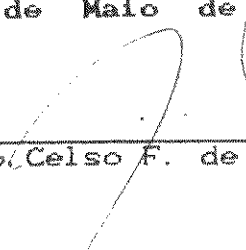


UNICAMP

Este exemplar corresponde a redação final
da tese defendida por Pedro Luiz Guzzo
e aprovada pela comissão julgadora em
20 de Maio de 1992.

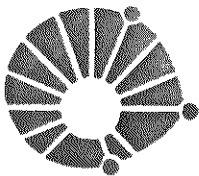


Prof. Dr. Antonio Celso F. de Arruda, orientador

CARACTERIZAÇÃO DE IMPUREZAS ESTRUTURAIS E
DE CENTROS DE DEFEITOS RELACIONADOS
ao Al e OH NO QUARTZO NATURAL

Publicação

FEM 20 / 92



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

UNICAMP

Tese de : MESTRADO

Título da Tese : CARACTERIZAÇÃO DE IMPUREZAS ESTRUTURAIS E
DE CENTROS DE DEFEITOS RELACIONADOS
ao Al e OH NO QUARTZO NATURAL

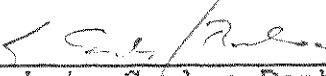
Autor : PEDRO LUIZ, GUZZO n.º 989

Orientador : Prof. Dr. ANTONIO CELSO FONSECA DE ARRUDA †

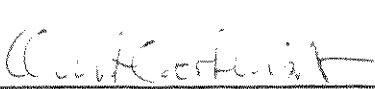
Aprovado por :



Prof. Dr. Antonio Celso F. de Arruda, presidente



Prof. Dr. Luiz Carlos Barbosa



Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves

Campinas, 20 de Maio de 1992.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

O homem, quando jovem, é só apesar de suas múltiplas experiências. Ele pretende, nessa época, conformar a realidade com suas mãos, servindo-se dela, pois acredita que, ganhando o mundo, conseguirá ganhar-se a si próprio. Acontece, entretanto, que nascemos para o encontro com o outro, e não o seu domínio. Encontrá-lo é perdê-lo, é contemplá-lo na sua libérrima existência, é respeitá-lo e amá-lo na sua total e gratuita inutilidade. O começo da sabedoria consiste em perceber que temos e teremos as mãos vazias, na medida em que tenhamos ganho ou pretendamos ganhar o mundo. É meio-dia em nossa vida, e a face do outro nos contempla como um enigma. Feliz daquele que, ao meio-dia, se percebe em plena treva, pobre e nu. Este é o preço do encontro, do possível encontro com o outro. A construção de tal possibilidade passa a ser, desde então, o trabalho do homem que merece o seu nome.

(De uma carta de Hélio Pellegrino, em
O Encontro Marcado de Fernando Sabino)

este trabalho é
dedicado à memória de
Margarida Vasques

AGRADECIMENTOS

Inicialmente gostaria de agradecer às pessoas e instituições que contribuíram diretamente para a elaboração desse trabalho. São elas :

- Dra. Fumiko Iwasaki, pela sugestão inicial do tema e pelo auxílio na análise dos resultados;
- Dr. Hideo Iwasaki, pelas discussões científicas e pela metodologia de trabalho;
- Prof. Dr. Antonio Celso F. De Arruda, pela orientação desse trabalho durante toda a fase de redação;
- Prof. Dr. Carlos K. Suzuki, que deu condições à execução desse trabalho enquanto coordenador do Laboratório de Quartzo;
- Enga. Maria Augusta Pasquali, pelas inúmeras sugestões, pelo auxílio nas análises por AAS e sobretudo pelo seu espírito de companheirismo presente no transcorrer desses três anos;
- os mestres engenheiros : Armando H. Shinorara , Daniele C. A. Hummel e Delson Torikai , colaboradores do Laboratório de Quartzo, que sempre contribuíram com sugestões e incentivos;
- Sra. Gilda Aerny, pela revisão gramatical do texto;
- Instituto de Química da UNICAMP, pela facilidade na utilização dos espectrômetros de IV e UV-VIS;
- Departamento de Engenharia de Materiais da FEM / UNICAMP pela infraestrutura;

- JAERI (Japan Atomic Energy Research Institute), pela irradiação das amostras;
- CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e FAEP (Fundação de Apoio ao Ensino e à Pesquisa / UNICAMP) pelo auxílio financeiro por meio de bolsas de estudo;
- JICA (Japan International Cooperation Agency) e FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) pelo apoio ao estudo do quartzo no Brasil.

Também gostaria de estender minha gratidão àquelas pessoas que indiretamente foram fundamentais pelo apoio, incentivos e compreensão :

- aos meus pais, Pedro Guzzo Mori e Carmen Árias Guzzo;
- ao meu irmão Perci Guzzo;
- aos tios Reinaldo Lago e Faustina Árias Lago.

RESUMO

No presente trabalho, procedeu-se à caracterização de impurezas estruturais e ao estudo de centros de defeitos relacionados ao Al e radicais OH^- comuns à maior parte dos cristais de quartzo. Para tanto, foram selecionadas cerca de trinta amostras procedentes de quatorze jazidas de quartzo natural com localização geográfica conhecida.

Uma vez assegurada a remoção de grande parte das inclusões fluidas, as concentrações de Al, Fe, Li, Na e K foram determinadas por espectroscopia de absorção atômica. Por meio da espectroscopia no infravermelho, avaliou-se a concentração dos grupos OH e a intensidade dos centros Al-OH e Li-OH. A intensidade de escurecimento (ΔD), causada pela irradiação das amostras com raios- γ e diretamente relacionada aos centros paramagnéticos Al-h, foi estimada pela espectroscopia no ultravioleta-visível.

Pela interpretação dos resultados obtidos, pôde-se verificar que ΔD e a razão entre os conteúdos de Li e Al dependem da origem geológica do quartzo natural. O predomínio dos centros Al-Li ou dos centros Al-OH depende da incorporação de Li ou de grupos OH. A formação dos centros Al-h é aproximadamente proporcional aos centros Al-Li e inversamente proporcional aos centros Al-OH. Na maioria das amostras a irradiação provocou grande redução dos centros Li-OH e um ligeiro aumento dos centros Al-OH. Observou-se a relação entre os conteúdos de Na e K com a concentração de grupos OH.

A B S T R A C T

Characterization of lattice impurities and study of Al and H defects centers have conducted on natural quartz through a variety of experiments. For this purpose, about thirty samples of natural quartz were assembled from fourteen mines with known localities in Brazil.

The concentrations of Al, Fe, Li, Na e K have evaluated by atomic absorption spectroscopy (AAS). Beforehand, most part of fluid inclusions were removed by means of quench-leach procedure. The concentration of OH groups and the intensities of Al-OH and Li-OH defect centers have estimated by IR spectroscopy. In this study, natural quartz samples were subjected to γ -irradiation at room temperature with a dose of 20×10^6 Roentgen. Resulting darkening degree (ΔD) associated with Al-h paramagnetic centers has evaluated by UV-VIS spectroscopy.

Its become clear that ΔD and the ratio between Li and Al contents are related to geological formation of natural quartz. Al-OH and Al-Li centers are the principal Al-relating species observed in as-grown natural quartz and theirs intensities depend on OH and Li concentrations. Formation of Al-h centers are approximately proportional to Al-Li centers and inversely proportional to Al-OH centers. After γ -irradiation, its were observed a drastically reduction in Li-OH and a small enhancement in Al-OH absorption intensities. Its were confirmed the relationships between Al and Li contents and also between Na and OH contents.

SUMÁRIO

	pag.
RESUMO	i
ABSTRACT	ii
LISTA DE TABELAS	v
LISTA DE FIGURAS	vii
1 - INTRODUÇÃO	1
2 - IMPUREZAS E DEFEITOS ESTRUTURAIS NO QUARTZO	4
2.1 - A Estrutura Cristalina	4
2.2 - Classificação dos Estados de Impurezas	6
2.3 - Os Centros de Impurezas Relacionados Ao Al	8
2.3.1 - O Centro Al-OH	9
2.3.2 - O Centro Al-M	10
2.3.3 - O Centro Al-h	11
2.4 - O Centro M-OH	12
2.5 - Os Grupos OH	14
3 - MATERIAIS E MÉTODOS	17
3.1 - O Quartzo Natural	17
3.1.1 - Seleção de Amostras	17
3.1.2 - Preparação de Amostras	19
3.2 - A Espectroscopia no Infravermelho	22
3.2.1 - Fundamentos Teóricos	22
3.2.2 - Identificação e Estimativa dos Grupamentos OH no Quartzo	24
3.2.3 - Procedimento Experimental	30
3.3 - A Espectroscopia no Ultravioleta-Visível	31
3.4 - A Estimativa do Efeito da Radiação Ionizante	33
3.5 - A Espectroscopia de Absorção Atômica	34
3.5.1 - Princípio da Técnica	35
3.5.2 - Procedimento Experimental	37

4 - AS CARACTERÍSTICAS DAS IMPUREZAS ESTRUTURAIS RELACIONADAS COM A ORIGEM DO QUARTZO NATURAL	41
4.1 - O Grau de Escurecimento	43
4.2 - A Concentração de Impurezas Estruturais	54
4.2.1 - As Concentrações de Al e Fe	54
4.2.2 - As Concentrações de Li, Na e K	58
4.2.3 - A Concentração de Grupos OH	60
4.3 - As Bandas de Absorção Relacionadas aos Centros de Defeitos OH ⁻	67
4.3.1 - A Banda de Absorção a 3380 cm ⁻¹	69
4.3.2 - A Banda de Absorção a 3484 cm ⁻¹	71
4.3.3 - As Bandas de Absorção a 3590 e 3600 cm ⁻¹	78
5 - CORRELAÇÕES ENTRE AS CONCENTRAÇÕES DE IMPUREZAS E OS CENTROS DE DEFEITOS RELACIONADOS AO Al SUBSTITUCIONAL	82
5.1 - As Concentrações de Li, Na e K Relacionadas com as Concentrações de Al e Grupos OH	82
5.2 - Os Centros de Defeitos Relacionados com as Concentrações de Al, Li e Grupos OH	88
5.3 - O Equilíbrio entre as Intensidades dos Centros De Defeitos Al-Li, Al-OH e Al-h	95
6 - CONCLUSÃO	104
7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108
APÊNDICE 1 - Rotina para o cálculo da concentração de Grupos OH	115

LISTA DE TABELAS

	pag.
Tabela 3.1 - Denominação original e coordenadas geográficas dos depósitos de quartzo natural abordados.....	18
Tabela 3.2 - Valores de T_b e T_a extraídos do espectro de IV da Figura 3.4 para os respectivos números de onda.....	28
Tabela 3.3 - Influência do intervalo de integração sobre a concentração de OH avaliada pela equação 3.9.....	29
Tabela 3.4 - Limites de detecção determinados para as condições de análise por absorção atômica utilizando o Shimadzu AA-670.....	40
Tabela 4.1 - Amostras de quartzo natural estudadas.....	42
Tabela 4.2 - Posição e intensidade da banda larga de absorção das amostras de quartzo natural irradiadas.....	46
Tabela 4.3 - Características geológicas das jazidas de quartzo natural do Grupo I.....	49
Tabela 4.4 - Características geológicas das jazidas de quartzo natural do Grupo II.....	50
Tabela 4.5 - Características geológicas das jazidas de quartzo natural do Grupo III.....	52
Tabela 4.6 - Concentrações de Al e Fe em amostras de quartzo natural determinadas por AAS após o processo de "quench-leach".....	55
Tabela 4.7 - Concentrações de Li, Na e K em amostras de quartzo natural determinadas por AAS após o processo de "quench-leach".....	59
Tabela 4.8 - Concentração de grupos OH associada à banda larga do espectro de IV do quartzo natural.....	61
Tabela 4.9 - Medidas da concentração de OH, estimada pela integração da banda larga do espectro de IV de duas amostras de quartzo natural.....	62

Tabela 4.10 - O número de onda ($w [cm^{-1}] = 10^4/\lambda [\mu m]$) das bandas de absorção do quartzo natural observadas por diferentes autores em medidas a diferentes temperaturas....	68
Tabela 4.11 - Coeficiente de absorção da banda a $3380 cm^{-1}$ associado ao centro Al-OH.....	70
Tabela 4.12 - Coeficiente de absorção da banda a $3484 cm^{-1}$ associado ao centro Li-OH.....	72
Tabela 4.13 - Bandas de absorção associados ao centro Li-OH observados nos espectros de IV obtidos na temperatura ambiente das amostras de quartzo natural.....	77
Tabela 4.14 - Coeficiente de absorção da banda a $3600 cm^{-1}$ ou a $3590 cm^{-1}$	79
Tabela 5.1 - O grau de escurecimento - $\Delta D - [cm^{-1}]$ e as razões Li/Al, $\alpha_{3380}/Al [cm^{-1}/N/10^6Si]$ e Li/OH das amostras de quartzo natural relacionadas com a equação [5.6].....	98

LISTA DE FIGURAS

	pag.
Figura 2.1 - Projeção das posições atômicas do quartzo direito (P3z21) sobre o plano perpendicular ao eixo c.....	5
Figura 2.2 - Classificação dos estados de impureza do quartzo natural.....	7
Figura 2.3 - Representação esquemática de três centros associados ao Al na rede cristalina do quartzo.....	9
Figura 3.1 - Quartzo natural de diferentes variedades.....	19
Figura 3.2 - Dispositivo utilizado na orientação das lascas na direção do eixo óptico do cristal.....	20
Figura 3.3 - Procedimento utilizado para a obtenção de placas de quartzo com transparência óptica.....	21
Figura 3.4 - Espectro de transmissão no IV obtido na temperatura ambiente característico do quartzo natural.....	25
Figura 3.5 - Intensidade de absorção de grupos OH para diferentes materiais na região de 3 μm	26
Figura 3.6 - Diagrama esquemático de um espectrômetro de IV de duplo feixe.....	30
Figura 3.7 - Espectros no UV-VIS a temperatura ambiente da amostra Limoeiro 2 antes e depois de ser irradiada com raios - γ	33
Figura 3.8 - Diagrama esquemático com os principais componentes de um espectrômetro de absorção atômica.....	36
Figura 3.9 - Sequência de preparação das soluções-padrão dos elementos Li, Na, K, Al e Fe para análise por AAS.....	38
Figura 3.10 - Sequência experimental utilizada para obter a solução-amostra para análise por AAS.....	39

Figura 4.1 - Lâminas de quartzo natural no estado natural e irradiadas na temperatura ambiente com uma dose de 20×10^6 Roentgen de raios- γ	44
Figura 4.2 - Espectros de transmissão no UV-VIS do quartzo natural obtidos a temperatura ambiente.....	45
Figura 4.3 - Grau de escurecimento (ΔD) avaliado para o quartzo natural de diferentes origens.....	48
Figura 4.4 - Diagrama da intensidade de luz absorvida (ΔT) para as diferentes amostras de quartzo natural irradiadas na temperatura ambiente.....	53
Figura 4.5 - Lâminas polidas das amostras de quartzo de São Gabriel com as respectivas concentrações de Fe.....	57
Figura 4.6 - Espectros de transmissão no IV de amostras de quartzo natural obtidos na temperatura ambiente.....	64
Figura 4.7 - Espectros de transmissão no IV de amostras de quartzo natural obtidos na temperatura ambiente.....	65
Figura 4.8 - Espectros de transmissão no IV de amostras de quartzo natural obtidos na temperatura ambiente.....	66
Figura 4.9 - Espectros de IV obtidos na temperatura ambiente de amostras de quartzo natural do Grupo I.....	73
Figura 4.10 - Espectros de IV obtidos na temperatura ambiente de amostras de quartzo natural do Grupo II.....	74
Figura 4.11 - Espectros de IV obtidos na temperatura ambiente de amostras de quartzo natural do Grupo III.....	75
Figura 4.12 - Espectros de transmissão no IV obtidos em diferentes temperaturas.....	81
Figura 5.1 - Relação entre as concentrações de Al e Na para diferentes amostras de quartzo natural.....	83
Figura 5.2 - Relação entre as concentrações de Al e K para diferentes amostras de quartzo natural.....	83
Figura 5.3 - A concentração de Al relacionada com a soma das concentrações de Na e K para o quartzo natural de São Gabriel e Ouro Fino.....	84

Figura 5.4 - Relação entre as concentrações de Na e dos grupos OH para diferentes amostras de quartzo natural.....	85
Figura 5.5 - Relação entre as concentrações de K e dos grupos OH para diferentes amostras de quartzo natural.....	85
Figura 5.6 - Relação entre as concentrações de Li e dos grupos OH para diferentes amostras de quartzo natural.....	86
Figura 5.7 - Relação entre as concentrações de Al e Li para amostras de quartzo natural de várias origens.....	87
Figura 5.8 - Relação entre as concentrações de Al e Li para o quartzo natural de Pium e G. Valadares.....	87
Figura 5.9 - Relação grupos OH x α_{990} para várias amostras de quartzo natural.....	89
Figura 5.10 - Relação Al x α_{990} para várias amostras de quartzo natural.....	90
Figura 5.11 - Relação grupos OH x α_{404} para várias amostras de quartzo natural.....	91
Figura 5.12 - Relação Li x α_{404} para várias amostras de quartzo natural.....	92
Figura 5.13 - Relação Al x ΔD para várias amostras de quartzo natural.....	93
Figura 5.14 - Relação Li x ΔD para várias amostras de quartzo natural.....	94
Figura 5.15 - Relação grupos OH x ΔD para várias amostras de quartzo natural.....	94
Figura 5.16 - Relação entre as taxas Li/Al e α_{990}/Al das amostras de quartzo natural da Tabela 5.1.....	99
Figura 5.17 - Relação entre a razão Li/Al e ΔD das amostras de quartzo natural da Tabela 5.1.....	101
Figura 5.18 - Relação entre a razão α_{990}/Al e ΔD das amostras de quartzo natural da Tabela 5.1.....	101
Figura 5.19 - Relação entre a razão Li/OH e ΔD das amostras de quartzo natural da Tabela 5.1.....	102

1 - INTRODUÇÃO

Atualmente, o quartzo natural é uma das principais fontes de insumos básicos para as indústrias de alta tecnologia nas áreas de microeletrônica, vidros, fibras óticas e dispositivos piezoelétricos para controle de frequência. O Brasil, desde a Segunda Guerra Mundial, se destaca no cenário internacional como um dos principais fornecedores desta matéria prima para o processamento industrial em diversos países. Simultaneamente, o quartzo brasileiro, devido a sua grande variedade e origens geológicas de diversos tipos, desperta grande interesse científico. Os estudos de incorporação de impurezas, defeitos estruturais e inclusões fluidas são de grande importância porque estão diretamente relacionados aos mecanismos de crescimento e formação geológica dos cristais. Por meio das investigações descritas nessa dissertação, procura-se contribuir na caracterização de impurezas estruturais e no estudo dos centros de defeitos relacionados ao Al e radicais OH^- em amostras de quartzo natural de diversas jazidas.

As impurezas do quartzo podem ser classificadas como inclusões sólidas, inclusões fluidas e impurezas estruturais. Os tipos, as concentrações e as formas e mecanismos de incorporação dessas impurezas certamente estão relacionados às condições de crescimento do cristal. O potencial brasileiro de recursos quartzíferos sugere diferentes ambientes de formação e conseqüentemente, variações nos estados de impurezas e defeitos estruturais. Na maioria das vezes, a utilização do quartzo, natural ou sintético, depende do conteúdo de impurezas e da população de defeitos do material. Portanto, o conhecimento das características e propriedades de impurezas do quartzo natural poderá facilitar seu beneficiamento e otimizar suas aplicações. Nesse trabalho, a caracterização das principais impurezas estruturais é realizada em amostras procedentes de quatorze jazidas. As concentrações de Al, Fe, Li, Na e K são determinadas por espectroscopia de absorção atômica. A concentração de grupos OH é avaliada por meio da

espectroscopia no infravermelho.

