S., Dubrovinskaia, N. A., Swamy, V., Muscat, J., Harrison, N. M., Ahuja, R., Holm, B. & Johansson, B. (2001) The hardest known oxides. *Nature*, **410**, 653-654.
- Dyar, M.D., Delaney, J.S., Sutton, S.R. & Schaefer, M.W. (1998) Fe³⁺ distribution in oxidized olivine: A synchrotron micro-XANES study. *Am. Mineral.*, **83**, 1361-1365.
- Ehrenberg, H., Wltschek, G., Theissmann, R., Weitzel, H. Fuess, H. & Trouw, F. (2000) The magnetic structure of FeNbO₄. *J. Magn. Magn. Mater.*, **218**, 261-265.
- Eicher, S.M., Geedan, J.E. & Lushington, K.J. (1986) The magnetic properties of FeTa₂O₆. Magnetic structure and low-dimensional behaviour, *J. Solid State Chem.*, **62**, 220-230.
- El Goresy, A., Chen, M., Gillet, P., Dubrovinsky, L., Graup, G. & Ahuja, R. (2001) A natural shock-induced dense polymorph of rutile with α -PbO₂ structure in the suevite from the ries crater in Germany. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, **192**, 485-495.
- Ercit, T. S. (1994) The geochemistry and crystal chemistry of columbite-group minerals from granitic pegmatites, southwestern Grenville province, Canadian shield. *Can. Mineral.*, **32**, 421-438.
- Ercit, T. S., Wise, P. & Černý P. (1995) Compositional and structural systematics of the columbite group. *Am. Mineral.*, **80**, 613-619.
- Ercit, T. S., Hawthorne, F. C. & Černý, P. (1992a) The wodginite group. I. Structural crystallography. *Can. Mineral.*, **30**, 597-611.
- Ercit, T. S., Černý, P. Hawthorne, F. C. & McMillan, C. A. (1992b) The wodginite group. II. Crystal chemistry. *Can. Mineral.*, **30**, 613-631.
- Ercit, T. S. & Černý, P. (1988) The crystal structure of foordite. *Can. Mineral.*, **26**, 899-903.
- Ewing R.C. (1975) Crystal-chemistry of complex niobium and tantalum oxides, 4. metamict state. – Discussion. *Am. Mineral.*, **60**, 728-733.
- Ewing, R. C. (1976) Metamict columbite reexamined. *Mineral. Mag.*, **40**, 898-899. .
- Farges, F. (1997) Coordination of Ti⁴⁺ in silicate glasses: a high-resolution XANES spectroscopy study at Ti K edge. *Am. Mineral.*, **82**, 36-43.
- Farges, F., Brown, G.E. & Rehr, J.J. (1997) Ti K-edge XANES studies of oxides: Theory vs. experiment. *J. Phys IV*, **7** (C2), 191-193.
- Ferguson, R. B., Hawthorne, F. C. & Grice, J. D. (1976) The crystal structures of tantalite, ixiolite and wodginite from bernic lake, Manitoba II. Wodginite. *Can. Mineral.*, **14**, 550-560.

- Fernández, J.E. (2000) Interaction of X-rays with matter; in *Microscopic X-ray fluorescence analysis* (in K. Janssens, F. Adams & A. Rindby, eds.), 17-62, John Wiley & Sons.
- Ferrari C.R. & Hernandez A.C. (2002) MgTa₂O₆ and ZnTa₂O₆ ceramics from oxide precursors. *J. Eur Ceram. Soc.*, **22**, 2101-2105.
- Figueiredo Barros & Martins Vicente (1963) Estudo dos campos pegmatíticos da Zambézia, Rel. Interno da Junta de Energia Nuclear.
- Figueiredo, M.O. (1989) puncherd-card files for inorganic crystal structure-types. *Garcia de Horta, Ser. Geol.*, **12**, 47-56.
- Figueiredo, M.O., Ferreira da Silva, J. Frey Ramos, A., Rosa Nunes, M., Correia dos Santos, A. & Costa, M.D. (1988) Structural singularities of superconducting Y-Ba-Cu oxides. *Physica C*, **153-155**, 944-945.
- Figueiredo, M.O, Veiga, J.P & Pereira da Silva, T. (1999a) Non-destructive chemical characterization of cultural materials using synchrotron radiation X-ray fluorescence. *Proceedings of 6th International conference on "Non-destructive testing and microanalysis for the diagnostic and conservation of the cultural and environmental heritage"*, Rome, 17-20 May 1999.
- Figueiredo, M.O., Silva, T.P., Basto, M.J., Ramos, M.T. & Chevallier P. (1999b) Indirect monitoring of heavy metals in volcanic gases by synchrotron X-ray microprobe (μ -SRXRF) qualitative analysis of sublimates. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **14**, 505-507.
- Figueiredo, M.O., Ramos, M.T., da Silva, T.P., Basto, M.J. & Chevallier, P. (1999c) Synchrotron XRF microprobe analysis of geological samples: Influence of size and orientation of single mineral grains. *X-ray Spectrom.*, **28**, 251-254.