No presente trabalho são estudados os centros de defeitos estruturais ou defeitos pontuais relacionados com a presença de Al e H na rede cristalina do quartzo natural. As propriedades piezoelétricas dos cristais cultivados dependem da concentração e da forma de incorporação dos defeitos associados ao Al e H. Em ambientes radioativos, os defeitos pontuais relacionados ao Al comprometem a estabilidade de frequência dos dispositivos eletromecânicos (ressonadores, transdutores e sensores piezoelétricos). O hidrogénio, associado ao oxigénio, provoca a hidrólise das ligações Si-O do quartzo em pressão e temperatura elevadas. Nessa investigação, as intensidades de absorção dos centros Al-OH e Li-OH são avaliadas através dos espectros de infravermelho. O centro Al-M (M = Li) é indiretamente estimado pela razão entre as concentrações de Li e Al. O centro Al-h é avaliado através do grau de escurecimento causado pela irradiação das amostras com raios- γ . A maioria desses centros é resultante da substituição do Si pelo Al na rede cristalina do quartzo. Através da radiação gama, procura-se observar variações no arranjo dos centros de defeitos presentes no quartzo natural de diferentes origens.

Modelos de defeitos pontuais e alterações causadas por processos de irradiação e eletrodifusão continuam sendo estudados em cristais sintéticos devido a sua grande aplicação em dispositivos eletromecânicos. Entretanto, para o quartzo natural, tais investigações ainda não foram realizadas com a mesma profundidade. Além disso, as relações entre as impurezas e os defeitos estruturais não estão completamente esclarecidos, sobretudo considerando amostras de diferentes formações geológicas.

Numa outra etapa desse trabalho, procura-se estabelecer relações entre as concentrações de impurezas e as intensidades dos centros de defeitos. As concentrações de Li, Na e K são relacionadas aos conteúdos de Al e grupos OH. Em seguida são investigadas algumas relações entre os conteúdos de Al, Li e OH e as intensidades dos centros Al-OH, Li-OH e Al-h. O fundamento de

muitas correlações corresponde à compensação de cargas causada pela substituição Si-Al. As relações entre as intensidades dos defeitos Al-Li, Al-OH e Al-h são analisadas para as diferentes amostras de quartzo natural.

Em face desse contexto, os objetivos do presente trabalho podem ser sintetizados pelos seguintes pontos :

- (1) - quantificar as principais impurezas estruturais (Al, Fe, Li, Na, K e grupos OH) em amostras de quartzo natural de diferentes jazidas;
- (2) - avaliar a intensidade dos centros de defeitos Al-OH, Li-OH, Al-M e Al-h;
- (3) - caracterizar as amostras de diferentes origens geológicas através da concentração de impurezas e da intensidade dos centros de defeitos estruturais;
- (4) - analisar o efeito da radiação gama nas diferentes amostras e sobre a intensidade dos centros de defeitos;
- (5) - investigar as relações entre as concentrações de impurezas e os centros de defeitos associados ao Al substitucional;
- (6) - estudar o equilíbrio entre as intensidades dos centros Al-OH, Al-Li e Al-h no quartzo natural de diferentes origens.

2 - IMPUREZAS E DEFEITOS ESTRUTURAIS NO QUARTZO

2.1 - A ESTRUTURA CRISTALINA

A composição química do quartzo é dióxido de silício. Nas suas diversas formas, cristalinas ou amorfas, o SiO_2 compõe cerca de 1/10 da crosta terrestre.

O quartzo- α ou quartzo de baixa temperatura é estável até 573 °C. O quartzo- β (quartzo de alta temperatura), a tridimita e a cristobalita são outras formas alotrópicas do SiO_2 . A ametista, o citrino, o quartzo enfumaçado ("smoky") e o quartzo rosa possuem a mesma estrutura cristalográfica do quartzo- α . A coloração dessas variedades de quartzo estão relacionadas com a presença de impurezas (Fe, Al, Ti, etc.) na estrutura cristalina. O estudo das impurezas estruturais que abordaremos neste trabalho considera apenas o quartzo- α , cuja estrutura cristalina é brevemente apresentada a seguir.

O quartzo- α se cristaliza no sistema cristalino trigonal ou romboédrico, podendo também ser classificado no sistema hexagonal. Sua classe de simetria cristalina é a (32), segundo a notação internacional. As estruturas cristalinas dessa classe são enantiomorfos. Por isso, os cristais de quartzo (a designação α poderá ser omitida daqui por diante) pertencem a um dos dois grupos espaciais: $P3_221$ - o quartzo direito - ou $P3_121$ - o quartzo esquerdo. O enantiomorfismo estrutural do quartzo é identificado através do sentido da hélice que os átomos de Si e O desenvolvem na direção do eixo não polar de ordem 3. Esse eixo, com simetria helicoidal e tomado segundo a direção [0001], é denominado eixo c, eixo Z ou eixo óptico do cristal. Um conjunto de eixos polares de segunda ordem, orientados em 120°, ocorrem perpendiculares ao eixo c. Uma projeção da estrutura do quartzo- α é apresentada na Figura 2.1 .

A célula unitária do quartzo- α é constituída por três átomos de Si e por seis átomos de O. Sua estrutura é melhor

representada por um arranjo tetraédrico de quatro átomos de O cercando um átomo de Si (SiO_4). O quartzo é caracterizado por ter uma ligação de caráter parcialmente iônico (40%) e parcialmente covalente e por possuir grandes canais abertos nas direções c e a. Um círculo de aproximadamente 0.85 Å de diâmetro pode ser inscrito nos canais normais ao eixo c, enquanto que um círculo de aproximadamente 0.70 Å de diâmetro pode ser inscrito nos canais normais aos eixos a. Algumas impurezas estruturais podem se alojar nestes canais desde que a energia livre não se modifique drasticamente.

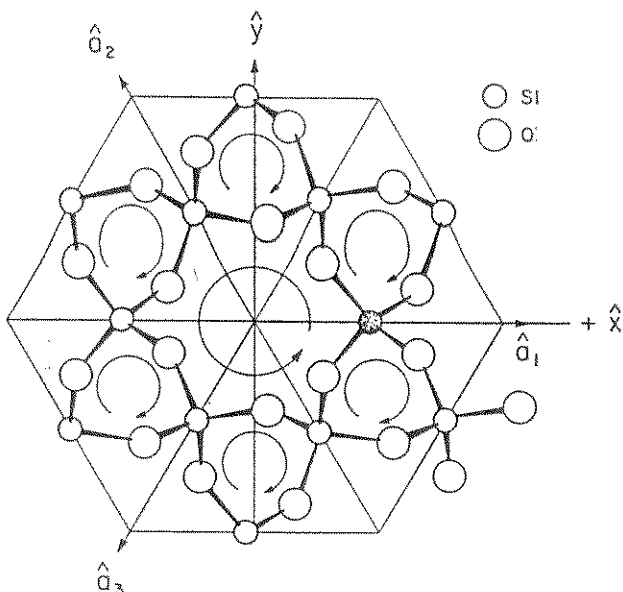


Figura 2.1 - Projeção das posições atômicas do quartzo direito ($P3z21$) sobre o plano perpendicular ao eixo c. Observa-se os seis canais menores circunvizinhos ao canal maior. Observa-se também os eixos de segunda ordem a_j ($j = 1, 2, 3$), os eixos X e Y, e o tetraedro formado pela composição SiO_4 (WEIL, 1984).

Além das posições do Si e do O, os parâmetros de rede, que derivam de trabalhos com difração de raios-X, estão muito bem estabelecidos : $a_0 = 4.903 \text{ \AA}$ e $c_0 = 5.394 \text{ \AA}$.

Conforme a Figura 2.1, no quartzo direito ($P3z21$) a direção do eixo X coincide com a direção a_1 . O sentido do eixo X é determinado através de medidas piezoelétricas. Convencionou-se

tomar como positiva a extremidade do eixo X para onde deslocam as cargas negativas durante a compressão do cristal na direção X. O eixo Z intercepta o cruzamento dos eixos a_1 , a_2 , a_3 e está centrado ao longo do maior canal de c. O eixo Y é resultante do produto vetorial $Z \times X$.

O quartzo- α apresenta alta transmissão na faixa ultravioleta do espectro eletromagnético e é piezoelétrico com duas constantes de deformação piezoelétrica: d_{11} e d_{14} . As propriedades físicas do quartzo são amplamente consubstanciadas por FRONDEL (1962), CADY (1964) e BRICE (1985). WARD (1984) apresenta uma grande lista das constantes físicas do quartzo- α .

2.2 - CLASSIFICAÇÃO DOS ESTADOS DE IMPUREZAS

No presente trabalho, os estados de impurezas no quartzo natural foram classificados de acordo com a Figura 2.2.

As inclusões sólidas são agregados de um ou mais minerais nos cristais de quartzo. Essas inclusões são de mínima ocorrência, sobretudo nos cristais de alta transparência. Na maioria das vezes as inclusões sólidas são omitidas das análises de impurezas no quartzo uma vez que estão associadas a condições específicas de formação dos cristais (ROEDDER, 1984).

As inclusões fluidas são microcavidades contendo porções do fluido mineralizante original e encontram-se aprisionadas na matriz do quartzo (ROEDDER, 1984). Diversos trabalhos apontam a interferência das inclusões fluidas nos resultados analíticos dos íons alcalinos; principalmente Na, K e Ca (FRONDEL, 1955; DENNEN, 1966; IWASAKI *et alii*, 1991). Nesse trabalho as inclusões fluidas foram removidas da matriz do quartzo através de processos de choque térmico e moagem das amostras (item 3.5.2).

Teoricamente, os íons Al^{+3} e Fe^{+3} substituem o Si^{+4}

na rede cristalina do quartzo, cabendo os sítios intersticiais aos íons monovalentes (H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , etc.). O arranjo e o deslocamento dessas impurezas dentro da estrutura cristalina provocam alterações nas características e propriedades do quartzo. Essas impurezas são denominadas impurezas de rede ou impurezas estruturais. Nos próximos itens deste capítulo apresentaremos uma sinópsse da teoria e das observações experimentais que abordam os defeitos pontuais associados ao alumínio e ao hidrogênio no quartzo. Conforme verificaremos, os trabalhos desenvolvidos pelos diferentes autores estão relacionados principalmente com o quartzo sintético.

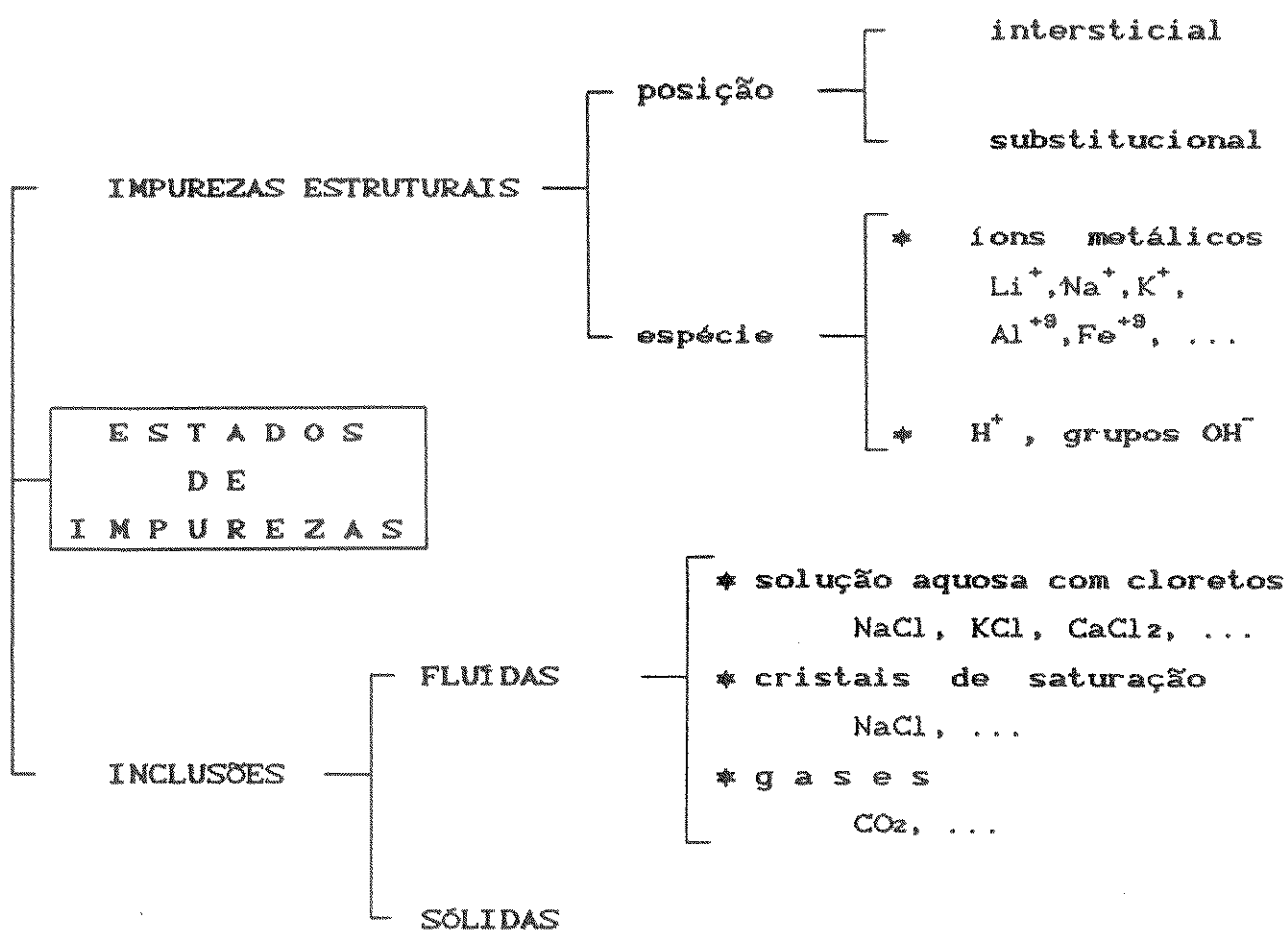


Figura 2.2 - Classificação dos estados de impurezas do quartzo natural (IWASAKI et alii, 1991).

2.3 - OS CENTROS DE IMPUREZAS RELACIONADOS AO Al

O Al é uma das impurezas mais importantes e uma das mais freqüentes na rede cristalina do quartzo natural e do quartzo sintético. Inúmeras são as investigações sobre a influência do Al nas características e propriedades dos cristais de quartzo. Uma grande quantidade de referências bibliográficas são apresentadas por WEIL (1975 e 1984), GRISCOM (1979), HALLIBURTON *et alii* (1980) e SHINOHARA (1990).

A influência do Al é muito importante nas propriedades eletromecânicas e na sensibilidade dos monocristais de quartzo sob o efeito da radiação ionizante (KING, 1959 ; FRASER, 1968 ; YOUNG *et alii*, 1978). A morfologia dos cristais cultivados também responde aos efeitos da concentração de Al (BROWN e THOMAS, 1960 ; LARKIN *et alii*, 1982). Recentemente, verificou-se que a concentração de Al das lascas de quartzo utilizadas como nutrientes no crescimento hidrotérmico altera a morfologia dos monocristais sintéticos (SUZUKI *et alii*, 1986 ; IWASAKI *et alii*, 1989 e 1990).

Os íons de Al ocorrem no estado de valência +3 e podem substituir o Si tetravalente na rede cristalina do quartzo. Nesse caso o balanceamento de cargas deve ser restabelecido, ou seja : é necessário uma carga positiva adicional quando o íon Al^{+3} substitui o íon Si^{+4} . Os íons H^+ , Li^+ , Na^+ ou as vacâncias de elétrons são exemplos de efetivos compensadores de carga.

Geralmente as cargas monovalentes estão localizadas nas proximidades dos íons Al^{+3} substitucionais, devido às intensas forças de atração eletrostática e à grande mobilidade iônica. Tal fato resulta na formação de diferentes centros de impurezas na rede do quartzo : Al-Li, Al-Na, Al-OH e Al-h. A seguir abordaremos separadamente cada um desses defeitos. As representações esquemáticas dos mesmos estão apresentadas na Figura 2.3 .

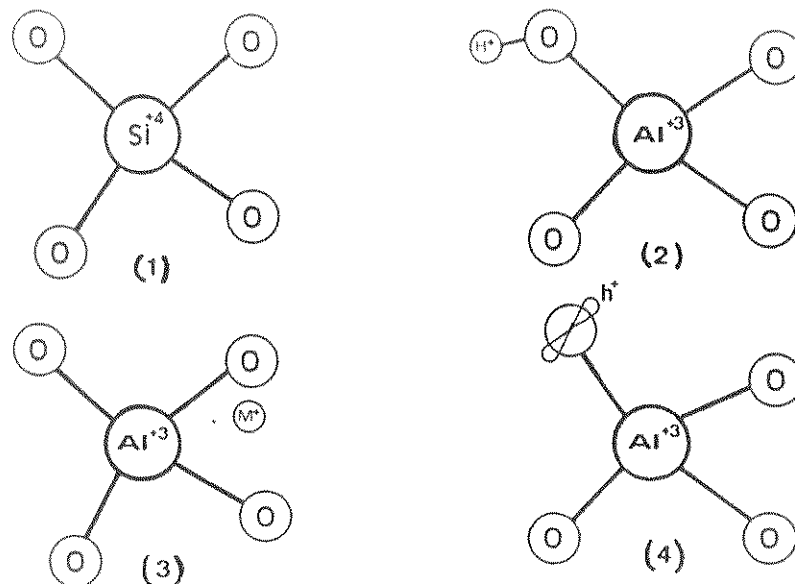


Figura 2.3 - Representação esquemática de três centros associados ao Al na rede cristalina do quartzo (HALLIBURTON *et alii*, 1981).

- (1) - arranjo tetraédrico - SiO_4 - do quartzo;
 (2) - centro Al-OH ; (3) - centro Al-M ($M = Li^+, Na^+$);
 (4) - centro Al-h (h : "hole" ou buraco).

2.3.1 - O Centro Al - OH

O defeito Al-OH é formado através da ligação de um próton H^+ intersticial com um íon de oxigênio adjacente ao íon Al^{+3} substitucional . A vibração da ligação O-H possibilita o monitoramento do centro Al-OH através da espectroscopia no infravermelho.

KATS (1962) determinou diversas bandas de absorção na faixa espectral de 3600 a 3200 cm^{-1} . Através de medidas em baixas temperaturas KATS (1962) observou que as bandas a 3371 e 3311 cm^{-1} (respectivamente 3383 e 3318 cm^{-1} na temperatura ambiente), presentes no espectro do quartzo natural, e as bandas a 3367 e 3306 cm^{-1} , presentes nos espectros do quartzo sintético, estão associados ao defeito Al-OH. BROWN e KAHAN (1975) constataram essa relação e observaram que a inexistência das bandas a 3367 e 3306 cm^{-1} não está necessariamente associada com pequenas concentrações

de Al. Evidências adicionais que sustentam o modelo Al-OH para as bandas de absorção a 3367 e 3306 cm^{-1} foram apresentadas por HALLIBURTON *et alii* (1981), através de simultâneos estudos de ressonância de spin eletrônico (ESR) e espectroscopia no infravermelho (IRS). Recentemente, o centro Al-OH foi avaliado por SHIMODA e UNO (1990) em cristais sintéticos de alta pureza, por intermédio da banda de absorção a 3365 cm^{-1} .

O defeito pontual Al-OH apresenta características distintas entre os cristais de quartzo natural e sintético. As linhas de absorção a 3367 e 3306 cm^{-1} não ocorrem no quartzo sintético no estado natural isto é, sem qualquer processo de eletrodifusão ou irradiação. Essas bandas de absorção somente estão presentes quando os cristais cultivados são irradiados com radiação ionizante em temperaturas superiores a 200 K ou quando são submetidos ao processo de eletrodifusão (KING, 1959 ; KATS, 1962) em atmosfera contendo hidrogênio. Os centros Al-OH e Al-h são formados da dissociação dos centros Al-M em consequência da troca dos íons alcalinos respectivamente pelo H^+ e pela vacância (HALLIBURTON *et alii*, 1981 ; BAHADUR, 1989).

Ao contrário dos cristais sintéticos, o quartzo natural já apresenta os centros Al-OH no estado natural. As bandas de absorção a 3371 e 3311 cm^{-1} (3380 e 3306 cm^{-1} nas medidas de BAHADUR, 1989) aumentam de intensidade quando o material é irradiado na temperatura ambiente (KATS, 1962 ; BROWN e KAHAN, 1975 ; BAHADUR, 1989). Supõe-se que o mecanismo que proporciona o aumento dessas bandas no quartzo natural irradiado, ou submetido a eletrodifusão, também esteja relacionado com a troca dos íons compensadores. KATS (1962) ainda verificou que a banda a 3371 cm^{-1} é aproximadamente três vezes mais intensa que a banda a 3311 cm^{-1} .

2.3.2 - O Centro Al - M

O centro Al-M (M = Li^+ , Na^+ ou K^+) se forma quando o íon alcalino ocupa um sítio intersticial adjacente ao íon Al^{+3}

substitucional. O defeito Al-M não apresenta picos de absorção característicos no infravermelho (IV) e não é um defeito paramagnético. Contudo, esse defeito pode ser observado (sobretudo o centro Al-Na) através de medidas de perda acústica ou de perda dielétrica em função da temperatura.

No quartzo sintético no estado natural verifica-se que o íon Li^+ é a impureza dominante na compensação dos centros Al^{+2} . Recentemente, SHINOHARA (1990) obteve uma satisfatória correlação entre as concentrações de Al e Li em cristais de quartzo crescidos em autoclaves industriais. Através dos estudos da relaxação inelástica (MARTIN, 1984 ; MARTIN *et alii*, 1989) e da relaxação dielétrica (TOULOUSE e NOWICK, 1985) se evidenciou o predomínio dos centros Al-Li nos cristais cultivados, sem qualquer tratamento de eletrodifusão ou de irradiação.

Os defeitos AL-M não são afetados quando o quartzo sintético é irradiado em temperaturas inferiores a 200 K (MARKES e HALLIBURTON, 1979). A destruição dos centros Al-M ,através da radiação ionizante, ocorre somente quando há energia térmica suficiente para o deslocamento dos íons alcalinos (HALLIBURTON *et alii*, 1981). O mecanismo de dissociação dos centros Al-M e a conseqüente formação dos centros Al-OH e Al-h não estão bem esclarecidos mesmo para os monocristais sintéticos.

2.3.3 - O Centro Al - h

O defeito Al-h é o centro de impureza que melhor caracteriza um defeito pontual na rede cristalina do quartzo. O centro Al-h é formado pelo aprisionamento de uma vacância nas proximidades do íon Al^{+2} substitucional. O desemparelhamento eletrônico resultante pode ser detectado por meio da ressonância de spin eletrônico (ESR).

As primeiras observações do centro Al-h por ESR foram realizadas por GRIFFITHS *et alii* (1955). Esses autores observaram a estrutura hiperfina do alumínio nos espectros de

ressonância paramagnética do quartzo irradiado. GRIFFITHS *et alii* (1955) verificaram que a intensidade das linhas dos espectros de ESR são proporcionais à coloração "smoky" produzida pela radiação ionizante. Tais resultados foram imediatamente interpretados por O'BRIEN (1955) através de um modelo que tem uma vacância aprisionada em um orbital p não ligado de um dos íons de oxigênio adjacente ao Al^{+3} substitucional (Figura 2.3).

O'BRIEN (1955) sugeriu que o defeito Al-h é formado quando a radiação ionizante (raios-X, raios- γ ou elétrons com alta energia) remove o íon intersticial positivo (H^+ , Li^+ , ...) e um elétron de um dos íons O^{-2} adjacentes ao Al^{+3} substitucional. MARKES e HALLIBURTON (1979) e HALLIBURTON *et alii* (1981) investigaram a produção e as condições de estabilização dos centros Al-h no quartzo sintético irradiado em diferentes temperaturas. Esses autores constataram que a irradiação na temperatura ambiente dissocia os centros Al-M para formar os centros Al-h e Al-OH.

Uma intensa banda larga de absorção é introduzida na região visível do espectro eletromagnético quando cristais de quartzo são irradiados. DITCHBURN *et alii* (1954) observaram que essa banda está relacionada com a concentração de Al no quartzo. Posteriormente, KOUMVAKALIS (1980) verificou que a banda a aproximadamente 2.5 eV (500 nm) correlaciona-se diretamente com o sinal de ressonância paramagnética do centro Al-h.

2.4 - O CENTRO M - OH

Mesmo considerando o grande número de trabalhos que estudaram o espectro de infravermelho do quartzo, a origem de muitas linhas ou bandas finas de absorção não estão definitivamente esclarecidas. Em seu clássico estudo, KATS (1962) presume que diversos picos de absorção são conseqüentes da associação entre os radicais OH^- e os íons monovalentes, como Li^+ , Na^+ e K^+ . Segundo

essa hipótese, os centros resultantes assumiriam a configuração M-OH (M = Li⁺, Na⁺ ou K⁺).

CHAKRABORTY e LEHMANN (1976a) classificaram as moléculas LiOH e NaOH como uma das formas de defeitos estruturais associados ao hidrogênio no quartzo. Recentemente, a exemplo de KATS (1962), BAHADUR (1989) verificou que a maioria das linhas de absorção observadas no espectro do quartzo natural podem estar relacionadas com os íons Li⁺.

As posições de diversas linhas de absorção no espectro de infravermelho dependem do íon alcalino preponderante na estrutura cristalina do quartzo. Através da eletrodifusão, KATS (1962) observou que ocorrem linhas de absorção específicas quando os íons Li⁺, originalmente presentes, são trocados por Na⁺ ou K⁺. Nesse sentido, as principais bandas de absorção associadas aos íons Li⁺, Na⁺ e K⁺ ocorrem respectivamente a 3478, 3453 e 3585 cm⁻¹. BAHADUR (1989) constatou que as bandas a 3476 e 3451 cm⁻¹ fazem parte dos espectros de IV do quartzo natural que sofreram eletrodifusão respectivamente com Li⁺ e Na⁺.

A mobilidade dos cátions intersticiais provocada pela radiação ionizante prossegue motivando muitas investigações (CHITT e MARTIN, 1983; SUBRAMANIAM *et alii*, 1984; PLATA *et alii*, 1988; HANTEHZADEH *et alii*, 1990). MARKES e HALLIBURTON (1979) verificaram que o próton H⁺ pode ser removido por irradiação a qualquer temperatura, enquanto que os íons Li⁺ e Na⁺ tornam-se móveis apenas quando a irradiação é realizada acima de 200 K. KATS (1962) e BAHADUR (1989) verificaram a redução da banda de absorção associado ao Li⁺ após a irradiação do quartzo natural na temperatura ambiente. Com excessão das linhas associadas ao centro Al-OH, todas as demais linhas diminuem de intensidade sob o efeito da radiação ionizante (KATS, 1962; BROWN e KAHAN, 1975; BAHADUR, 1989).

Os espectros de absorção no infravermelho e as morfologias dos cristais de quartzo sintético e natural apresentam significativas diferenças. Provavelmente essas diferenças são decorrentes das diferentes condições de crescimento,

como : pressão, temperatura, solução mineralizante, velocidade de crescimento, etc. Portanto, pode-se compreender porque as linhas de absorção dos espectros do quartzo natural não são transferidas para os cristais cultivados a partir da síntese hidrotérmica (CLIPSON *et alii*, 1979 ; SUBRAMANIAM *et alii*, 1984 ; BAHADUR, 1989). Entretanto, cristais crescidos com mineralizantes não convencionais apresentam picos de absorção característicos do quartzo natural (HOSAKA *et alii*, 1981). O espectro de IV do quartzo crescido numa solução com 10 % de NaCl apresenta uma intensa banda a 3450 cm^{-1} . Já o cristal crescido com 10 % KCl apresenta uma banda característica a 3590 cm^{-1} . HOSAKA *et alii* (1981) verificaram também que os cristais crescidos em água pura mostram-se resistentes aos efeitos da radiação ionizante. Esses cristais crescidos em NaCl, KCl ou água pura apresentam, no estado natural, as bandas de absorção relacionadas centro Al-OH. No processo hidrotérmico convencional geralmente são empregados como mineralizantes o Na_2CO_3 e o NaOH (BALLMAN e LAUDISE, 1963 ; ARMINGTON, 1990).

2.5 - OS GRUPOS OH

O hidrogênio presente na rede cristalina do quartzo geralmente está ligado ao oxigênio. Na literatura, inúmeros são os trabalhos que abordam as influências dos defeitos OH sobre as propriedades dos cristais de quartzo e vidros de sílica.

Diferentes modelos continuam sendo propostos para identificar os defeitos estruturais causados pelos grupamentos OH. BAMBAUER *et alii* (1969), CHAKRABORTY e LEHMANN (1976a), AINES e ROSSMAN (1984) e recentemente CORDIER e DOUKHAN (1991) classificaram as espécies de defeitos formados pelo hidrogênio associado ao oxigênio. De maneira consensual, as formas de incorporação da associação O-H na estrutura cristalina do quartzo são :

- (1) - íons OH^- associados a impurezas metálicas substitucionais ou intersticiais (Al-OH, Li-OH, ...);
- (2) - íons OH^- presos diretamente ao Si formando os centros Si-OH;
- (3) - moléculas de H_2O ;
- (4) - centros $[\text{4H}]-\text{O}$, formados pela substituição do Si por quatro prótons H^+ (WEIL, 1984).

Essas espécies de defeitos apresentam diferentes propriedades. Algumas dessas espécies podem ser identificadas no espectro de absorção no infravermelho. AINES e ROSSMAN (1984) relataram que os espectros de IV do quartzo são constituídos por bandas finas sobrepostas a uma banda larga de absorção. Conforme relatamos anteriormente, as bandas finas e médias de absorção estão associadas aos centros Al-OH , M-OH e também aos harmônicos da vibração Si-O (KATS, 1962). Até agora não se sabe qual das outras formas de defeitos OH é a principal responsável pela ocorrência da banda larga. AINES *et alii* (1984) sugerem que a espécie H_2O molecular é a responsável pelas intensas bandas largas de absorção, características dos espectros de quartzo sintético. No presente trabalho associamos à banda larga ao que denominamos grupos OH . Essa denominação, assim como "water-like defect" (BAMBAUER, 1969), abrange todas as formas de OH incorporados à rede cristalina do quartzo, exceto os defeitos Al-OH e M-OH. Deve-se enfatizar que mesmo os agregados de H_2O molecular não dizem respeito às inclusões fluidas. Essas moléculas de H_2O podem corresponder à água de hidratação aprisionadas na estrutura cristalina do quartzo.

A natureza da banda larga de absorção é de grande interesse científico e tecnológico. A intensidade de absorção na região espectral dos $3 \mu\text{m}$ é muito utilizada para determinar o conteúdo de OH existentes nos vidros e em diversos minerais. Baseado em diversos resultados experimentais, PATERSON (1982) estabeleceu uma consistente calibração relacionando a intensidade de absorção com o número de onda dos espectros de infravermelho. Através da fórmula proposta por PATERSON (1982), pode-se estimar quantitativamente a concentração de grupos OH na estrutura do

quartzo (item 3.2.2).

As diferentes formas de incorporação do OH afetam as propriedades físicas dos cristais de quartzo. O enfraquecimento hidrolítico descoberto por GRIGGS e BLACIC (1965) é uma consequência da hidrólise das ligações Si-O. Esse fenômeno provoca a deformação plástica do quartzo em altas pressões e temperaturas. Tem-se observado que a suscetibilidade ao enfraquecimento hidrolítico é proporcional à quantidade de H₂O molecular (AINES *et alii*, 1984). BLACIC e CHRISTIE (1984) fazem uma recapitulação da plasticidade dos cristais de quartzo e do fenômeno do enfraquecimento hidrolítico.

Segundo vários autores, o enfraquecimento hidrolítico ocorre com maior intensidade nos cristais sintéticos e na ametista. AINES e ROSSMAN (1984) mencionam que o enfraquecimento hidrolítico e a intensidade da banda larga estão relacionados com a temperatura e a velocidade de crescimento dos cristais. Aparentemente, baixas temperaturas e altas taxas de crescimento indicam a existência de intensas bandas de absorção.

Os efeitos da radiação ionizante estão relacionados à concentração de defeitos OH presentes em minerais como o zircônio o topázio e o quartzo (AINES e ROSSMAN, 1986). Esses autores relatam que os centros de cor responsáveis pela coloração da ametista podem ser inibidos se a concentração de moléculas de H₂O na rede cristalina for muito elevada.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - O QUARTZO NATURAL

3.1.1 - Seleção de Amostras

Conforme mencionado, um dos objetivos do presente trabalho é caracterizar o quartzo natural através das concentrações de impurezas e defeitos estruturais. Face ao grande número de jazidas existentes no território brasileiro, distribuídas nos cinturões produtores (HUMMEL, 1989) e também em áreas de ocorrência pouco exploradas, a seleção do quartzo natural foi efetuada considerando sobretudo a origem do material.

Além do quartzo transparente ("cristalino" ou "clear") encontrado na forma de lascas ou facetados, outras variedades foram selecionadas : quartzo rosa, quartzo enfumaçado ("smoky"), e quartzo violeta (ametista). A grande quantidade de jazidas possibilitou a seleção de diferentes amostras : selecionou-se 31 amostras procedentes de 14 jazidas.

A origem de todas as amostras é conhecida com precisão. É comum encontrar na literatura internacional notações como : "natural quartz taken from Brazil" ou "brazilian natural quartz". As propriedades analisadas nesses trabalhos são de pequena utilidade prática, uma vez que não se tem conhecimento da origem do quartzo estudado. Sendo assim, na Tabela 3.1, além da denominação original de cada mina, apresentam-se as coordenadas geográficas das jazidas de quartzo natural abordadas neste trabalho. As amostras foram denominadas com os respectivos nomes das jazidas de origem. Para distinguir amostras oriundas da mesma jazida, utilizou-se um algarismo depois do nome.

A transparência visual, método ainda muito empregado na classificação das lascas, não foi critério determinante para a seleção das amostras de quartzo. IWASAKI *et alii* (1986), mostraram que a graduação visual não está correlacionada com a concentração

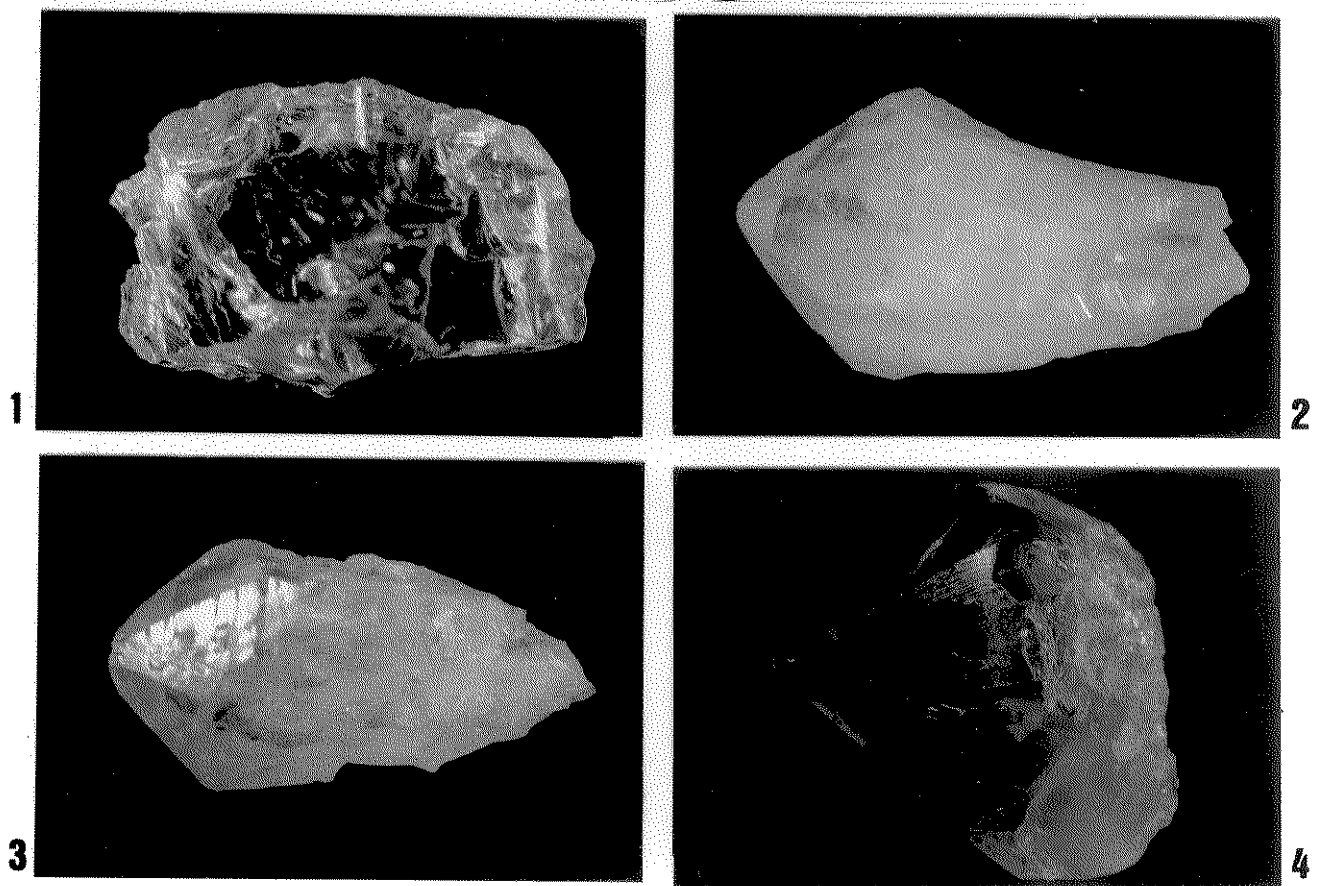
de impurezas estruturais no quartzo. A fim de minimizar os efeitos extrínsecos (qualidade superficial, concentração de fissuras e inclusões) nas análises por espectroscopia no infravermelho (IV) e no ultravioleta-visível (UV-VIS), foram selecionadas amostras de primeira, mista e segunda (IWASAKI *et alii*, 1986).

Tabela 3.1 - Denominação original e coordenadas geográficas dos depósitos de quartzo natural abordados.

Estado	Jazida	Coordenadas Geográficas
BA	Ilhéus (Itapetinga)	15° 22' S ; 40° 14' W
CE	Alto Alegre	5° 10' S ; 40° 42' W
	Solenópole	5° 40' S ; 39° 56' W
	Palmeira	3° 10' S ; 41° 13' W
GO	Fazenda Cristalina	16° 47' S ; 47° 36' W
MG	Batatal	18° 07' S ; 44° 14' W
	Limoeiro	18° 33' S ; 43° 51' W
	Governador Valadares	18° 49' S ; 42° 00' W
	Bicas	21° 43' S ; 43° 05' W
	Ouro Fino	22° 18' S ; 46° 21' W
RS	São Gabriel	27° 18' S ; 53° 22' W
TO	Cristalândia	10° 35' S ; 49° 10' W
	Felipe (Baixa)	10° 37' S ; 49° 13' W
	Pium	10° 33' S ; 49° 13' W

3.1.2 - Preparação de Amostras

Conforme descrito no item anterior, as amostras selecionadas são lascas e facetados de quartzo natural de diferentes origens e variedades. *Lasca* é o termo usado para denominar pequenos pedaços (20g a 80g) provenientes de blocos maiores que foram quebrados. É importante dizer que, de um mesmo bloco podem proceder lascas com diferentes níveis de transparência. Os facetados apresentam seção transversal hexagonal com as faces e os eixos cristalinos definidos. A Figura 3.1 mostra lascas e facetados de diferentes variedades.