- Figueiredo, M.O. & Mirao, J. (2002) Electronic state of oxygen in oxide minerals: an XAS study on the influence of cationic environment. *Eur. J. Mineral.*, **14**, 1061-1067.
- Figueiredo M.O., Veiga, J.P & Mirao, J. (2003) 13th ESRF users meeting, Grenoble, 10-14 February 2003.
- Foley, S. F., Barth, M G. & Jenner, G. (2000) Rutile/melt partition coefficients for trace elements and an assessment of the influence of rutile on the trace element characteristics of subduction zone magmas. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**, 933-938.
- Fraser, D. G. (1995) The nuclear microprobe – PIXE, PIGE, RBS, NRA and ERDA. In *Microprobe Techniques in Earth Sciences*, (ed. Potts, P.J., Bowles, J.F.W. Reed, S.J.B. & Cave, M.R.) Chapman & Hall, London.
- Frenkel, A.I., Korshin, G.V. & Ankudinov, A.L. (2000) XANES study of Cu²⁺-binding sites in aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 2138-2142.
- Frentrup, W., Schröder, D. & Manzke, R. (1996): Correction of self-absorption on XAS measurements in fluorescence mode. *XAFS IX, Grenoble* (poster).
- Fujishima, A., Rao, T. N. & Tryk, D. A. (2000) Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol.*, **C 1**, 1-21.
- Fujishima, A. & Honda, K. (1972) Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, **238**, 37-38.
- Galoisy, L., Calas, G. & Arrio, M.A. (2001) High-resolution XANES spectra of iron in minerals and glasses: structural information from the pre-edge region. *Chem. Geol.*, **174**, 307-319.
- Garrett J.D., Greedan J.E., Faggiani R., Carbotte S. & Brown I.D. (1982) Single-crystal growth and structure determination of Ag₁₆I₁₂P₂O₇. *J. Solid. State. Chem.*, **42**, 183-190.
- Garvie, L.A.J., Craven, A.J. & Brydson, R. (1994) Use of Electron-Energy- Loss Near-Edge Fine-Structure in the study of minerals. *Am. Mineral.*, **79**, 411-425 .
- George, A. R. & Catlow C. R. A. (1996) The computational investigation of the phase transition from the GeO₂ α -quartz structure to the rutile structure. *J. Solid State Chem.* **127**, 137-144.
- Gerward, L. & Olsen J. S. (1997) Post-rutile high-pressure phases in TiO₂. *J. Appl. Crystallogr.*, **30**, 259-264.
- Gilbert H., Frazer, B.H., Conrad, P.G. Nealson, K.H., Haskel, D., Lang, J.C., Srajer, G. & De Stasio, G. (2003) Multiple scattering calculations of bonding and X-ray Absorption Spectroscopy of manganese oxides. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 2839-2847.
- Giuli, G., Paris, E., Wu, Z., Berrettoni, M., Ventura, G.D. & Montana, A. (2000) Nickel site distribution and clustering in synthetic double-chain silicates by experimental and theoretical XANES spectroscopy. *Phys. Rev. B*, **62**, 5473-5477.
- Gnanasekar, K. I., Jayaraman, V., Prabhu, E., Gnanasekaran, T. & Periaswami, G. (1999) Electrical and sensor properties of FeNbO₄: a new sensor material. *Sens. Actuators B*, **55**, 170-174.
- González-Platas J., González-Silgo C. & Ruiz-Perez C. (1999) VALMAP2.0: contour maps using the bond-valence-sum method. *J. Appl. Crystallogr.*, **32**, 341-344.
- González-Platas J. & González-Silgo C. (1998) VALMAP1.0 – a program for the calculation and visualization of contour maps of bond-valence-sum. *J. Appl. Crystallogr.*, **31**, 826.

- Graham J. & Thornber. M.R. (1974a) Crystal-chemistry of complex niobium and tantalum oxides, 1. Structural classification of MO₂ phases. *Am. Mineral.*, **59**, 1026-1039 .
- Graham J. & Thornber. M.R. (1974b) Crystal-chemistry of complex niobium and tantalum oxides, 2. Composition and structure of Wodginite. *Am. Mineral.*, **59**, 1040-1044.
- Graham J. & Thornber. M.R. (1974c) Crystal-chemistry of complex niobium and tantalum oxides, 4. metamitic state. *Am. Mineral.*, **59**, 1047-1050.
- Graham J. & Thornber. M.R. (1975) Crystal-chemistry of complex niobium and tantalum oxides, 4. metamitic state. – Reply *Am. Mineral.*, **60**, 734-734 .
- Grice, J.D., Černý, P., & Ferguson, R.B. (1972) The Tanco pegmatite at Bernic Lake, Manitoba. II. Wodginite, tantalite, pseudo-ixiolite and related minerals. *Can. Mineral.*, **11**, 609–642.