(1) - lasca "cristalina"

(3) - facetado "smoky"

(2) - facetado "cristalino"

(4) - facetado ametista

Figura 3.1 - Quartzo natural de diferentes variedades.

Por não apresentarem morfologia externa regular, as lascas foram orientadas segundo o eixo óptico do cristal. Em um cristal opticamente anisotrópico, o eixo óptico é a direção segundo a qual não ocorre a extinção da luz polarizada (WOOD, 1977). No quartzo, pela simetria cristalina, o eixo óptico coincide com o eixo c ou Z . Pode-se, aproximadamente, encontrar a direção c das lascas girando-as aleatoriamente entre polarizadores cruzados (IWASAKI, 1986). O dispositivo utilizado na orientação das lascas é apresentado esquematicamente na Figura 3.2.

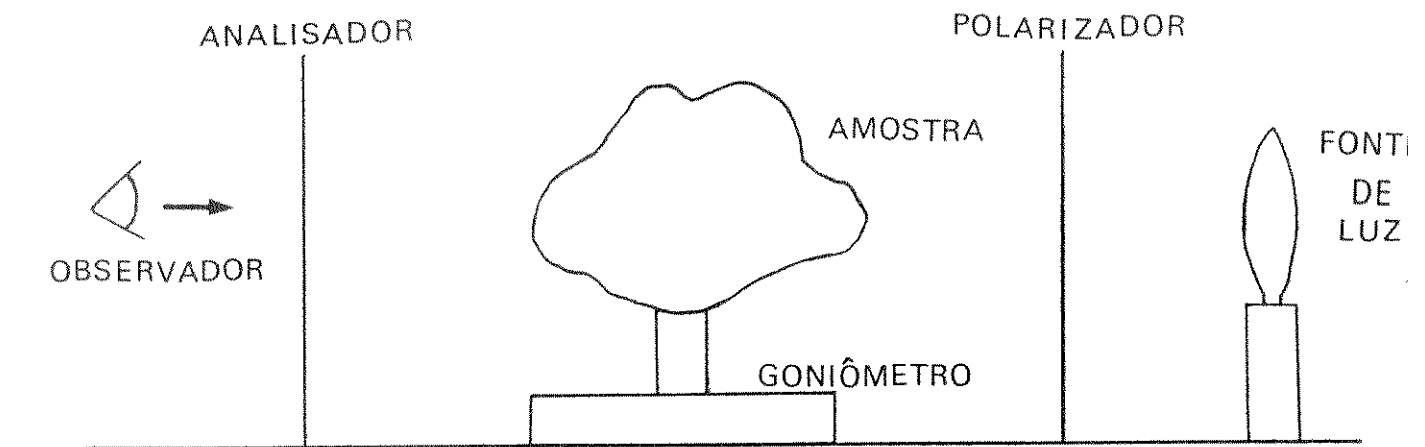


Figura 3.2 - Dispositivo utilizado na orientação das lascas na direção do eixo óptico do cristal.

O corte das amostras foi realizado em serra de disco diamantado perpendicular ao eixo óptico do cristal. Uma vez obtidas as placas Z destinadas às análises por IV e UV-VIS, estas foram submetidas aos processos de desbaste e polimento conforme o diagrama esquemático da Figura 3.3. Deste procedimento, obteve-se placas planas e paralelas com transparência óptica. O restante de cada amostra foi utilizado na análise da concentração de impurezas por espectroscopia de absorção atômica (AAS).

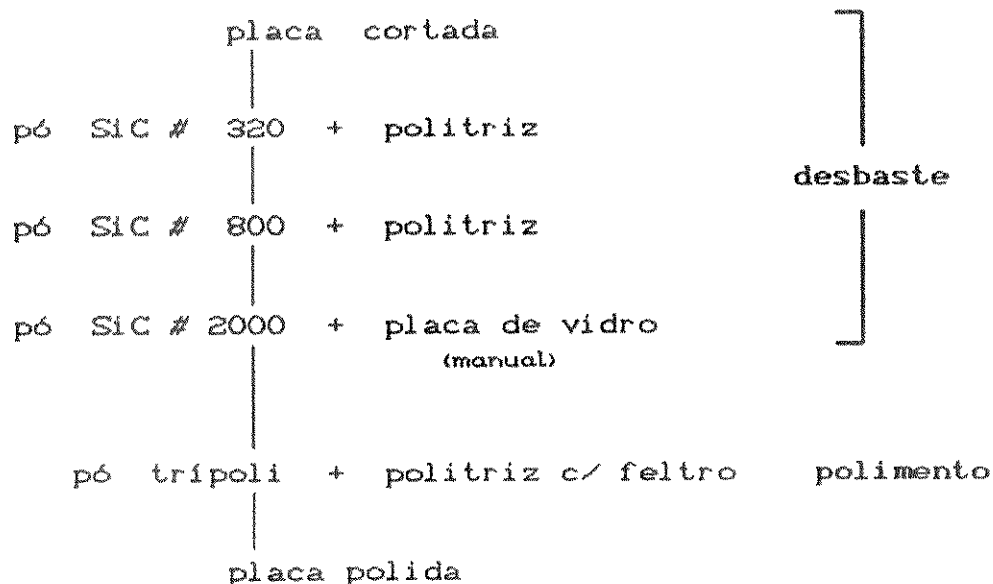


Figura 3.3 - Procedimento utilizado para obtenção de placas de quartzo com transparência óptica.

Muito embora ocorra a influência da espessura sobre a intensidade de absorção de um determinado composto (POTTS, 1962), as amostras do presente trabalho foram preparadas com espessuras diferentes. Isto porque, após medidas preliminares em amostras da mesma espessura de diferentes jazidas, observou-se que as absorções no IV eram insignificantes para algumas amostras e ultrapassavam 100 % para outras amostras. Essas variações impossibilitaram estabelecer uma espessura comum para todas as amostras. Entretanto, adianta-se que não há influência significativa desta propriedade sobre as análises quantitativas efetuadas (GUZZO *et alii*, 1990). Conforme pode-se verificar no item 3.2.2, os coeficientes de absorção (absorbância/espessura) são normalizados com relação à espessura da amostra.

Em geral, o quartzo natural contém inclusões fluidas que, segundo AINES e ROSMAN (1984), podem influenciar a absorção na região de 3 μm do espectro. Desta forma, utilizando-se da microscopia óptica, selecionou-se posições de medida onde não

foram observadas inclusões fluidas.

3.2 - A ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

3.2.1 - Fundamentos Teóricos

A radiação infravermelha (IV) corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas. Esta radiação, de número de onda entre 10000 cm^{-1} a 100 cm^{-1} ($1 \mu\text{m}$ a $100 \mu\text{m}$), quando absorvida converte-se em energia de vibração molecular. A frequência ou comprimento de onda de uma absorção depende da massa relativa dos átomos, das constantes de força das ligações e da simetria dos átomos na molécula.

Na espectroscopia vibracional por transmissão no infravermelho, as intensidades das bandas de absorção são geralmente apresentadas em transmitância (T) ou absorbância (A). A transmitância é definida como sendo a razão entre a energia radiante transmitida (I_t) e a energia radiante incidente (I_o) na amostra, ou seja :

$$T = \frac{I_t}{I_o} \quad [3.1]$$

A absorbância é o logaritmo, na base dez, do recíproco de T :

$$A = \text{Log} \left(\frac{1}{T} \right) \quad [3.2]$$

Existem dois tipos de vibrações moleculares : as vibrações axiais e as vibrações angulares. Uma vibração axial é um movimento de estiramento ao longo do eixo da ligação, de tal forma que a distância interatômica aumenta e diminui alternadamente. As vibrações angulares correspondem à variações nos ângulos das ligações, seja internamente em um grupo de átomos , ou seja deste grupo de átomos em relação à molécula.

As moléculas têm tantos graus de liberdade quanto o total de graus de liberdade de seus átomos considerados

individualmente. Cada átomo possui três graus de liberdade correspondentes às coordenadas independentes (x,y,z) necessárias para descrever sua posição no sistema cartesiano. Uma molécula formada por n átomos terá 3n graus de liberdade. Para uma molécula não linear, três graus de liberdade descrevem a sua translação e três a sua rotação. Os demais 3n-6 correspondem aos graus de liberdade de vibrações, sendo que cada um dos modos de vibração tem seu número de onda específico : são as vibrações fundamentais. O número teórico de vibrações fundamentais (frequências de absorção) de uma molécula raramente é observado, uma vez que as bandas correspondentes são acompanhadas por vibrações harmônicas (múltiplos de frequências fundamentais) e combinações de vibrações (soma e diferença das bandas fundamentais) (SILVERSTEIN *et alii*, 1979).

Para estudar as transições entre os níveis de energia vibracional das moléculas, a radiação eletromagnética deverá interagir com alguma propriedade elétrica molecular que seja alterada durante a vibração. O fenômeno que proporciona a análise por espectroscopia vibracional no infravermelho (IV) ou "infrared spectroscopy" (IRS) corresponde à modificações no momento dipolar das moléculas. Apenas as vibrações que provocam alterações sobre o momento dipolar das moléculas são detectadas pelo IV convencional. O campo elétrico alternado, produzido pela mudança de distribuição de cargas que acompanha a vibração, acopla a vibração molecular com o campo elétrico oscilante da radiação eletromagnética que, conseqüentemente, é absorvida.

Embora o espectro de IV seja característico para cada molécula, muitos grupamentos atômicos apresentam bandas de absorção em determinadas frequências independentes da estrutura e da composição química do material analisado. Particularmente, as absorções que ocorrem entre 3600cm^{-1} a 3200cm^{-1} são atribuídas às vibrações axiais ou de estiramento dos grupamentos OH^- e de moléculas de água. Sua ocorrência, é uma indicação da existência de hidrogênio na rede cristalina do material.

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica

muito empregada no estudo de hidrogênio em minerais (AINES e ROSSMAN, 1984). Quando o hidrogênio está associado ao oxigênio, a ligação altamente polar resultante apresenta-se como um eficiente absorvedor de luz. Segundo AINES e ROSSMAN (1984), o hidrogênio presente nos minerais pode ser classificado em duas categorias :

- (i) H que é essencial na identidade e composição do mineral ou seja, o H consta na fórmula química (micas);
- (ii) H está agregado ao mineral na forma de impureza (cordierita, quartzo).

No presente trabalho, a espectroscopia de infravermelho foi empregada na caracterização do quartzo natural de diferentes origens através da identificação e da análise quantitativa de centros de impurezas relacionados aos grupos OH.

3.2.2 - Identificação e Estimativa dos Grupos OH no Quartzo

No quartzo - alfa , o hidrogênio pode ser encontrado em diferentes concentrações e formas de incorporação. Os defeitos estruturais associados ao hidrogênio apresentados no capítulo anterior, são evidenciados na Figura 3.4 : a banda larga de absorção devido aos grupamentos OH ("water-like defect"); as bandas finas de absorção a 3484 cm^{-1} e 3380 cm^{-1} devido às associações Li-OH e Al-OH, respectivamente. O espectro de infravermelho característico do quartzo natural apresenta os picos ou bandas finas sobrepostos à banda larga de absorção. Por resultarem de diferentes formas de incorporação do hidrogênio, a banda larga foi delimitada e separada dos picos de absorção através das linhas de base e de absorção, conforme observa-se na Figura 3.4 . Estas linhas foram traçadas com o auxílio de uma curva francesa. A subjetividade do método empregado é compensada pela sua facilidade e rapidez. Este mesmo método gráfico de traçagem das linhas de base e de absorção foi utilizado por NEWMAN *et alii* (1986), na análise quantitativa de água em vidros de origem riolítica.

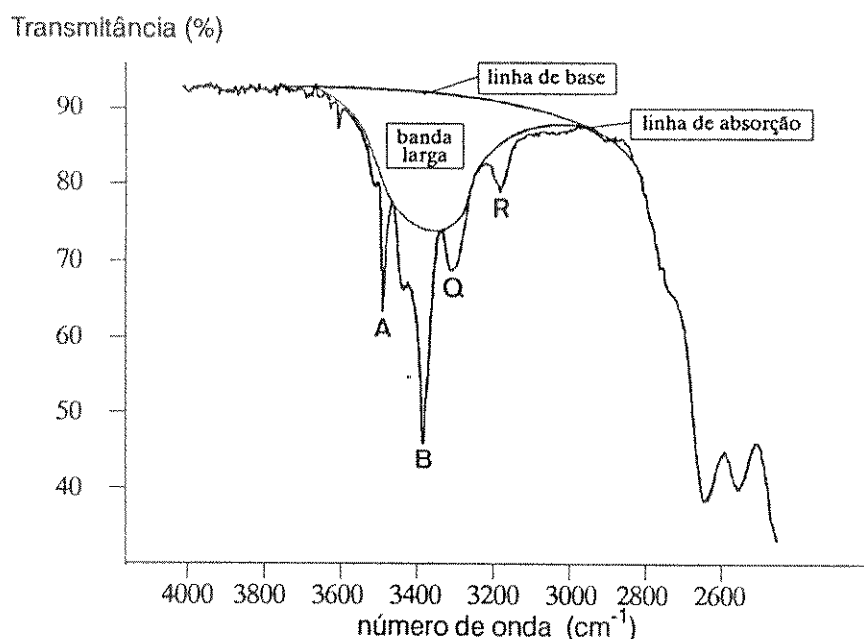


Figura 3.4 - Espectro de transmissão no IV obtido na temperatura ambiente característico de quartzo natural.

(amostra : *Pium 1*)

Muito embora o efeito dos grupamentos OH^- e das moléculas de H_2O estrutural sejam fatores determinantes sobre as propriedades físico-químicas do quartzo (BLACIC e CHRISTIE, 1984), até o presente não se dispõe de uma técnica de medida direta que possibilite a quantificação total do hidrogênio existente no quartzo e em materiais afins. Consideremos inicialmente a banda larga de absorção relacionada aos grupos OH. A partir de coeficientes de absorção de quartzo e vidros de sílica obtidos por diversos autores, PATERSON (1982) obteve uma curva de calibração relacionando o coeficiente molar de absorção integral (I) com o número de onda (w) na região espectral dos $3 \mu\text{m}$ (Figura 3.5), dado pela equação :

$$\frac{I}{\gamma} = 150 * (3780 - w) \quad [3.3]$$

O fator de orientação (γ) considera a orientação do dipolo resultante dos grupos OH, com relação a polarização do feixe incidente. Para o caso de distribuição isotrópica dos grupos OH e feixe incidente não polarizado, $\gamma = 1/3$ (PATERSON, 1982).

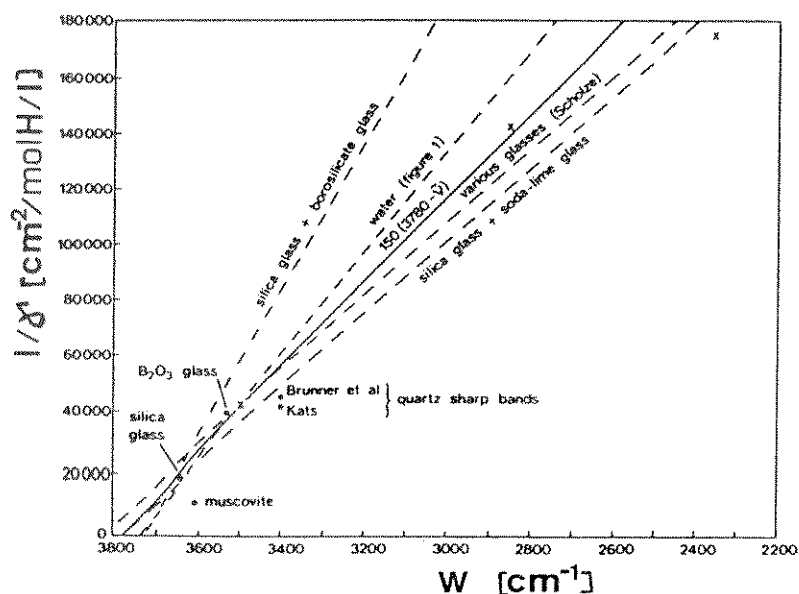


Figura 3.5 - Intensidade de absorção de grupos OH para diferentes materiais na região de 3 μm . A linha cheia representa a curva média de calibração determinada por PATERSON (1982).

A quantificação da hidroxila através da absorção no infravermelho, é baseada nas seguintes equações :

$$C = \frac{K}{\epsilon} \quad [3.4]$$

e

$$C = \frac{1}{I} \int K(w) dw \quad [3.5]$$

onde :

- C : concentração molar;
- K : coeficiente de absorção decimal;
- ϵ : coeficiente molar de absorção decimal;
- I : coeficiente molar de absorção integral;
- w : número de onda.

A partir das equações [3.3] e [3.5], a concentração de hidroxila associada à banda larga de absorção pode ser calculada através da seguinte expressão :

$$C = \frac{1}{50} \int \frac{K(w)}{(3780 - w)} dw \quad [3.6]$$

que é a fórmula proposta por PATERSON válida para o intervalo de $2500 \text{ cm}^{-1} \leq w \leq 3700 \text{ cm}^{-1}$. Determinar a função $K(w)$ não é trivial para os casos característicos de absorção que encontramos na prática. Entretanto, é possível obter C através da integração numérica da equação anterior, ou seja :

$$C = \frac{1}{50} \sum \frac{K(w)}{(3780 - w)} \Delta w \quad [3.7]$$

Os valores de $K(w)$, cada qual correspondendo a um dado w , podem ser obtidos diretamente do espectro de absorção em intervalos de leitura Δw . Observa-se na Figura 3.4, que as intensidades de absorção são dadas em porcentagem de transmissão. Por sua vez, utilizando-se a equação de Beer - Lambert (POTTS, 1962), o coeficiente de absorção decimal pode ser escrito como :

$$K(w) = \frac{1}{t} \text{Log} \left(\frac{T_b}{T_a} \right) \quad [3.8]$$

e, reescrevendo a expressão [3.7] obtemos :

$$C = \frac{1}{50} \sum \left(\left[\text{Log}(T_b/T_a) / t \right] / (3780 - w) \right) \Delta w \quad [3.9]$$

onde :

C	: concentração de hidroxila	[mol H / litro];
w	: número de onda	[cm^{-1}];
t	: espessura da amostra	[cm];
Δw	: intervalo de integração	[cm^{-1}];
T_b	: transmissão na linha de base	[%];
T_a	: transmissão na linha de absorção	[%].

Os valores de T_b e T_a foram lidos diretamente do espectro mediante o prévio traçado das linhas de base e de absorção. O intervalo de integração (leitura) utilizado, a partir de 3700 cm^{-1} , foi de 40 cm^{-1} . A integração numérica foi realizada através de uma rotina computacional implementada em microcomputador na linguagem basic (Apêndice 01).

Tabela 3.2 - Valores de T_b e T_a extraídos do espectro de IV da Figura 3.4 para os respectivos números de onda (amostra : *Pium 1* ; $t = 0.313 \text{ cm}$).

w (cm^{-1})	T_b (%)	T_a (%)	w (cm^{-1})	T_b (%)	T_a (%)	w (cm^{-1})	T_b (%)	T_a (%)
3700	89.0	89.0	3460	88.5	74.0	3220	87.3	81.0
3680	89.0	89.0	3440	88.5	72.8	3200	87.0	82.0
3660	88.8	88.8	3420	88.5	72.0	3180	87.0	82.5
3640	88.8	88.5	3400	88.3	71.5	3160	86.8	83.3
3620	88.8	88.0	3380	88.3	71.3	3140	86.5	83.5
3600	88.8	87.3	3360	88.0	71.0	3120	86.3	84.0
3580	88.8	86.5	3340	88.0	71.0	3100	86.0	84.3
3560	88.8	85.0	3320	88.0	71.5	3080	85.8	84.5
3540	88.8	83.5	3300	87.8	72.5	3060	85.5	84.5
3520	88.8	81.0	3280	87.4	74.8	3040	85.3	84.5
3500	88.5	78.0	3260	87.5	78.0	3020	84.8	84.5
3480	88.5	75.5	3240	87.5	79.8	3000	84.5	84.3
-	-	-	-	-	-	2980	84.0	84.0

Utilizando diferentes intervalos de integração ($\Delta w = 20, 40, 60, 80, 100 \text{ cm}^{-1}$), foram avaliados diferentes valores de C a partir dos valores de T_b e T_a apresentados na

Tabela 3.2 . Os resultados apresentados na Tabela 3.3 mostram que a concentração de OH pode ser avaliada utilizando-se $\Delta w = 40 \text{ cm}^{-1}$ sem comprometer a precisão do método empregado.