- Grice, J. D., Ferguson, R. B. & Hawthorne, F. C. (1976) The crystal structures of tantalite, ixiolite and wodginite from Bernic lake, Manitoba I. Tantalite and ixiolite. *Can. Mineral.*, **14**, 540-549.
- Guillen-Viallet, V., Marucco, J. F. & Ghysel, M. (2001) Synthesis, characterization, electrical and magnetic properties of CrTa₂O₆ and CrNb₂O₆. *J. Alloys Compd.* **317-318**, 127-131.
- Guochang, L., Bicelli, L. P. & Razzini, G. (1991) Photoelectrochemical characterization of NiNb₂O₆. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **21**, 335-346.
- Haack, N., Ceballos, G., Wende, H., Baberschke, K., Arvanitis, D., Ankudinov. A.L. & Rehr, J.J. (2000) Shape resonances of oriented molecules: ab initio theory and experiment on hydrocarbon molecules *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 614-617.
- Hallmeier, K.H., Uhlig, I. & Szargan, R. (2002) Sulphur L_{2,3} and L₁ XANES investigations of pyrite and marcasite. *J. Electron. Spectrosc.*, **122**, 91-96.
- Hansen, S., Landa-Cánovas, A., Stahl, K & Nilsson, J. (1995) Cation ordering waves in trirutiles. When X-ray crystallography fails?, *Acta Cryst. A*, **51**, 514-519.
- Hasnain, S.S., Kamitsubo, H. & Mills, D.M. (2001) New synchrotron radiation sources and the next-generation light sources. *J. Synchrotron Radiat.*, **8**, 1171-1171.
- Hazen R.M., Downs R.T. & Prewitt, C.T. (2000) Principles of Comparative Crystal Chemistry. In High-temperature and high-pressure crystal chemistry, eds. Hazen R.M. & Downs R.T., *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. **41**, Mineralogical Society of America.
- Heid, C., Weitzel, H., Bourdarot, F., Calemczuk, R., Vogt, T. & Fuess, H. (1996) Magnetism in FeNb₂O₆ and NiNb₂O₆. *J. phys.*, **8**, 10609-10625.
- Heid, C., Weitzel, H., Burette, P., Winkelmann, M., Ehrenberg, H. & Fuess, H. (1997) Magnetic phase diagrams of CoNb₂O₆. *Physica B*, **234-236**, 574-575.
- Holland T.J.B. & Redfern S.A.T. (1997) Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. *Mineral. Mag*, **61**, 65-77.
- Husson E., Repelin, Y., Nguyen Quy Dao & Brusset, H. (1977) Characterization of different bondings in some divalent metal niobates of columbites structure. *Mat. Res. Bull*, **12**, 1199-1206.
- Ice, G.E. (1997) Microbeam-forming methods for synchrotron radiation. *X-ray Spectrometry*, **26** (6), 315-326.
- Iida, A. (2000) Instrumentation for μ-XRF at synchrotron sources, in *Microscopic X-ray fluorescence analysis* (K. Janssens, F. Adams & A. Rindby, eds.), 63-94, John Wiley & Sons.
- International Tables for crystallography, Vol. A Space group symmetry, Ed. T. Hahn, pub. IUCr, D. Ridel Publ. Co. 1983.
- Janssen, K. & Adams, F. (2000) Applications in art and archaeology, in *Microscopic X-ray fluorescence analysis* (K. Janssens, F. Adams & A. Rindby, eds.), 291-314, John Wiley & Sons.
- Jollet F., Petit T., Gota S., Thomat N., Gautier-Soyer M. & Pasturel A. (1997) The electronic structure of uranium dioxide: an oxygen K-edge x-ray absorption study. *J. Phys.: Condens. Matter*, **9**, 9393-9401.
- Jones, K. W. (2000) Applications in the geological sciences; in *Microscopic X-ray fluorescence analysis* (K. Janssens, F. Adams & A. Rindby, eds.), 247-290, John Wiley & Sons.
- Kang, S.X., Sun, X., Ju, X., Huang, Y.Y., Yao, K, Wu, Z.Q. & Xian, D.C. (2002) Measurement and calculation of escape peak intensities in synchrotron radiation X-ray fluorescence analysis. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **192**, 365-369.
- Kato, H. & Kudo, A. (1998) New tantalite photocatalysts for water decomposition into H₂ and O₂. *Chem. Phys. Lett.*, **295**, 487-492.
- Kendelewicz, T., Liu, P., Doyle, C.S., Brown, G.E., Nelson, E.J. & Chambers, S.A. (1999) X-ray absorption and photoemission study of the adsorption of aqueous Cr(VI) on single crystal hematite and magnetite surfaces. *Surf. Sci.*, **424**, 219-231.
- Klein, V. S. & Weitzel, H. (1976) Magnetische struktur von Mn (Nb_{0,5}Ta_{0,5})₂O₆, manganotantalite. *Acta Crystallogr. A*, **32**, 587.

- Kraus W. & Nolze G (1996) POWDER CELL - A program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns *J. Applied. Cryst.* **29**, 301-303.
- Kremer, R. K. & Greedan, J.E. (1988) Magnetic ordering in CoTa_2O_6 and NiTa_2O_6 . *J. Solid State Chem.*, **73**, 579-582.
- Kunz, M. & Brown, I.D. (1995) Out-of-center distortions around octahedrally coordinated d^0 transition metals, *J. Solid State Chem.*, **115**, 395-406.
- Kurata, H. & Colliex, C. (1993) Electron-energy-loss core-edge structures in manganese oxides. *Phys. Rev. B*, **48**, 2102-2108.
- Lavrentyev, A.A., Gabrelian, B.V., Nikiforov, I.Y. & Rehr, J.J. (1999) Ab initio XANES calculations for KCl and PbS. *J. Phys. Chem. Solids.*, **60**, 787-790.
- Lavrentyev, A.A., Nikiforov, I.Y., Dubeiko, V.A., Gabrelian, B.V. & Rehr, J.J. (2001) The use of the FEFF8 code to calculate the XANES and electron density of states of some sulfides. *Synchrotron Radiat.*, **8**, 288-290.
- Lavrentyev, A.A., Gabrelian, B.V., Dubeiko, V.A., Nikiforov, I.Y. & Rehr, J.J. (2002) Experimental and theoretical X-ray K-spectra of sulfur of zincblende-based compounds $\text{AgGaS}_2\text{-CdGa}_2\text{S}_4\text{-InPS}_4$. *J. Phys. Chem. Solids.*, **63**, 227-231.
- Leal Gomes, C. (1994) Estudo estrutural e paragenético de um sistema pegmatóide granítico – O campo aplito-pegmatítico de Arga, Minho, Portugal. Tese de Doutoramento, apresentada à Universidade do Minho, 695 pp.
- Leal Gomes, C. (1999a) Diferenciação paragenética e fraccionação dos niobo-tantalatos do grupo pegmatítico de Naípa, Zambézia, Portugal. Actas II congresso Ibérico / XI Semana de Geoquímica, Lisboa, Portugal, 81-85.
- Leal Gomes, C. (1999b) Indicadores paragenéticos das mineralizações pegmatíticas na área da concessão Naípa, Zambézia, Portugal. Actas II congresso Ibérico / XI Semana de Geoquímica, Lisboa, Portugal, 121-124.
- Lee, H., Hong, K. & Kim, S. (1997) Dielectric properties of MNb_2O_6 compounds (Where M = Ca, Mn, Co, or Zn). *Mater. Res. Bull.*, **32**, 847-855.
- Li, D.E., Bancroft, G.M., Fleet, M.E., Feng, X.H. & Pan, Y. (1995) Al K-edge XANES spectra of aluminosilicate minerals *Am. Mineral.*, **80**, 432-440.
- Lian J., Wang L.M., Lumpkin G.R. & Ewing R.C. (2002) Heavy ion irradiation effects of brannerite-type ceramics. *Nucl. Instrum. Meth B*, **191**, 565-570.
- Lidgren, E.S. (2000) X-ray fluorescence analysis: energy dispersive; in *Encyclopedia of analytical chemistry* (R.A. Meyers, eds.), 1-12, John Wiley & Sons.
- Lima de Faria, J. (1964) Identification of metamitic minerals by X-ray powder photographs. *Estudos, Ensaios e Documentos*, **112**, Junta de Investigação do Ultramar.
- Łodziana Z. & Parlinski K. (2001) Ab initio studies of high-pressure transformations in GeO_2 . *Phys. Rev. B*, **63**, 1-7.
- Lopes Nunes, J.E. (1973) Contribution à l'étude mineralogique et géochimique des pegmatites du Mozambique. These présentée à Université de Nancy I pour l'obtention du grade de Docteur ès Science Naturelles.
- Lopes, A.E. (2001) Estudo, síntese e caracterização estrutural de famílias de niobotantalatos com estrutura columbite e rútilo. Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 243 pp.
- Lumpkin G.R., Smith K.L. & Blackford M.G. (2001) Heavy ion irradiation studies of columbite, brannerite, and pyrochlore structure types. *J. Nucl Mater*, **289**, 177-187.
- Luo, W., Ma, Y.Z., Zou, G. T., Mao, G. T., Wang, Z. C. & Wang, Y. (2002) High-pressure synchrotron studies on TiO_2 -II nanocrystallite doped with SnO_2 . *J. Phys.: Condens. Matter*, 11069-11075.
- Maeda, M., Yamamura T. & Ikeda T. (1987) Dielectric characteristics of several complex oxide ceramics at microwave frequencies. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 76-79.
- Masau, M., Černý, P. & Chapman, R. (2000) Exsolution of zirconian-hafnian wodginite from manganoantantalite, Annie Claim #3 granitic pegmatite, southeastern Manitoba, Canada. *Can. Mineral.*, **38**, 685-694.
- Mello, V. D., Zawislak, L. I., Marimon da Cunha, J. B., Kinast, E. J., Soares, J. B. & dos Santos, C. A. (1999) Structure and magnetic properties of layered $(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})\text{Ta}_2\text{O}_6$ compounds. *J. Magn. Mater.* **196-197**, 846-847.