Tabela 3.3 - Influência do intervalo de integração sobre a concentração de OH avaliada pela da equação [3.9].

(amostra = *Pium 1*)

Δw [cm^{-1}]	C [$\text{N}/10^6\text{Si}$]
20	100.3
40	100.5
60	100.7
80	101.1
100	102.6

KATS (1962) determinou a estrutura da maioria das bandas finas de absorção existentes no espectro de IV do quartzo natural. Na Figura 3.4, as bandas de absorção Q e R são combinações ou harmônicos das vibrações fundamentais Si-O e estão presentes em todas as amostras de quartzo. As bandas A, B e C, resultantes da vibração de radicais OH associados às impurezas metálicas, foram avaliadas através do coeficiente de absorção decimal ou coeficiente de extinção. Por intermédio da equação de Beer-Lambert, também podemos escrevê-lo da seguinte forma :

$$\alpha = \frac{1}{t} \text{Log} \left(\frac{T_a}{T_x} \right) \quad [3.10]$$

onde :

- α : coeficiente de extinção [cm^{-1}];
- t : espessura da amostra [cm];
- T_a : transmissão na linha de absorção [%];
- T_x : transmissão no extremo do pico de absorção [%].

3.2.3 - Procedimento Experimental

Após o mapeamento dos aglomerados de inclusões fluidas, foram determinadas as posições de incidência do feixe infravermelho nas amostras.

Os espectros de infravermelho foram obtidos a temperatura ambiente utilizando-se o IR Spectrophotometer M-80 da Carl Zeiss Jena. Este equipamento, com resolução de 6 cm^{-1} na região dos $3\text{ }\mu\text{m}$, é de duplo feixe conforme pode ser observado no diagrama esquemático da Figura 3.6.

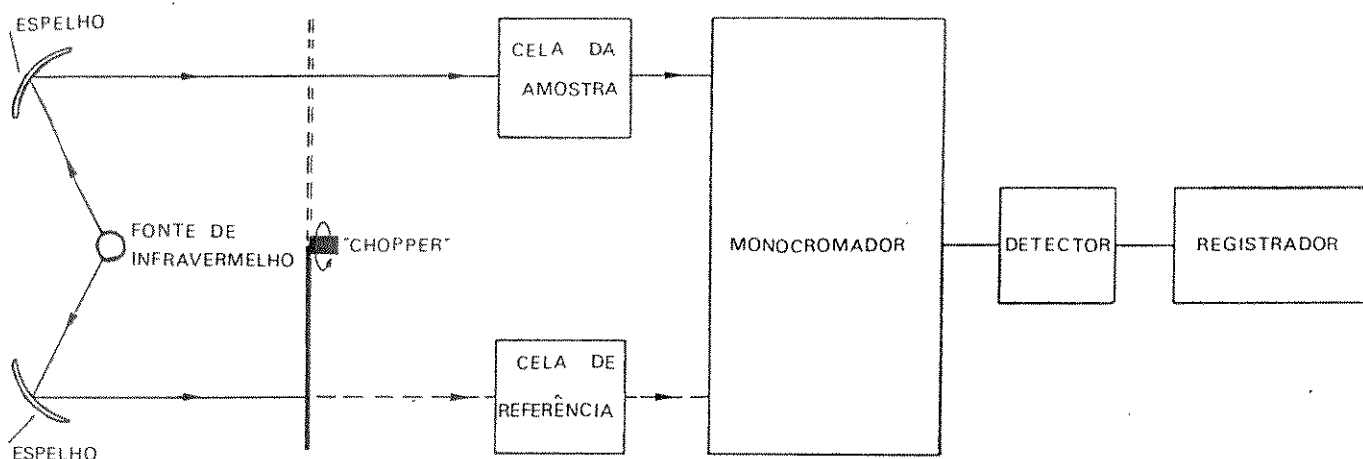


Figura 3.6 - Diagrama esquemático de um espectrômetro de IV de duplo feixe (PETERS et alii, 1974).

O feixe incidente e o feixe de referência foram limitados através de janelas de 5 mm de diâmetro assegurando-se a correta localização da região irradiada na amostra. Os espectros foram obtidos entre 4000 cm^{-1} a 2500 cm^{-1} , com feixe não polarizado e paralelo ao eixo óptico (Z ou c) do cristal. Para cada amostra foram efetuadas quatro determinações ou seja, obteve-se pelo menos quatro espectros em diferentes posições para cada amostra. Os parâmetros operacionais selecionados no equipamento, além do intervalo de varredura e da não polarização do feixe, foram :

- ordenada máxima : 100 % de transmissão;
- ordenada mínima : 0 % de transmissão;
- tempo de integração : 1.0 segundo;
- velocidade de varredura : 10.0 mm / min.;
- fenda ("slit") : 12 .

3.3 - A ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA - VISÍVEL

A energia total de uma molécula, é a soma das energias de ligação ou eletrônica, vibracional, rotacional e translacional de seus átomos. Enquanto a radiação infravermelha altera a energia vibracional das moléculas, a absorção de energia na região do ultravioleta - visível (UV-VIS), produz modificações na energia eletrônica das moléculas através da passagem de elétrons de valência do estado fundamental para orbitais de maior energia.

A relação entre a energia absorvida em uma transição eletrônica (ΔE) e a frequência (ν) ou o comprimento de onda (λ) da radiação que produz essa transição é :

$$\Delta E = h \nu = h \frac{c}{\lambda} \quad [3.11]$$

onde h é a constante de Planck e c é a velocidade da luz. ΔE é a energia absorvida por uma molécula em uma transição eletrônica, a partir de um estado de menor energia (estado fundamental) para um estado de maior energia (estado excitado). A energia absorvida depende da diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado; quanto menor esta diferença, maior será o comprimento de onda da absorção. Como a energia absorvida é quantizada, o espectro resultante de uma única transição eletrônica, deveria corresponder a apenas uma linha discreta. Esta previsão não ocorre uma vez que os subníveis rotacionais e vibracionais são sobrepostos à absorção eletrônica (SILVERSTEIN *et alii*, 1979).

As principais características de uma banda de absorção são a sua posição e a sua intensidade. A posição da absorção corresponde ao comprimento de onda, cuja energia é a necessária para que ocorra a transição eletrônica. Já a intensidade de absorção depende de dois fatores : a probabilidade de interação entre a energia radiante e o sistema eletrônico, de modo a permitir a passagem do estado fundamental para o estado excitado, e a polaridade do estado excitado (SILVERSTEIN *et alii*, 1979). Analogamente aos espectros no IV, as bandas de absorção no UV-VIS podem ser avaliadas através do coeficiente de absorção decimal K , que neste caso é escrito da seguinte forma :

$$K = \frac{1}{t} \text{Log} \left(\frac{T_0}{T_B} \right) \quad [3.12]$$

onde :

- t : espessura da amostra [cm];
- T_0 : transmissão na linha de referência [%];
- T_B : transmissão na banda de absorção [%].

Um espectrômetro convencional é constituído das seguintes partes : fonte de radiação, monocromador, fotômetro, câmara de amostras e o detector. Os espectros no UV-VIS deste trabalho foram obtidos utilizando-se o Espectrofotômetro DMS-100 da Intralab (Varian). Este equipamento é de duplo feixe com precisão média de ± 0.4 nm varrendo a faixa de 900 nm a 190 nm do espectro eletromagnético.

Os espectros foram realizados a temperatura ambiente com feixe incidente não polarizado e paralelo ao eixo óptico das amostras. A linha de referência foi traçada contra o ar ambiente ou seja, $T_0 = 100$ % . Os parâmetros operacionais selecionados foram :

- ordenada máxima : 100 % de transmissão;
- ordenada mínima : 0 % de transmissão;
- intervalo de varredura : 900 nm a 190 nm;
- constante de tempo : 0.3 segundos;
- velocidade de varredura : 100 nm / min.;

3.4 - ESTIMATIVA DO EFEITO DA RADIAÇÃO IONIZANTE

Uma vez obtidos os espectros de absorção no IV e UV-VIS, vinte amostras foram irradiadas a temperatura ambiente com uma única dose de aproximadamente 20×10^6 Roentgen (17.4 Mrad), na fonte de ^{60}Co do JAERI (Japan Atomic Energy Research Institute). Novos espectros de absorção foram então efetuados em condições idênticas às anteriores.

As medidas de absorção no IV foram efetuadas nas mesmas posições previamente escolhidas nas amostras. Da mesma forma, como descrito no item 3.2.2, a concentração de hidroxila e os coeficientes de absorção associados aos centros Al-OH e Li-OH foram avaliados após o processo de irradiação.

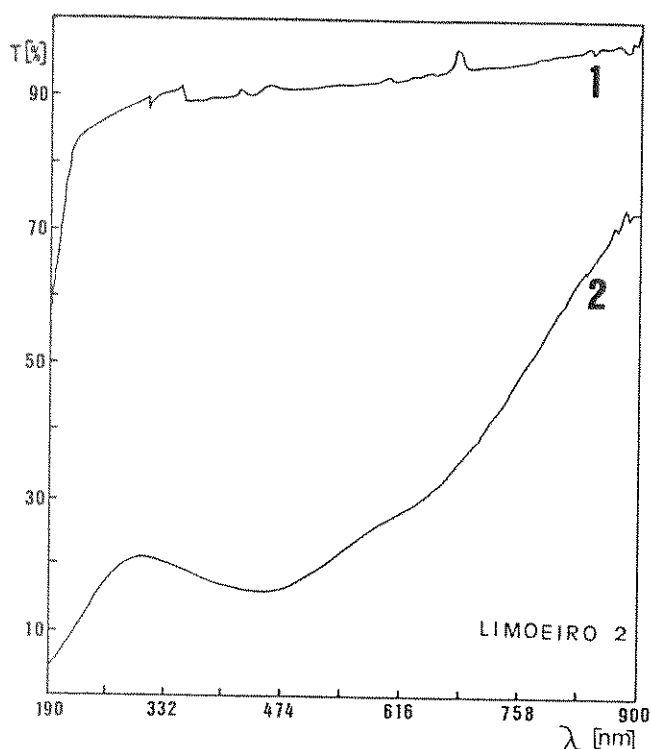


Figura 3.7 - Espectros no UV-VIS a temperatura ambiente da amostra *Limoeiro 2* antes (1) e depois (2) de ser irradiada com raios γ (20×10^6 R ; ^{60}Co).

A Figura 3.7 apresenta os espectros de absorção no UV-VIS de uma amostra de quartzo antes e após ser irradiada.

Descreve-se a seguir o procedimento estabelecido para avaliar a porcentagem de luz absorvida (ΔT) e o grau de escurecimento (ΔD) das amostras, devido à interação dos raios gama com os centros de de impurezas estruturais.

Como pode ser observado na Tabela 4.2, as posições das bandas variam de uma amostra para outra. Por isso, inicialmente define-se sobre o espectro obtido após a irradiação, o comprimento de onda (λ) para o qual será lido o valor de T_B (extremo inferior da banda). A partir de λ , obtem-se os valores de T_B sobre ambos os espectros e, através da equação [3.12], para $T_0 = 100\%$, calculam-se o coeficiente de absorção K_1 do espectro obtido antes da irradiação e o coeficiente de absorção K_2 do espectro obtido após a irradiação. O grau de escurecimento (ΔD) é então avaliado por :

$$\Delta D = K_2 - K_1 \quad [3.13]$$

onde ΔD representa o valor intrínscico da absorção da banda provocada pela radiação; uma vez que K_1 , relacionado aos efeitos extrínscicos de absorção (qualidade superficial, macrodefeitos e transparência da amostra), é descontado da absorção total (K_2). A porcentagem de luz absorvida é dada por :

$$\Delta T = T_{B1} - T_{B2} \quad [3.14]$$

onde :

- T_{B1} : T_B no espectro UV-VIS sem irradiação [%];
 T_{B2} : T_B no espectro UV-VIS com irradiação [%].

3.5 - A ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

As impurezas Al e Fe na estrutura do quartzo natural, são consideradas muito importantes sob o ponto de vista das aplicações tecnológicas. IWASAKI *et alii* (1989), relatam a

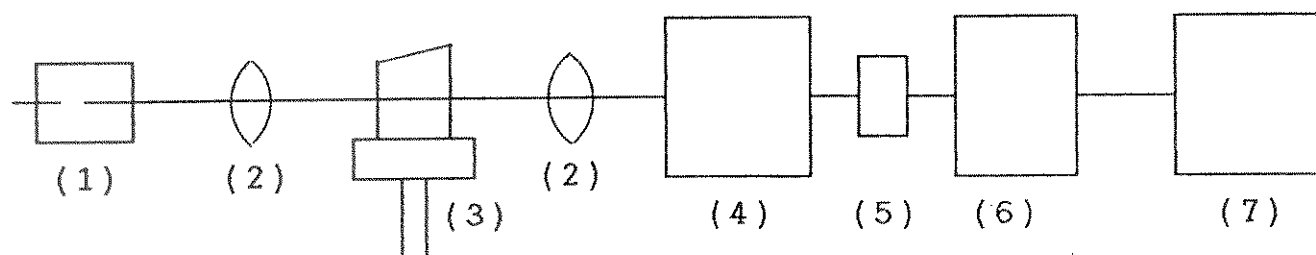
influência do Al presente nas lascas utilizadas como nutrientes, sobre as características morfológicas do quartzo sintético crescido a partir da síntese hidrotérmica. Sob tais aspectos, torna-se importante conhecer os níveis de impurezas do quartzo natural, a fim de otimizar seu beneficiamento e viabilizar as suas aplicações. Por outro lado, o estudo e a caracterização das impurezas estruturais, reúnem informações que podem facilitar a compreensão dos mecanismos de incorporação de impurezas, que ocorrem durante o crescimento do quartzo natural.

A determinação da concentração de impurezas pode ser realizada através de diferentes métodos analíticos. Para análises de concentrações da ordem de ppm, a exemplo do quartzo, a espectroscopia de absorção atômica ("atomic absorption spectroscopy" - AAS), é uma das técnicas mais empregadas. Neste item, apresenta-se o princípio da técnica de AAS e o procedimento experimental percorrido para quantificar as concentrações de Al, Fe, Li, Na e K em diversas amostras de quartzo natural.

3.5.1 - Princípio da Técnica

A espectroscopia de absorção atômica (AAS) é um método analítico utilizado na determinação de elementos químicos, baseado na absorção da radiação de átomos livres. Para possibilitar as medidas em absorção atômica, é necessário converter a solução - amostra em átomos no estado fundamental. Esta dissociação ocorre mediante a vaporização da solução-amostra através de uma chama. Cada átomo no estado fundamental absorve uma energia de ressonância específica que provoca seu deslocamento para níveis de energia mais altos. Assim, átomos de um mesmo elemento podem ser excitados por uma fonte de radiação que emite a energia ressonante na frequência específica do elemento. A intensidade de absorção, que ocorre devido à transição do estado fundamental para estados energéticos mais elevados, é uma medida do número de átomos na chama e, portanto, da concentração do elemento na amostra.

O espectrômetro de absorção atômica possui, essencialmente, uma fonte de luz (lâmpada de cátodo ôco, específica para cada elemento químico), um atomizador, um monocromador e um detector. A Figura 3.8 apresenta o diagrama esquemático de um espectrômetro de absorção atômica com os principais componentes. O espectrômetro utilizado nesse trabalho foi o modelo Shimadzu AA-670 capaz de realizar análises quantitativas em módulo de absorção ou emissão atômica (PRICE, 1972). Este equipamento possui também uma unidade de controle de gás e um microcomputador que controla a maioria das funções operacionais (fluxo de gases, seleção da lâmpada, corrente, etc.), possibilita a construção de curvas de trabalho e fornece as concentrações registradas por impressora. O Shimadzu AA-670, permite analisar 64 elementos e pode armazenar as condições operacionais para oito elementos.



- | | |
|------------------|--|
| (1) Fonte de Luz | (5) Detector |
| (2) Fenda | (6) Unidade de processamento de sinais |
| (3) Atomizador | (7) Registrador |
| (4) Monocromador | |

Figura 3.8 - Diagrama esquemático com os principais componentes de um espectrômetro de absorção atômica.

Para as análises dos elementos Li, Na, K, e Fe, a chama utilizada é composta por ar / acetileno com temperatura de aproximadamente 2200 °C. As análises de Al são realizadas com a mistura óxido nítrico / acetileno que atinge a temperatura

de aproximadamente 2950 °C (IWASAKI e OLIVEIRA, 1990).

3.5.2 - Procedimento Experimental

Os resultados das análises de impurezas que são apresentados no próximo capítulo, foram obtidos através de uma metodologia anteriormente desenvolvida no Laboratório de Quartzo da UNICAMP. Em trabalho resultante da experiência adquirida, IWASAKI e OLIVEIRA (1990) descrevem a metodologia da técnica de AAS aplicada na determinação das impurezas no quartzo. Tais autores descrevem: os procedimentos para preparo das soluções-padrão e soluções - amostra, as etapas de medida, os critérios para interpretar os resultados encontrados, os cuidados no manuseio e na limpeza dos materiais de laboratório, as suscetibilidades de contaminação e a determinação dos limites de detecção para vários elementos.

As soluções-padrão foram preparadas a partir de soluções concentradas de 1000 ppm conforme a sequência esquemática apresentada na Figura 3.9. A preparação das soluções-amostra conforme o diagrama da Figura 3.10, constitui-se das seguintes etapas: limpeza superficial, choque térmico, preparo do pó, abertura e solubilização da amostra. O choque térmico, além de promover a fratura da amostra facilitando assim reduzi-la a pó, é um dos processos utilizados na separação dos estados de impurezas no quartzo (HUMMEL, 1989; PASQUALI *et alii*, 1990). Através do resfriamento brusco ocorre a creptação das inclusões fluidas e *a posteriori* a lixiviação do fluido aprisionado para o meio aquoso. Algumas amostras também foram submetidas ao processo do "crush-leach". Este processo consiste em cominuir a amostra e promover o arraste das inclusões fluidas, remanescentes do "quench - leach", através da lixiviação com água destilada e deionizada (PASQUALI *et alii*, 1990). Estes procedimentos asseguram, ao remover as inclusões fluidas, que as concentrações de impurezas por medir estão associadas à rede cristalina do quartzo.

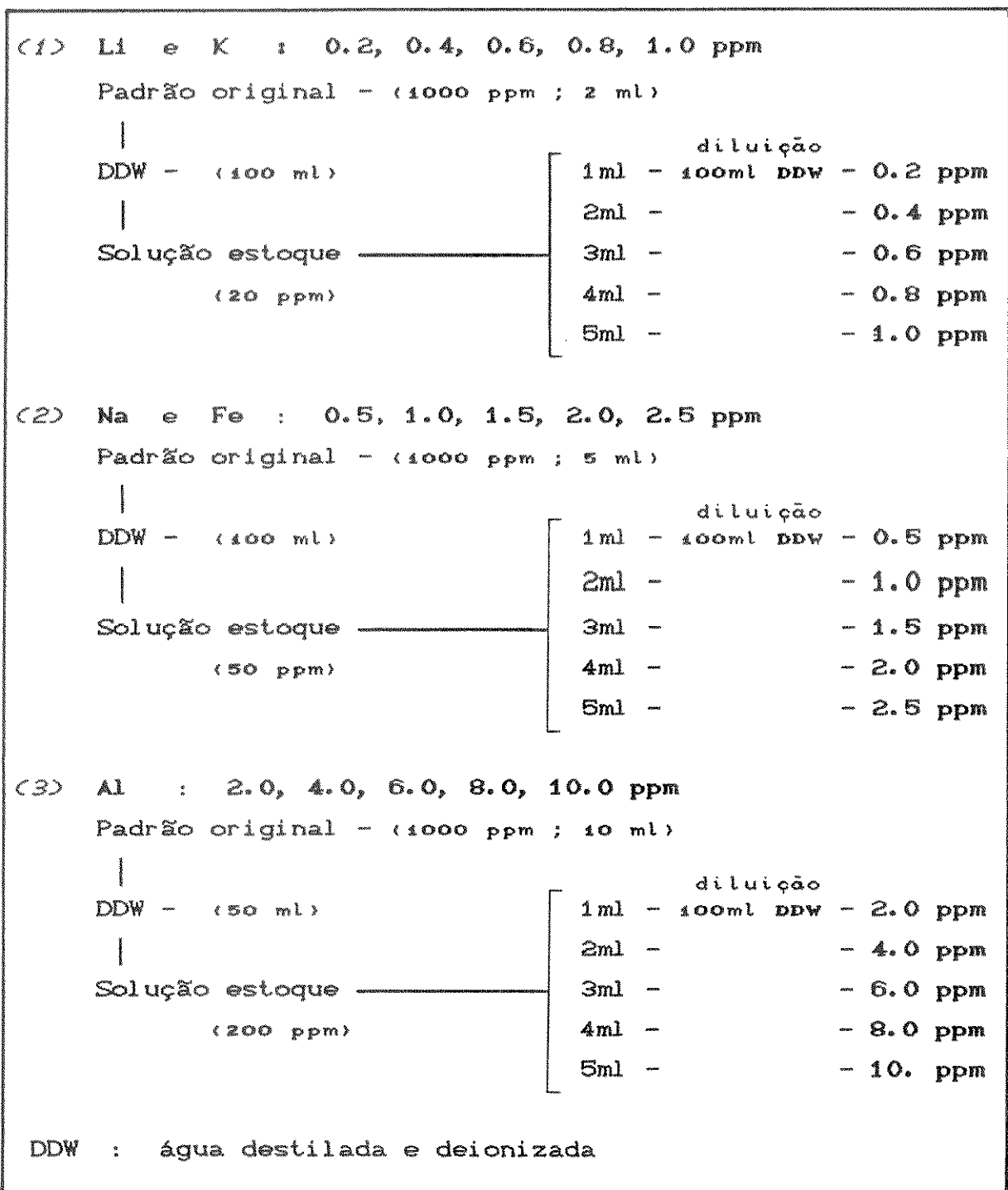


Figura 3.9- Sequência de preparação das soluções-padrão dos elementos Li, Na, K, Al e Fe para análise por AAS.

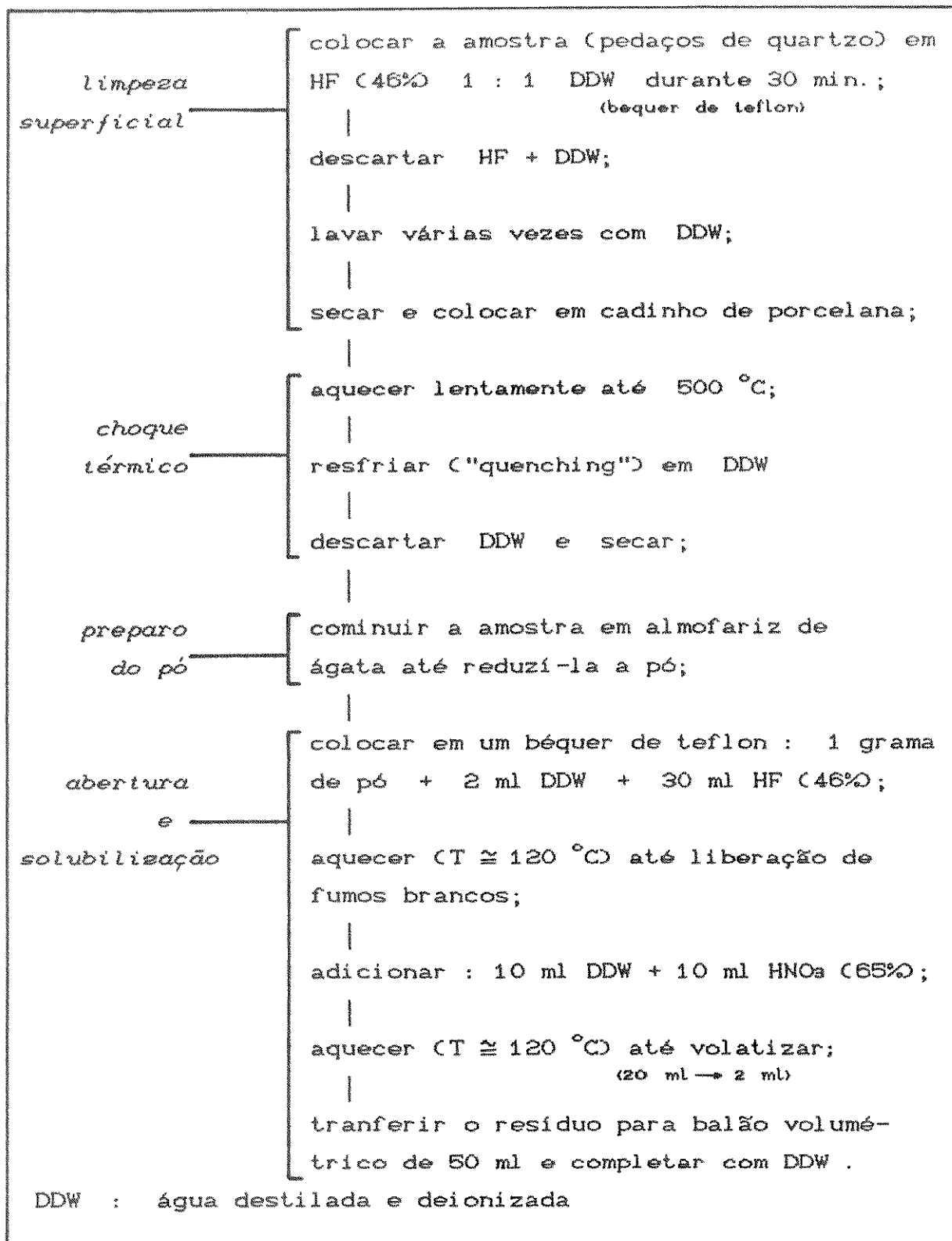


Figura 3.10 - Sequência experimental utilizada para obter a solução-amostra para análise por AAS.

As concentrações dos elementos Li, Na, K, Al e Fe foram obtidas através de duas determinações ou seja, duas soluções-amostra foram preparadas e analisadas para cada amostra de quartzo. Desta forma, pôde-se verificar a eventualidade de contaminação ou erros inerentes à preparação das soluções (IWASAKI e OLIVEIRA, 1990). Os valores fornecidos pelo equipamento de AAS são concentrações relativas (R) uma vez que as amostras foram diluídas em um volume de 50 ml (fator de diluição = $F = \text{volume} / \text{massa}$). Descontando-se de R o valor da amostra "branco" (B) e multiplicando-se por F, obtém-se a concentração intrínseca de impureza na amostra (S). A concentração final, é o resultado da média aritmética dos valores de S obtidos através de duas determinações.

Na Tabela 3.4, apresenta-se os limites mínimos de detecção (concentração mínima de um elemento presente na solução amostra que pode ser detectado pelo equipamento) determinados no Laboratório de Quartzo para os elementos Li, Na, K, Al e Fe (IWASAKI e OLIVEIRA, 1990).

Tabela 3.4 - Limites de detecção determinados para as condições de análise por absorção atômica utilizando o Shimadzu AA-670.

Elemento	limite de detecção [ppm]
Li	0.001
Na	0.001
K	0.002
Al	0.05
Fe	0.01

4 - AS CARACTERÍSTICAS DAS IMPUREZAS ESTRUTURAIS RELACIONADAS COM A ORIGEM DO QUARTZO NATURAL

O conteúdo de impurezas, os centros de defeitos associados às vibrações OH e o grau de escurecimento causado pela radiação gama são as características inerentes às impurezas estruturais avaliadas neste trabalho. Nesse capítulo, além de apresentá-las procuraremos relacioná-las com aspectos geológicos que caracterizam as diferentes origens do quartzo natural.

Entretanto, não se encontram oficialmente publicados dados geológicos sobre a maioria das jazidas de quartzo do Brasil (IWASAKI *et alii*, 1991). Ademais, as suscetíveis variações nas condições de crescimento (pressão, temperatura, solução mineralizante, etc.) impossibilitam que se disponha de informações consistentes a respeito dos processos de gênese do quartzo natural. Por outro lado, características geológicas de diversas reservas minerais brasileiras estão oficialmente disponíveis com as respectivas localizações geográficas (SCHOBENHAUS *et alii*, 1984). Portanto, pode-se estimar a origem do quartzo natural através das características geológicas das jazidas que são vizinhas aos depósitos. A natureza das rochas encaixantes e os produtos minerais das jazidas circunvizinhas possibilitam caracterizar os depósitos de quartzo segundo alguns aspectos da formação geológica. Recentemente, através dos tipos de rochas encaixantes, IWASAKI *et alii* (1991) verificaram que as concentrações de Al e Li do quartzo natural dependem da sua origem geológica. No decorrer desse capítulo, associaremos a essas características geológicas as propriedades de impurezas estruturais estudadas. Para isso, relacionaremos o grau de escurecimento, a concentração de impurezas e os centros OH⁻ com a natureza das rochas encaixantes e os minerais de ocorrência na vizinhança dos depósitos de quartzo.

A Tabela 4.1 expõe as amostras estudadas e os aspectos visuais que as caracterizam : a variedade (cristalino,

Tabela 4.1 - Amostras de quartzo natural estudadas.

n o m e	variedade	morfologia	corte	t [cm]
Ilhéus 1	crystalino	lasca	z	0.40
Itapetinga 1	crystalino	lasca	z	0.45
Alto Alegre 1	crystalino	lasca	z	0.40
Solenópolis 1	crystalino	lasca	z	0.68
Palmeira 1	crystalino	facetado	z	0.20
Palmeira 2	crystalino	facetado	z	0.19
F. Cristalina 1	enfumaçado	facetado	z	0.20
F. Cristalina 2	enfumaçado	facetado	z	0.18
F. Cristalina 3	crystalino	lasca	z	0.27
F. Cristalina 4	enfumaçado	lasca	z	0.28
Batatal 1	crystalino	lasca	z	0.49
Batatal 2	enfumaçado	facetado	z	0.39
Limoeiro 1	crystalino	lasca	z	0.27
Limoeiro 2	crystalino	lasca	-	0.41
G. Valadares 1	crystalino	lasca	z	0.42
G. Valadares 2	crystalino	lasca	z	0.38
Bicas 1	crystalino	lasca	z	0.38
Ouro Fino 1	leitoso	lasca	-	0.28
Ouro Fino 2	leitoso	lasca	-	0.28
Ouro Fino 3	rosa/leitoso	lasca	-	0.29
São Gabriel 1	crystalino	facetado	z	0.18
São Gabriel 2	crystalino	facetado	z	0.29
São Gabriel 3	ametista	facetado	z	0.17
São Gabriel 4	ametista	facetado	z	0.30
Cristalândia 1	crystalino	lasca	z	0.33
Cristalândia 2	crystalino	lasca	z	0.47
Baixa 1	crystalino	lasca	z	0.20
Felipe 1	crystalino	lasca	z	0.32
Pium 1	crystalino	lasca	z	0.31
Pium 2	crystalino	lasca	z	0.28
Pium 3	crystalino	lasca	z	0.30

t : espessura da lâmina

- plano de corte desconhecido

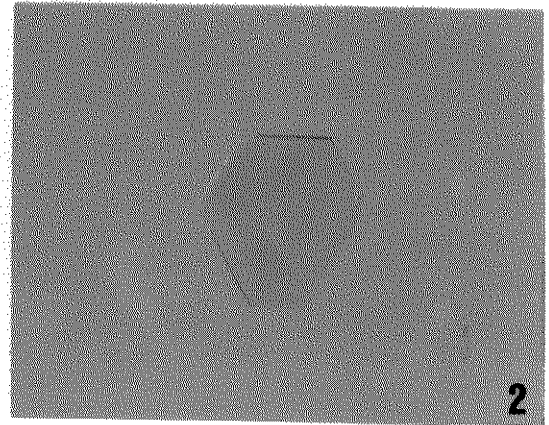
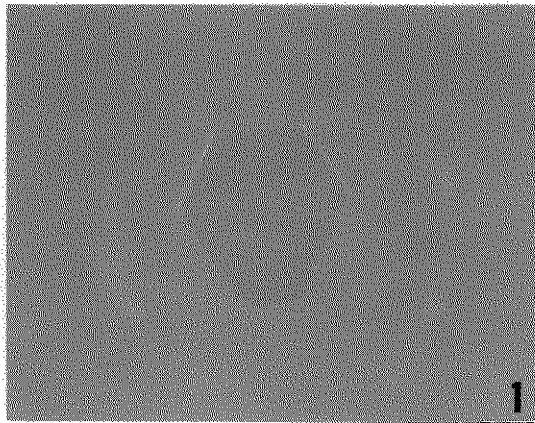
enfumaçado, rosa e ametista) e a morfologia externa (facetado, lasca). Nesta tabela encontram-se também o plano de corte e as espessuras das lâminas utilizadas nas análises de IV e UV-VIS. A disposição dos resultados apresentados neste capítulo considera, além das características geológicas, o efeito da radiação ionizante. A seguir verifica-se que o grau de escurecimento foi a propriedade que mais se identificou com a origem geológica das amostras de quartzo natural.

4.1 - O GRAU DE ESCURECIMENTO

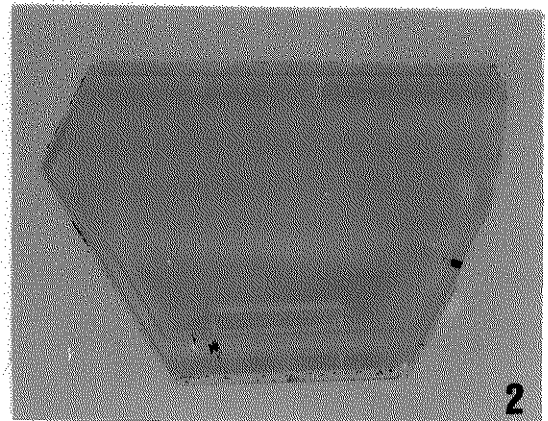
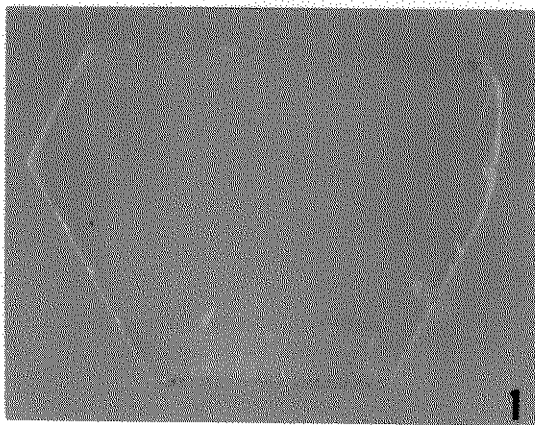
A Figura 4.1 apresenta algumas lâminas de quartzo natural utilizadas nas análises por IV e UV-VIS. Enquanto Palmeira 2 e Governador Valadares 1 eram completamente incolores antes da irradiação, a amostra Fazenda Cristalina 2 já apresentava suave coloração "smoky". Entre as amostras irradiadas, observa-se as diferentes tonalidades da cor "smoky" adquirida. Através dos espectros da Figura 4.2, observa-se as diferentes intensidades das bandas de absorção provocadas pela radiação gama.

A Tabela 4.2 apresenta o grau de escurecimento (ΔD), a porcentagem de luz absorvida (ΔT), a posição (λ) e a energia da banda de absorção para as amostras irradiadas. Os resultados estão arranjados com os valores de ΔD crescentes. Esta disposição será mantida para a apresentação dos resultados que se seguirão. As amostras também podem ser identificadas através dos números que estão à esquerda dos respectivos nomes na Tabela 4.2.

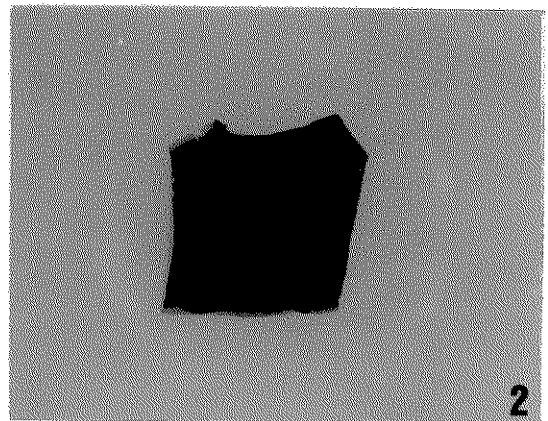
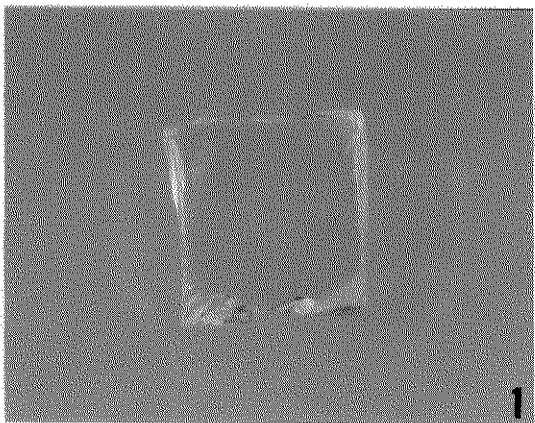
Conforme mencionado no item 2.3.3, DITCHBURN *et alii*, (1954), KREFT (1976) e KOUMVAKALIS (1980) verificaram que a banda de absorção óptica a aproximadamente 500 nm (2.5 eV), está correlacionada com o centro paramagnético Al-hole. Portanto, esta banda está associada com a coloração "smoky" do quartzo irradiado.



PALMEIRA 2



F. CRISTALINA 1



G. VALADARES 1

Figura 4.1 - Lâminas de quartzo natural no estado natural (1) e irradiadas na temperatura ambiente com uma dose de 20×10^6 R de raios- γ (2).