- Metrich, N., Bonnin-mosbach, M., Sussini J., Menez, B. & Galois, L. (2002) Presence of sulfite (SIV) in arc magmas : Implications for volcanic sulfur emissions *Geophysical Research Letter*, **29**, 10.29/2001GL014607 p33-1/33-2.
- Moltaji, H.O., Buban, J.P., Zaborac, J.A. & Browning, N.D. (2000) Simulating the oxygen K-edge spectrum from grain boundaries in ceramic oxides using the multiple scattering methodology. *Micron*, **31**, 381-399.
- Münker, C. (1998) Nb/ta fractionation in Cambrian arc/back arc system, New Zealand: source constraints and application of refined ICP-MS techniques. *Chem. Geol.* **144**, 23-45.
- Muscat J., Swamy, V. and Harrison, N. M. (2002) First-principles calculations of the phase stability of TiO_2 . *Phys. Rev. B*, **65**, Art. No. 224112.

- Neiva, A. M. R. (1996) Geochemistry of cassiterite and its inclusions and exsolution products from tin and tungsten deposits in Portugal. *Can. Mineral.*, **34**, 745-768.
- Nesvizhskii A. I. (2001) Theory and Interpretation of L-shell X-ray Absorption Spectra, PhD thesis, University of Washington, 123 pp.
- Nickel, E.H., Rowland, J.F. & McAdam, R.C. (1963) Ixiolite, a columbite substructure. *Amer. Mineral.*, **48**, 961-979.
- Nolze G & Kraus W (1998) PowderCell 2.0 for Windows. *Powder Diffraction* 13 (4), 256-259.
- O'Keeffe, M. (1989) The prediction and interpretation of bond lengths in crystals, *Structure and Bonding*, **71**, Springer-verlag, 161-191.
- O'Keeffe, M. & Hyde, B. G. (1996) *Crystal Structures I: Patterns and Symmetry*", Mineral Soc. Am., Washington D. C. 453 pp.
- Olsen, J. S., Gerward, L. & Jiang J. Z. (1999) On the rutile/-PbO₂-type phase boundary of TiO₂. *J. Phys. Chem. Solids*, **60**, 229-233.
- Osán, J., Török, S. & Rindby, A. (2000) Environmental and biological applications of μ -XRF, in *Microscopic X-ray fluorescence analysis* (K. Janssens, F. Adams & A. Rindby, eds.), 315-346, John Wiley & Sons.
- Pagola, S., Carbonio, R.E., Alonso J.A. & Fernandez-Diaz, M.T. (1997) Crystal structure refinement of MgNb₂O₆ columbite from neutron powder diffraction data and study of the ternary system MgO-Nb₂O₅-NbO, with evidence of formation of new reduced pseudobrookite Mg_{5-x}Nb_{4+x}O_{15-delta} (1.14 \leq x \leq 1.60) phases. *J. Sol. State Chem.*, **134**, 76-84.
- Paris, E., Giuli, G. & Carroll, M.R. (2001) The valence and speciation of sulphur in glasses by x-ray absorption spectroscopy. *Can. Mineral.*, **39**, 331-339.
- Pollak, M., Gautier, M., Thomat, N., Gota, S., Mackrodt W.C. & Saunders, V.R. (1995) In situ study of the surface phase transitions of alpha-Fe₂O₃ by X-ray absorption spectroscopy at the oxygen K-edge. *Nucl. Instrum. Meth. B*, **97**, 383-386.
- Potts, P.J. (1995) *A handbook of silicate rock analysis*, 622 Blackie Academic & Professional, 622 pp.
- Purans, J., Kuzmin, A., Parent, Ph. & Laffon, C. (1999) Study of the electronic structure of rhenium and tungsten oxides on the O K-edge. *Physica B*, **259-261**, 1157-1158.
- Purans, J., Kuzmin, A., Parent, Ph. & Laffon, C. (2001) X-ray absorption study of the tungsten and molybdenum oxides on the O K-edge. *Electrochim. Acta*, **46**, 1973-1976.
- Ravel, B. (1997) *Ferroelectric Phase Transitions in Oxide Perovskites Studied by XAFS*, PhD thesis, University of Washington, 208 pp.
- Ravel, B. (2001a) ATOMS: crystallography for the X-ray absorption spectroscopy. *J. Synchrotron Rad.*, **8**, 314-316.
- Ravel, B. (2001b) Manual of ATOMS, the FEFF project, Dep. of Physics, Univer. of Washington.
- Reeder, R.J., Lamble, G.M. & Northrup, P.A. (1999) XAFS study of the coordination and local relaxation around Co²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, and Ba²⁺ trace elements. *Am. Mineral.*, **84**, 1049-1060.
- Rehr, J.J. (2003) Excited state electronic structure and the theory of X-ray spectra. *J. Phys: Condens. Matter*, **15**, 5647-5654.
- Rehr J.J. & Albers R.C. (2000) Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. *Rev. Mod. Phys.*, **72**, 621-654.
- Rehr, J.J. Ankudinov, A.L. (2001) Progress and challenges in the theory and interpretation of X-ray spectra; *J. Synchrotron Rad.*, **8**, 61-65.
- Rez, P., Weng, X.D. & Hong, M. (1991) The interpretation of near edge structure *Microsc. Microanal. Microstruc.*, **2**, 143-151.
- Rez, P. Maclaren, J. M. & Saldin, D.K (1998) Application of the Layer Korringa Kohn Rostoker Method to the Calculation of Near Edge Structure in X-ray Absorption and Electron Energy Loss Spectroscopy, *Phys. Rev. B*, **57**, 2620-2627.
- Rez, P., Alvarez, J.R. & Pickard, C. (1999) Calculation of near edge structure. *Ultramicrosc.*, **78**, 175-183.
- Rindby A., Adams F. & Engström, P. (2000) Microfocusing X-ray optics, in *Microscopic X-ray fluorescence analysis* (K. Janssens, F. Adams & A. Rindby, eds.), 63-94, John Wiley & Sons.
- Rita, E.M.C., Alves, L.C., Reis, M.A., Rodrigues, F., Fialho, P. & Soares, J.C. (2001) Analysis of atmospheric aerosols using the Lisbon nuclear microprobe. *Acta Physica Polonica A*, **100**, 781-790.
- Romano, C., Paris, E., Poe, B.T., Giuli, G., Dingwell D.B. & Mottana. A. (2000) Effect of aluminum on Ti-coordination in silicate glasses: A XANES study. *Am. Mineral.*, **85**, 108-117.
- Roth, R.S. & Waring, J.L. (1964) Ixiolite and other polymorphic types of FeNbO₄. *Am. Mineral.*, **49**, 242-246.
- Rudnick, R. L., Barth, M., Horn, I. & McDonough, W. F. (2000) Rutile-bearing refractory eclogites: missing link between continents and depleted mantle. *Science*, **287**, 278-281.

- Ruus, R., Kikas, A., Saar, A., Ausmees, A., Nommiste, E., Aarik, J., Aidla, A., Uustare, T. & Martinson, I. (1997) Ti 2p and O 1s X-ray absorption of TiO₂ polymorphs. *Solid State Commun.*, **104**, 199-203.
- Sahama, T.G. (1980) Minerals of the tanatalite-niobite series from Mozambique, *Bull. Mineral.*, **103**, 190-197.
- Santoro A., Sora I.N. & Huang Q. (1999) Bond-valence analysis of the structure of (Ba_{0.875}Sr_{0.125})RuO₃. *J. Solid. State Chem.*, **143**, 69-73.
- Santos, C. A., Zawislak, L. I., Antonietti, V. Kinast, E. J. & da Cunha, J. B. (1999) Iron oxidation and order-disorder in the (Fe²⁺, Mn)(Ta, Nb)₂O₆ → (Fe²⁺, Mn)Fe³⁺(Ta, Nb)₂O₈ transition. *J. Phys: Condens. Matter.*, **11**, 7021-7033.
- Santos, C.A., Zawislak, L.I., Kinast, E.J., Antonietti, V. & Cunha, J.B.M. (2001) Crystal chemistry and structure of the orthorhombic (Fe, Mn)(Ta, Nb)₂O₆ family of compounds. *Brazilian J. Physics*, **31**, 616-631.
- Sasaki, T. (2002) Stability of rutile-type TiO₂ under high pressure. *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, 10557-10562.
- Scaife D. E. (1980) Oxide semiconductors in photoelectrochemical conversion of solar energy. *Sol. Energy*, **25**, 41-54.
- Schmidbauer, E. & Lebküchner-Neugebauer (1987) ⁵⁷Fe Mössbauer study on compositions of the series Fe³⁺TaO₄-Fe²⁺Ta₂O₆. *Phys. Chem. Miner.*, **15**, 196-200.
- Sharp, T. G., El Goresy, A., Wopenka, B. & Chen, M. (1999) A post-stishovite SiO₂ polymorph in the meteorite shergotty: implications for impact events. *Science*, **284**, 1511-1513.
- Šimůnek, A., Vackář J. & Wiech, G. (1993) Local s, p and d charge distributions and x-ray emission bands of SiO₂: quartz and stishovite. *J. Phys.: Condens. Matter*, **5**, 867-874.
- Šipr, O. (2001) Site dependence of the local density of unoccupied states - an aid for understanding trends in x-ray absorption fine structure *J. Phys.: Condens. Matter*, **13**, 4291-4302 .
- Skowron A. & Brown, I.D. (1990) Refinement of the structure of robinsonite, Pb₄Sb₆S₁₃. *Acta Crystallogr. C*, **46**, 527-531.
- Smith, J.V. & Rivers, M.L. (1995) Synchrotron X-ray microanalysis; in *Microprobe techniques in the Earth sciences* (P.J. Potts, J.F.W. Bowles, S.J.B. Reed & M.R. Cave, eds.), 163-233, Chapman & Hall.