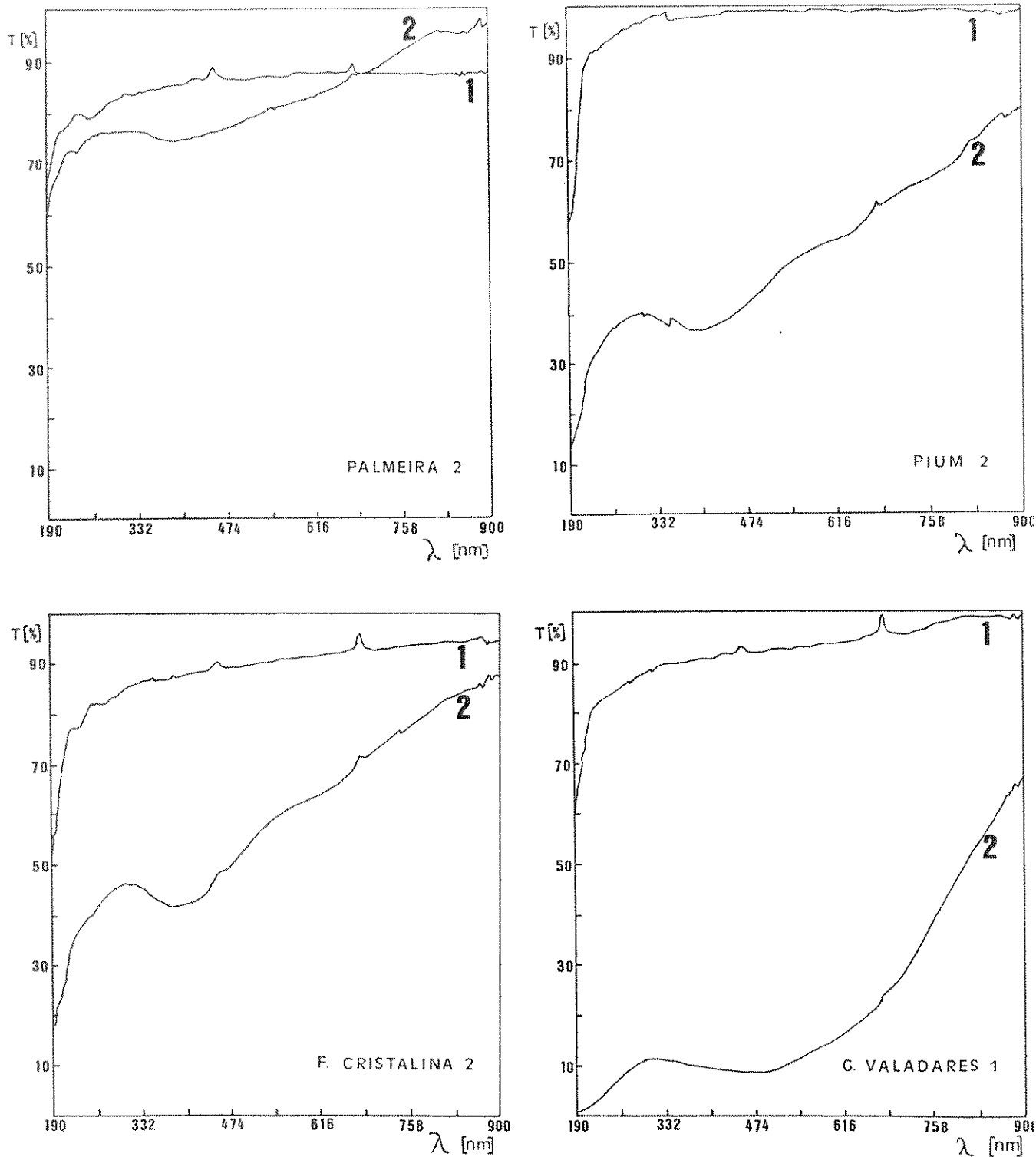


Figura 4.2 - Espectros de transmissão no UV-VIS do quartzo natural obtidos a temperatura ambiente.

(1) - estado natural.

(2) - irradiado com raios- γ (20×10^6 R).

Tabela 4.2 - Posição e intensidade da banda de absorção das amostras irradiadas (raios γ ; 20×10^6 R) de quartzo natural. A intensidade é avaliada pelo grau de escurecimento (ΔD) e pela porcentagem de luz absorvida (ΔT).

grupo	a m o s t r a		p o s i ç ã o		ΔD [cm^{-1}]	ΔT [%]
	nro	nome	λ [nm]	e [eV]		
I	01	São Gabriel 1	474	2.6	0.13	4.2
	02	São Gabriel 2	474	2.6	0.18	6.4
	03	São Gabriel 3	—	—	—	—
	04	São Gabriel 4	—	—	—	—
	05	Palmeira 1	383	3.2	0.28	11.2
	06	Palmeira 2	403	3.1	0.32	10.3
	07	Cristalândia 1	383	3.2	0.36	21.4
	08	Cristalândia 2	—	—	—	—
	09	Baixa 1	—	—	—	—
	10	Felipe 1	359	3.5	0.52	13.3
II	11	Pium 1	403	3.1	1.40	56.1
	12	Pium 2	396	3.1	1.39	51.9
	13	Pium 3	—	—	—	—
	14	F. Cristalina 1	383	3.2	1.46	42.8
	15	F. Cristalina 2	385	3.2	1.79	45.0
	16	F. Cristalina 3	—	—	—	—
	17	F. Cristalina 4	—	—	—	—
	18	Batatal 1	461	2.7	1.99	74.4
	19	Batatal 2	452	2.8	1.60	63.6
	20	Limoeiro 1	—	—	—	—
	21	Limoeiro 2	441	2.8	1.82	74.2
III	22	Alto Alegre 1	474	2.6	2.53	68.3
	23	Itapetinga 1	403	3.1	2.91	63.3
	24	Ilhéus 1	—	—	—	—
	25	Solenópole 1	474	2.6	3.22	86.4
	26	Bicas 1	421	3.0	4.82	74.5
	27	G. Valadares 1	463	2.7	3.86	83.1
	28	G. Valadares 2	474	2.6	5.86	88.3
	29	Ouro Fino 1	319	3.9	4.72	21.4
	30	Ouro Fino 2	—	—	—	—
	31	Ouro Fino 3	—	—	—	—

— não determinado (amostra não irradiada)

Na Tabela 4.2 observa-se que as bandas de absorção produzidas nas diferentes amostras pela radiação gama, situam-se entre 319 nm e 474 nm (3.9 ev a 2.6 ev).

A calibração do espectrômetro e a temperatura de medida podem ter influenciado na variação do comprimento de onda da banda de absorção. Outro fator a ser considerado é a incerteza da correta posição dessas bandas, posto que são bandas largas de absorção. Entretanto, para amostras de mesma origem, observa-se que os comprimentos de onda das respectivas bandas são próximos. Esta observação, além de conferir maior confiabilidade experimental, pode sugerir a dependência da posição da banda, associada ao centro Al-h, com a origem do quartzo natural.

Para avaliar a intensidade de coloração das amostras irradiadas, determinou-se, conforme descrito no item 3.4, a porcentagem de luz absorvida (ΔT) e o grau de escurecimento (ΔD). Na Figura 4.3, os valores obtidos para ΔD estão relacionados com as respectivas amostras de quartzo natural. Considerando o grau de escurecimento e a localização geográfica do depósito de quartzo, as amostras foram separadas em três grupos, quais sejam :

Grupo I	:		$\Delta D < 1.0 \text{ cm}^{-1}$
Grupo II	:	$1.0 \text{ cm}^{-1} <$	$\Delta D < 2.0 \text{ cm}^{-1}$
Grupo III	:		$\Delta D > 2.0 \text{ cm}^{-1}$

Quando submetido à radiação gama, HAYASE (1960) observou que o quartzo natural procedente de rochas ígneas extrusivas foram enegrecidos em maior intensidade do que o quartzo de veios hidrotermais. Através de sucessivas doses de raios - X, RITTER e DENNEN (1964) verificaram que o quartzo de características granito - pegmatíticas atingem a saturação ($\Delta T = 100\%$) em um menor período de tempo do que o quartzo associado aos depósitos hidrotermais. Tanto HAYASE (1960) quanto RITTER e DENNEN (1964) relacionam a intensidade de coloração "smoky" com a temperatura de formação do quartzo natural. Segundo esses autores, o quartzo formado em temperaturas mais elevadas (criolíticos, pegmatíticos e

graníticos), apresentam maior suscetibilidade ao enegrecimento do que o quartzo formado em baixas temperaturas (xisto - metamórficos e hidrotermais). No presente estudo, a partir de uma única dose de radiação gama, correlaciona-se o grau de escurecimento com as características geológicas dos monocristais de quartzo natural. A seguir descreve-se as observações encontradas para cada um dos grupos estabelecidos.

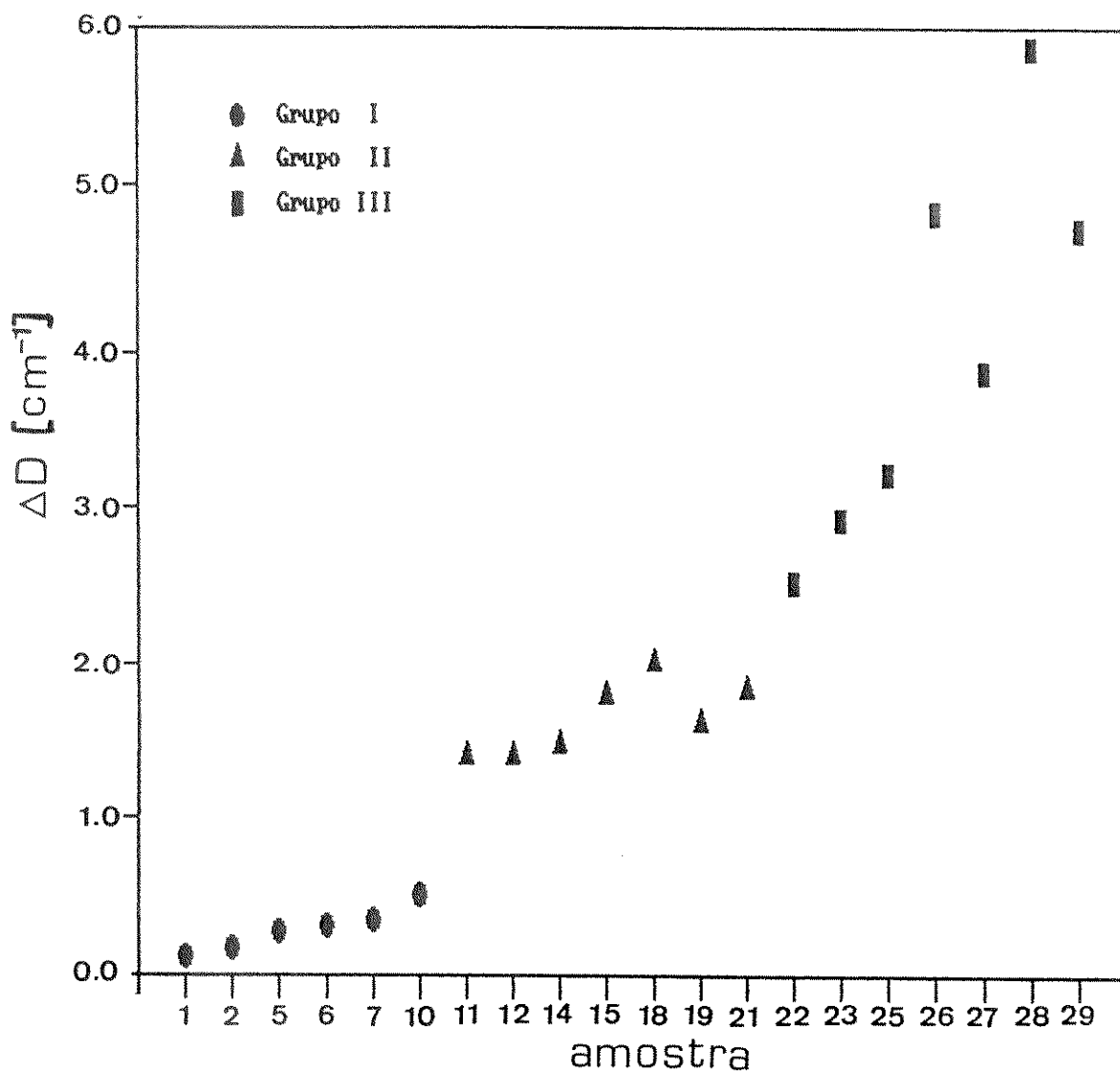


Figura 4.3 - Grau de escurecimento (ΔD) avaliado para o quartzo natural de diferentes origens. As amostras foram irradiadas com raios γ (20×10^6 R).

Tabela 4.3 - Características geológicas das jazidas de quartzo natural (SCHOBENHAUS *et alii*, 1984) do Grupo I.

Jazida	Morfologia do depósito	Minerais de Ocorrência (< 50 Km)	Natureza das Rochas Encaixantes
São Gabriel	drusas, geódos	ametista, ágata	basaltos
Palmeira	lenticular, estratiforme	Fe, Co, Ag, U, calcáreo	quartzitos, filitos e xistos
Cristalândia	laterita, pláceres, lenticular	Cr, Co, Ni, diamante, dolomita	quartzitos, mica-xistos
Baixa (Felipe)	laterita, pláceres, lenticular	Cr, Co, Ni, diamante, dolomita	quartzitos, mica-xistos

A Tabela 4.3 apresenta algumas características das jazidas vizinhas dos depósitos de quartzo, cujas amostras integram o Grupo I. As rochas encaixantes são essencialmente basaltos, mica-xistos e quartzitos. Como se pode observar, a ocorrência de minerais associados é muito diversificada. Destaca-se a ocorrência de ametista e as características morfológicas da região de São Gabriel. Estruturalmente, as mineralizações pertencentes à Formação Serra Geral (RS) ocorrem no interior de cavidades (zonas vesiculares) preenchidas com minerais secundários (ametista, ágata, etc.) formando os depósitos do tipo geódo em basalto (JUCHEM *et alii*, 1987). Observa-se o aspecto hidrotermal do quartzo de São

Gabriel, sobretudo quando se observa a analogia entre geódos e autoclaves, nas quais crescem o quartzo cultivado a partir da síntese hidrotérmica. FRONDEL (1962) classifica as formações hidrotermais como aquelas que ocorrem em baixas temperaturas de crescimento. Conforme a Figura 4.3, observa-se que as amostras do Grupo I são as que apresentam as menores intensidades de coloração. As amostras de São Gabriel apresentam índices de enegrecimento inferiores a 0.20 cm^{-1} . Isto sugere que os cristais de quartzo desse grupo são menos suscetíveis ao efeito da radiação ionizante.

Tabela 4.4 - Características geológicas das jazidas de quartzo natural (SCHOBENHAUS *et alii*, 1984) do Grupo II.

Jazida	Morfologia do depósito	Minerais de Ocorrência (< 50 Km)	Natureza das Rochas Encaixantes
<i>Pium</i>	laterita, pláceres, lenticular	Cr, Co, Ni, diamante, dolomita	quartzitos, mica-xistos
<i>Fazenda Cristalina</i>	laterita, pláceres, estratiforme	Au, Mn, Ti, argila	quartzitos, filitos, ardósias, arenitos
<i>Batatal</i>	alterita, filonar, lenticular	Au, argila, diamante, calcáreo	quartzitos, aglomerados metavulcânicos
<i>Limoeiro</i>	laterita, pláceres, estratiforme	Au, Fe, Mn, diamante, bauxita	rochas básicas, sedimentos, xistos

Os aspectos geológicos dos depósitos de quartzo do Grupo II figuram na Tabela 4.4. Verifica-se pequena semelhança entre as características das rochas encaixantes das jazidas deste grupo. Não se dispõe de outras informações a respeito do ambiente de crescimento dos cristais procedentes dessas jazidas.

As amostras irradiadas do Grupo II apresentam tonalidades intermediárias de coloração "smoky". Não há uniformidade entre os valores de ΔD avaliados para as amostras de Fazenda Cristalina, Batatal e Limoeiro. Curiosamente, a intensidade do "smoky" não é homogênea na extensão destas lâminas de quartzo. As amostras de Palmeira e Alto Alegre também revelaram diferentes intensidades de coloração na superfície irradiada. Por outro lado, os valores de ΔD estimados para as amostras de Pium 1 e Pium 2 são muito próximos: 1.40 e 1.39 cm^{-1} , respectivamente.

As rochas encaixantes das jazidas que correspondem aos depósitos de quartzo do Grupo III são, principalmente, formações de granitos e gnaisses. Os minerais comuns destas jazidas são os feldspatos e as micas (Tabela 4.5). As amostras do Grupo III, com pode ser observado na Figura 4.3, foram as amostras de quartzo natural que revelaram os maiores índices de enegrecimento ($\Delta D > 2.5 \text{ cm}^{-1}$). HAYASE (1960) verificou as intensas colorações provocadas em cristais de quartzo oriundos de formações ígneas ou vulcânicas enquanto que RITTER e DENNEN (1964) classificaram as formações graníticas, pegmatíticas e riolíticas como procedentes de cristalizações que ocorreram em elevadas temperaturas. Posteriormente, RITTER e DENNEN (1966) verificaram que o quartzo natural de diferentes origens são escurecidos em diferentes intensidades através de diferentes doses de raios γ .

Entre as amostras do Grupo III, apenas Ouro Fino 1 (amostra 29) apresentou baixa intensidade de luz absorvida. Entretanto, esta amostra apresentou elevado grau de escurecimento ($\Delta D = 4.72 \text{ cm}^{-1}$). Esta ambigüidade pode ser esclarecida se considerarmos a grande quantidade de fissuras presentes nas amostras de Ouro Fino. As trincas e fissuras provocam o espalhamento do feixe de luz incidente na amostra. Devido a esses

Tabela 4.5 - Características geológicas das jazidas de quartzo natural (SCHOBENHAUS *et alii*, 1984) do Grupo III.

Jazida	Morfologia do depósito	Minerais de Ocorrência (< 50 Km)	Natureza das Rochas Encaixantes
Alto Alegre	estratiforme	Fe, Ti, cromita, ametista	gnaisses, granitos, migmatitos, pegmatitos
Ilhéus (Itapeatinga)	filonar, disseminado	Be, calcáreo, Ni-Ta, mica, feldspato	rochas pegmatíticas, xistos, migmatitos
Solenópole	--	--	granitos pegmatíticos, rochas calcissilicáticas
Bicas	lenticular, filonar, alterita	bauxita, mica, argila, feldspato	serpentitos, gnaisses, pegmatitos
Governador Valadares	laterita, filonar, alterita	Be, mica, feldspato	granitos, gnaisses, migmatitos, pegmatitos
Ouro Fino	filonar, lenticular, alterita	Fe, U, Mo, caulim, amianto, feldspato	granitos, gnaisses, pegmatitos

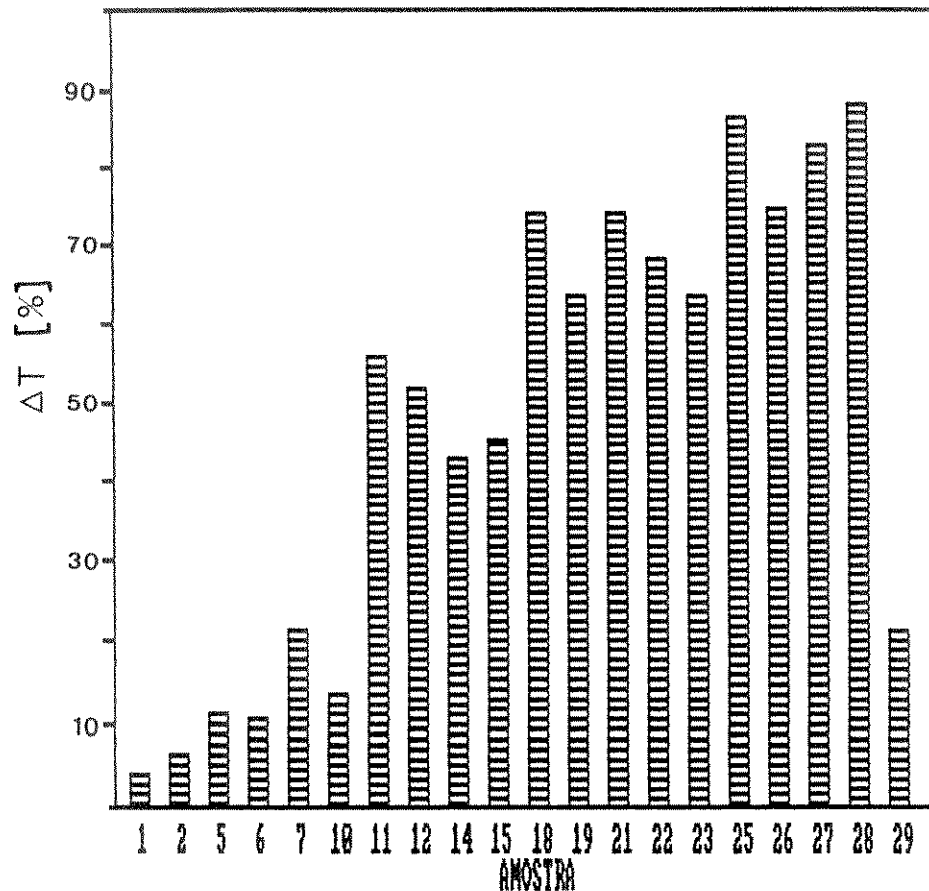


Figura 4.4 - Diagrama da intensidade de luz absorvida (ΔT) para as diferentes amostras de quartzo natural irradiadas na temperatura ambiente (raios γ ; 20×10^6 R).

fatores extrínsecos, a transmitância é baixa mesmo antes da irradiação. Assim, estes defeitos macroestruturais comprometem os valores de ΔT .