- Smyth J.R., Jacobsen S.D. & Hazen R.M. (2000) Comparative Crystal Chemistry of Dense Oxide Minerals. In *High-temperature and high-pressure crystal chemistry*, eds. Hazen R.M. & Downs R.T., *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. **41**, Mineralogical Society of America. .
- Steele, I.M., Cabri, L.J., Gaspar, J.C., McMahon, G., Marquez, M.A., & Vasconcellos, M.A.Z. (2000) Comparative analysis of sulfides for gold using SXRF and SIMS. *Can. Mineral.*, **38**, 1-10.
- Sturdivant, J.H. (1930) The crystal structure of columbite. *Zeit. Krist., Abt A*, **75**, 88-108.
- Tanaka, I., Kanai, H. & Kojima, H. (1985) The growth of tapiolite (FeTa₂O₆) single crystals by the floating zone method. *J. Cryst. Growth*, **73**, 175-178.
- Teter D. M., Hemley R J., Kresse, G. & Hafner J. (1998) High pressure polymorphism in silica. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2145-2148.
- Thirumal, M. & Ganguli, A. K. (2001a) Synthesis and dielectric properties of magnesium niobate-magnesium tantalate solid solutions. *Mater. Res. Bull.*, **36**, 2421-2427.
- Thirumal, M. & Ganguli, A. K. (2001b) Phase analysis and dielectric properties of oxides obtained in the MgO-(1-x)Nb₂O₅-(x)Ta₂O₅ system. *Proc. Indian. Acad. Sci.*, **113**, 603-610.
- Tröger L., Arvanitis D., Baberschke K., Michaelis H., Grimm U. & Zschech E. (1992) Full correction of the self-absorption in soft-fluorescence extended x-ray-absorption fine structure. *Phys. Rev. B*, **46**, 3283-3289.
- Turnock, A.C. (1966) Synthetic wodginite, tapiolite and tantalite. *Can. Mineral.*, **8**, 461-470.
- van Aken, P. A., Liebscher B. & Styrsa V. J. (1998) Quantitative determination of iron oxidation states in minerals using Fe L_{2,3}-edge electron energy-loss near-edge structure spectroscopy. *Physics and Chemistry of Minerals* **25** (5), 323 – 327.
- van Aken P. A. & Liebscher, B. (2002) Quantification of ferrous/ferric ratios in minerals: new evaluation schemes of Fe L₂₃ electron energy-loss near-edge spectra. *Physics and Chemistry of Minerals*, **29**, 188 – 200.
- van Bokhoven, J. A., Sambe, H., Ramaker, D. E. & Koningsberger D. C. (1999) Al K-Edge Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure (NEXAFS) Study on the Coordination Structure of Aluminium in Minerals and Y Zeolites *J. Phys. Chem. B*, **103**, 7557-7564.
- van Bokhoven, J.A, Koningsberger, D.C. & Ramaker, D.E. (2001a) The interaction of aromatic molecules with the acid site in zeolite H-Beta as observed through a newly discovered Fano resonance at the AlK edge. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **13**, 10383-10398 .
- van Bokhoven, J.A., Nabi, T., Sambe, H., Ramaker, D.E. & Koningsberger, D.C. (2001b) Interpretation of the Al K- and L-II/III-edges of aluminium oxides: differences between tetrahedral and octahedral Al explained by different local symmetries *J. Phys.: Condens. Matter.*, **13**, 10247-10260.
- Veiga, J.P. & Figueiredo, M.O. (2002) Sixteenth century tubular glass beads: non-destructive chemical characterization using synchrotron radiation XRF. *X-Ray Spectrom.*, **31**, 300-304.

- Vergard, L. (1916) *Philosophical Mag.*, **32**, 66-96 .
- Von Knorrig, O. (1962) The mineralogical aspects of the pegmatite of the Alto Ligonha Area, Mozambique. *African Inst. Geo., Univer. Leeds.*
- Von Knorring, O., Sahama, Th. G. E. & Lehtinen M. (1969) Scandian ixiolite from Mozambique and Madagascar. *Bull. Geol. Soc. Finland*, **41**, 75-77.
- Von Knorring, O. & Fadipe A. (1981) On the mineralogy and geochemistry of niobium and tantalum in some granite pegmatites and alkali granites of Africa. *Bull. Mineral.*, **104**, 496-507 .
- Wade & Wood (2001) The earth's "missing" niobium may be in the core. *Nature*, **409**, 75-78.
- Wang, J. X. (1984) Utilisation du rayonnement synchrotron pour la détermination d'éléments traces par fluorescence-X. These de Doctorat de l'Université Pierre & Marie Curie, 96 pp.
- Wang, J.X., Piccot, D., Chevallier, P., Legrand, F. & Abbas, K. (1993) VIRESYME: logiciel d'exploitation des spectres de fluorescence-X. Note CEA-N-2756, 231-235.
- Waychunas, G. A. (1991) Crystal Chemistry of oxides and oxyhydroxides, D.H. Lindsley ed., *Oxide Minerals: petrologic and magnetic significance, Reviews in Mineralogy*, **25**, 11-68.
- Weitzel, H. (1976) Kristallstrukturverfeinerung von Wolframiten und Columbiten, *Z. Kristall.*, **144**, 238-258.
- Weitzel, H. & Klein, S. (1973) Magnetische struktur von columbiten $MnTa_2O_6$ und $CoNb_2O_6$. *Solid State Commun.*, **12**, 113-116.
- Weitzel, H. & Klein, S. (1974) Magnetische struktur des trirutils $FeTa_2O_6$, *Acta Cryst. A*, **30**, 380-384.
- Weitzel, H. & Schröcke, H. (1980) Refining of crystal-structure of euxenite, $Y(Nb_{0.5}Ti_{0.5})_2O_6$ and M-Fergusonite, $YNbO_4$. *Z. Kristallogr.*, **152**, 69-82.
- Wenger, M. & Armbruster, T. (1991) Columbite (Fe, Mn)(Nb, Ta) $_2O_6$ in the pegmatites of the calc-alkaline Bergell intrusion (southeast Central Alps), *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt*, **71**, 349-369.
- Wenger, M., Armbruster, T & Geiger C. (1991) Cation distribution in partially ordered columbite from the Kings Mountain pegmatite, North Carolina. *Am. Mineral.*, **76**, 1897-1904.
- Wenger, M. & Armbruster, T. (1993) Phase relations of Columbite- and rutile-type compounds in the system $NiNb_2O_6 - TiO_2$. *N. Jb. Miner. Mh.*, **5**, 224-232.
- Wiech, G. (1984) X-ray spectroscopic investigation of the electronic structure of α -quartz and stishovite (SiO_2) *Solid State Commun.*, **52**, 807-809.
- Wills, A.S. & Brown, I.D. (1999) Valist, CEA, France. Program available from the author at willsas@netscape.net.
- Wilson, M. (1989). *Igneous Petrogenesis: A Global Tectonic Approach*. Chapman & Hall.
- Winter, H., Schuppler, S. & Kuntscher, C.A. (2000) The electronic structure and the O 1s X-ray absorption cross section of the perovskite-derived compound $SrNbO_{3.4}$. *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**, 1735-1751.
- Wise, M.A. & Černý, P. (1996) The crystal chemistry of the tapiolite series. *Can. Mineral.*, **34**, 631-648.
- Wise, M.A., Černý, P. & Falster, A.U. (1998) Scandium substitution in columbite-group and ixiolite. *Can Mineral.*, **36**, 673-680.
- Wu, Z.Y., Seifert, F., Poe, B. & Sharp, T. (1996) Multiple scattering calculations for SiO_2 polymorphs: a comparison to ELNES and XANES spectra. *J. Phys.: Condens. Matter*, **8**, 3323-3336.
- Wu, Z. Y., Gota, G. Jollet, F. Pollak, M. & Gautier-Soyer, M. (1997) Characterization of iron oxides by x-ray absorption at the oxygen K edge using a full multiple-scattering approach. *Phys. Rev. B*, **55**, 2570-2576.
- Wu, Z.Y., Jollet, F., Gota, S., Thromat, N., Gautier-Soyer, M. & Petit, T. (1999) X-ray absorption at the oxygen K edge in cubic f oxides examined using a full multiple-scattering approach. *J. Phys.: Condens. Matter*, **11**, 7185-7194.
- Wu, Z., Langenhorst, F., Seifert, F., Paris, E. & Marcelli, A. (2001) Oxygen 1s ELNES study of perovskites (Ca, Sr, Ba) TiO_3 . *J. Synchrotron Rad.*, **8**, 934-936.
- Ye J.H., Zou Z.G. & Matsushita A. (2003) A novel series of water splitting photocatalysts NiM_2O_6 (M = Nb, Ta) active under visible light. *Int. J. Hydrogen Energy*, **28**, 651-655 .
- Zachariasen, W. H.; (1954) Crystal chemical studies of the 5f-series of elements, 23. on the crystal chemistry of uranyl compounds and related compounds of transuranic elements. *Acta Cryst.*, **7**, 795-799.
- Zack, T., Kronz, A., Foley, S.F. & Rivers, T. (2002) Trace element abundances in rutiles from eclogites and associated garnet mica schists. *Chem. Geol.*, **184**, 97-122.
- Zawislak, L. I., Antoniotti, V., da Cunha, J. B. M. & do Santos, C. A. (1997) Cation ordering observed on $(Mn_{0.88}Fe_{0.09})(Ta_{0.86}Nb_{0.14})_2O_6$: a Mössbauer and x-ray study. *Solid State Commun.*, **101**, 767-770.
- Zelt, G.A.D. (1975) Data for some African columbite-tantalite specimens. *Bull. Geol. Soc. Finland*, **47**, 117-125.