Através das Figuras 4.3 e 4.4, pode-se constatar o efeito diferenciado da radiação gama sobre os três grupos de amostras. O quartzo natural de formação pegmatítica, neste trabalho representado pelas amostras do Grupo III, atinge os maiores índices de coloração com a dose de radiação aplicada. Por outro lado, à medida que mais se evidenciou a origem hidrotérmica do quartzo natural, verificou-se, sob as mesmas condições de irradiação, as mais baixas intensidades de coloração.

4.2 - A CONCENTRAÇÃO DE IMPUREZAS ESTRUTURAIS

Os elementos H, Li, Na, Al, K e Fe são as impurezas mais freqüentes na rede cristalina do quartzo alfa. As concentrações dessas impurezas, determinadas através dos procedimentos descritos no capítulo anterior, serão agora apresentadas e discutidas segundo alguns aspectos geológicos dos depósitos de quartzo. Outras impurezas como o Ti, Cu e Cr não foram detectadas em amostras de diferentes origens (IWASAKI *et alii*, 1986). O Mn, Mg e Ca ocorrem em concentrações inferiores a 1 ppm (PASQUALI *et alii*, 1990 ; IWASAKI *et alii*, 1991) e portanto não foram consideradas neste trabalho.

4.2.1 - As Concentrações de Al e Fe

A Tabela 4.6 apresenta as concentrações de Al e Fe medidas para a maioria das amostras de quartzo natural. Inicialmente, observa-se que o conteúdo de Al é sempre superior ao conteúdo de Fe. Não há relação entre as concentrações de Al e Fe determinadas. Os conteúdos de Al medidos variam de 22.5 ppma até 576.3 ppma, enquanto que as concentrações de Fe situam-se entre 0.2 ppma a 138.6 ppma.

Considerando os grupos I e II da Tabela 4.6, verifica-se que entre as 19 amostras analisadas, apenas 7 amostras apresentam concentrações de Al superiores a 70 ppma. Especificamente, as elevadas concentrações de Al obtidas para Fazenda Cristalina 1 e Fazenda Cristalina 2, podem estar associadas às inclusões sólidas presentes nestas amostras.

O pequeno efeito da radiação sobre as amostras do Grupo I, sobretudo Palmeira 1, Palmeira 2 e São Gabriel 1, sugere que o conteúdo de Al pode não ser a única causa do enegrecimento das amostras. Além da alta concentração de Al, outros fatores devem coexistir para a formação dos centros Al-h .

Tabela 4.6 - Concentrações de Al e Fe em amostras de quartzo natural determinadas por AAS após o processo de "quench - leach".

grupo	amostra		impureza [N / 10 ⁶ Si]	
	nro	nome	Al	Fe
I	01	São Gabriel 1 *	179.3	3.3
	02	São Gabriel 2	37.5	5.6
	03	São Gabriel 3 *	22.5	15.3
	04	São Gabriel 4 *	35.3	30.5
	05	Palmeira 1	308.5	1.5
	06	Palmeira 2	576.3	1.9
	07	Cristalândia 1	54.7	1.1
	08	Cristalândia 2	—	—
	09	Baixa 1	—	—
	10	Felipe 1	51.0	9.2
II	11	Pium 1	142.3	2.1
	12	Pium 2	151.2	2.8
	13	Pium 3 *	64.4	1.6
	14	F.Cristalina 1	411.9	138.6
	15	F.Cristalina 2 *	357.5	18.4
	16	F.Cristalina 3 *	57.3	2.0
	17	F.Cristalina 4 *	58.5	0.9
	18	Batatal 1	49.9	~~
	19	Batatal 2	66.6	3.6
	20	Limoeiro 1	—	—
	21	Limoeiro 2 *	34.0	0.9
III	22	Alto Alegre 1	46.7	~~
	23	Itapetinga 1	166.4	1.0
	24	Ilhéus 1 *	90.2	~~
	25	Solenópolis 1	100.0	0.2
	26	Bicas 1	189.2	3.1
	27	G.Valadares 1	60.1	0.9
	28	G.Valadares 2	282.4	1.0
	29	Ouro Fino 1	246.4	3.4
	30	Ouro Fino 2	305.9	1.8
	31	Ouro Fino 3 *	335.1	2.3

— não analisado

~~ não detectado

* "quench - leach" e "crush - leach"

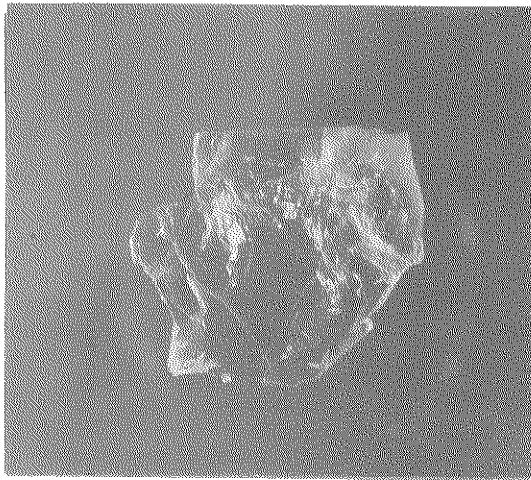
Com relação ao Grupo III, apenas Alto Alegre 1 e Governador Valadares 1 apresentam concentrações de Al inferiores a 70 ppma (Tabela 4.6). Entretanto, os graus de escurecimento para Alto Alegre 1 e Governador Valadares 1 foram estimados em 2.53 cm^{-1} e 3.86 cm^{-1} , respectivamente. Constata-se assim que o enegrecimento do quartzo natural devido à radiação gama, não está apenas relacionado com elevadas concentrações de Al.

Em um recente trabalho, IWASAKI *et alii* (1991) revelam que o quartzo natural oriundo de depósitos onde granitos e gnaisses são rochas encaixantes e produzem micas e feldspatos, apresentam elevadas concentrações de Al. As características geológicas do quartzo natural do Grupo III (Tabela 4.5), coincidem com a descrição acima. Itapetinga 1, Governador Valadares 2, Bicas 1 e as amostras de Ouro Fino, apresentam concentrações de Al superiores a 150 ppma. Logo, podemos sugerir que as formações granito-pegmatíticas favorecem a incorporação do Al na rede cristalina do quartzo - α . É possível que o grau de escurecimento provocado pela radiação gama, esteja correlacionado com a forma de incorporação dos íons Al^{+3} na rede cristalina do quartzo natural.

Para a maioria das amostras da Tabela 4.6, o conteúdo de Fe é inferior a 4.0 ppma. Provavelmente, as altas concentrações de Fe encontradas nos monocristais facetados de Fazenda Cristalina, estão relacionadas com as inclusões sólidas presentes nestas amostras.

Entre as amostras de São Gabriel, observa-se uma grande variação na concentração de Fe. A concentração de Fe é muito superior para as ametistas. Através da Figura 4.5, observa-se que a ametista cuja intensidade do violeta é mais intensa, apresenta a maior concentração de Fe (São Gabriel 4). Diversos autores tem atribuído a cor violeta da ametista à centros de cor relacionados com íons de Fe presentes na rede do SiO_2 (BARRY *et alii*, 1965; COHEN e HASSAN, 1974; LEHMANN, 1975). Modelos de centros de cor associados com os íons Fe^{+2} , tem sido propostos através da utilização da técnica de ressonância paramagnética eletrônica - EPR (WEIL, 1984; MOUMBOURQUETTE *et alii*, 1989; HALLIBURTON *et alii*,

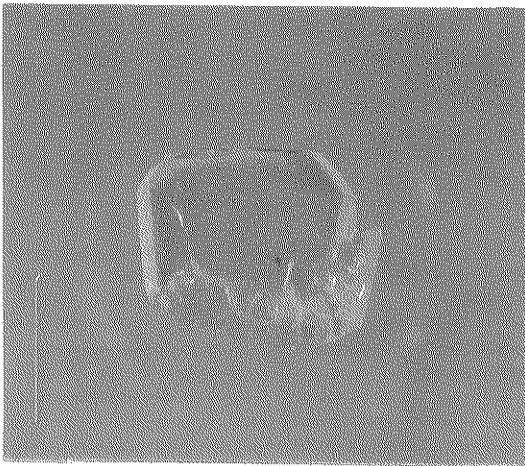
1989). Entretanto, até o presente não há um modelo estabelecido que relacione os íons de Fe com a cor violeta da ametista.



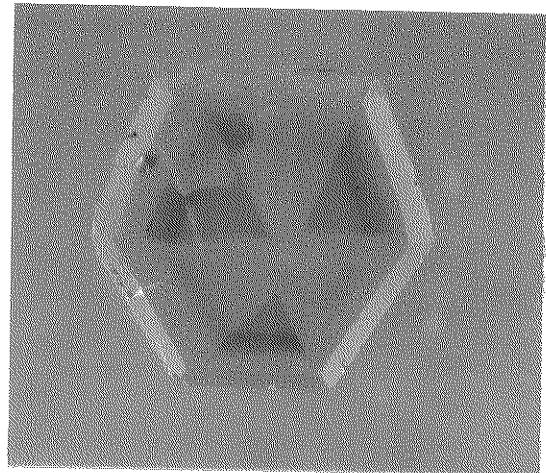
1



2



3



4

- | | | | | |
|-----|---|----------------------------|---|-----------|
| (1) | - | São Gabriel 1 (cristalino) | - | 3.3 ppma |
| (2) | - | São Gabriel 2 (cristalino) | - | 5.6 ppma |
| (3) | - | São Gabriel 3 (ametista) | - | 15.3 ppma |
| (4) | - | São Gabriel 4 (ametista) | - | 30.5 ppma |

Figura 4.5 - Lâminas polidas das amostras de quartzo de São Gabriel com as respectivas concentrações de Fe.

4.2.2 - As Concentrações de Li, Na e K

As concentrações de Li, Na e K associadas à rede cristalina do quartzo natural são apresentadas na Tabela 4.7. Com exceção das amostras de São Gabriel, observa-se que o conteúdo de Li é superior aos conteúdos de Na e K.

As maiores concentrações de Li são observadas nas amostras que pertencem ao Grupo III. A ocorrência de altas concentrações de Li no quartzo natural, procedente de formações pegmatíticas, foi relatada recentemente por IWASAKI *et alii*, 1991. No próximo capítulo, discutiremos as concentrações de Li segundo o aspecto da neutralidade de cargas quando da substituição do Si^{+4} pelo Al^{+3} .

As concentrações de Na e K são dependentes da graduação visual das lascas por estarem associadas com as inclusões fluidas (OLIVEIRA *et alii*, 1986; IWASAKI *et alii*, 1986; HUMMEL, 1989). IWASAKI *et alii* (1991) relatam a interferência das inclusões fluidas sobre as concentrações de Na e K. Contudo, a Tabela 4.7 mostra que as concentrações de Na e K são inferiores a 7 ppma para a maioria das amostras.

As amostras de São Gabriel e Ouro Fino revelam as concentrações mais elevadas de Na e K. Devido às diferentes características geológicas entre esses depósitos, é pouco provável que os conteúdos de Na e K estruturais sejam dependentes da origem geológica do quartzo (IWASAKI *et alii*, 1991). Comparando-se os valores de ΔD das amostras irradiadas de São Gabriel e Ouro Fino podemos verificar que a intensidade da coloração "smoky" não depende das concentrações de Na e K.

Para as demais amostras, também verifica-se a independência das concentrações de Na e K com a procedência do quartzo natural e por conseguinte, com o grau de escurecimento.

Tabela 4.7 - Concentrações de Li, Na e K em amostras de quartzo natural determinadas por AAS após o processo de "quench - leach".

grupo	a m o s t r a		impureza [N / 10 ⁶ Si]		
	nro	nome	Li	Na	K
I	01	São Gabriel 1 *	17.3	209.1	54.2
	02	São Gabriel 2	3.7	45.7	9.5
	03	São Gabriel 3 *	4.2	41.8	9.9
	04	São Gabriel 4 *	13.4	39.6	10.9
	05	Palmeira 1	83.5	11.1	2.5
	06	Palmeira 2	209.7	12.6	3.6
	07	Cristalândia 1	8.5	0.3	~~
	08	Cristalândia 2	—	—	—
	09	Baixa 1	—	—	—
	10	Felipe 1	14.5	4.2	0.9
II	11	Pium 1	52.5	~~	0.2
	12	Pium 2	53.1	~~	0.5
	13	Pium 3 *	27.0	1.7	0.6
	14	F.Cristalina 1	131.3	15.2	2.4
	15	F.Cristalina 2 *	161.3	6.2	2.8
	16	F.Cristalina 3 *	41.0	0.8	0.5
	17	F.Cristalina 4 *	40.1	2.2	4.7
	18	Batatal 1	35.0	1.1	0.5
	19	Batatal 2	52.8	4.7	2.7
	20	Limoeiro 1	—	—	—
	21	Limoeiro 2 *	24.2	2.6	0.4
III	22	Alto Alegre 1	43.4	0.9	0.8
	23	Itapetinga 1	62.9	6.7	1.2
	24	Ilhéus 1 *	34.8	3.3	0.6
	25	Solenópolis 1	105.6	7.1	1.1
	26	Bicas 1	188.0	3.4	0.5
	27	G.Valadares 1	72.2	2.7	0.5
	28	G.Valadares 2	224.0	1.2	1.3
	29	Ouro Fino 1	91.6	41.4	52.2
	30	Ouro Fino 2	135.7	85.0	51.5
	31	Ouro Fino 3 *	68.3	276.6	23.2

— não analisado

~~ não detectado

* "quench - leach" e "crush - leach"

4.2.3 - A Concentração de Grupos OH

As concentrações dos grupos OH (C), determinadas através da integração das bandas largas dos espectros de IV, são apresentadas na Tabela 4.8. Os valores de C foram calculados novamente para as amostras irradiadas. Na Tabela 4.8 encontram-se também os respectivos desvios padrão (σ) dos valores médios de C, resultantes de pelo menos quatro medidas.

Numa primeira análise, observamos que os valores de C apresentam considerável dispersão em torno da média. Apesar do erro inerente à utilização da equação 3.6 (o erro pode atingir até 30%, segundo PATERSON, 1982), não podemos desconsiderar a distribuição heterogênea dos defeitos associados aos radicais OH^- no quartzo (CHAKRABORTY e LEHMANN, 1976 b). Através do mapeamento da intensidade de absorção no quartzo natural, MEDEIROS (1985) verificou variações superiores a 100 % na absorção de OH^- em uma mesma amostra. Na Tabela 4.9, figuram os valores de C de todas as medidas efetuadas em São Gabriel 4 e Fazenda Cristalina 3. Estas amostras apresentam, respectivamente, as maiores e menores flutuações em torno do valor estimado para a concentração de OH^- .

Para as amostras irradiadas, as concentrações de OH^- são representadas através dos valores de C obtidos antes do processo de irradiação. Nestas amostras, o erro relativo entre os dois valores de C é sempre inferior a 20 %. Esta observação confere satisfatória reprodutibilidade ao método empregado, uma vez que esta variação ($< 20\%$) é inferior ao limite mencionado por PATERSON (1982).

Entre todas as amostras avaliadas, as concentrações de OH^- variam de 17 ppma até 4399 ppma (Tabela 4.8). Os limites máximos e mínimos de C para cada grupo de amostras são :

Grupo I	-	52	$\leq C \leq$	4399	ppma ;
Grupo II	-	31	$\leq C \leq$	298	ppma ;
Grupo III	-	17	$\leq C \leq$	98	ppma .

Tabela 4.8 - Concentração de OH associada à banda larga do espectro de IV do quartzo natural. C [$N/10^6$ Si] foi determinado antes e depois da irradiação e é a média de pelo menos 4 medidas.

grupo	a m o s t r a		estado natural		irradiado	
	nro	nome	C	σ	C	σ
I	01	São Gabriel 1	4399	145	4440	564
	02	São Gabriel 2	2123	167	2069	160
	03	São Gabriel 3	837	183	—	—
	04	São Gabriel 4	720	401	—	—
	05	Palmeira 1	224	37	186	62
	06	Palmeira 2	174	28	167	29
	07	Cristalândia 1	67	7	70	8
	08	Cristalândia 2	89	3	—	—
	09	Baixa 1	52	4	—	—
	10	Felipe 1	73	5	60	3
II	11	Pium 1	95	4	89	6
	12	Pium 2	111	11	118	21
	13	Pium 3	96	12	—	—
	14	F. Cristalina 1	249	44	245	61
	15	F. Cristalina 2	298	18	310	36
	16	F. Cristalina 3	69	2	—	—
	17	F. Cristalina 4	17	3	—	—
	18	Batatal 1	44	5	38	3
	19	Batatal 2	31	6	37	6
	20	Limoeiro 1	33	4	—	—
	21	Limoeiro 2	42	10	40	10
III	22	Alto Alegre 1	39	2	32	2
	23	Itapetinga 1	82	4	89	8
	24	Ilhéus 1	68	10	—	—
	25	Solenópole 1	32	2	26	2
	26	Bicas 1	89	6	80	4
	27	G. Valadares 1	17	4	18	6
	28	G. Valadares 2	32	3	31	1
	29	Ouro Fino 1	/	/	/	/
	30	Ouro Fino 2	82	17	—	—
	31	Ouro Fino 3	98	15	—	—

σ : desvio padrão amostral

— não determinado (amostra não irradiada)

/ não determinado devido a baixa transmitância

Tabela 4.9 - Medidas da concentração de OH⁻, estimada pela integração da banda larga do espectro de IV, de duas amostras de quartzo natural.

MEDIDA	C [N / 10 ⁶ Si]	
	São Gabriel 4 c.v. = 0.56	Fazenda Cristalina 3 c.v. = 0.03
01	923.0	72.4
02	286.8	69.5
03	658.8	68.8
04	428.2	67.3
05	988.8	68.9
06	1391.6	-
07	365.6	-

$$c.v. = \sigma / C \quad (\text{coeficiente de variação}).$$

No intervalo de 52 a 98 ppma encontram-se amostras que pertencem aos três grupos. Apesar desta ambigüidade, observam-se concentrações superiores a 100 ppma apenas nas amostras do Grupo I e nas amostras da primeira metade do Grupo II.

As maiores concentrações de OH⁻ foram encontradas nos monocristais de São Gabriel. Os aspectos geológicos deste depósito sugerem um ambiente de crescimento com características hidrotérmicas. FRONDEL (1982) denomina quartzo tipo B os cristais que apresentam intensas bandas de absorção na região dos 3 μm e cujas temperaturas de formação são relativamente baixas.

Fazenda Cristalina 4, Batatal 2, Solenópole 2, Governador Valadares 1 e Governador Valadares 2 revelaram as menores concentrações de OH. Nestas amostras as bandas largas são de pequena intensidade.

Nos casos extremos, como São Gabriel e Governador Valadares, observa-se que a concentração de grupos OH (Tabela 4.8) e o grau de escurecimento (Tabela 4.2) variam em sentido inverso. Verifica-se que as amostras com os maiores conteúdos de OH apresentam os menores índices de enegrecimento. Logo, o efeito da radiação ionizante é mais evidentes nas amostras de pequena concentração de OH.

As Figuras 4.6, 4.7 e 4.8 apresentam espectros de IV de amostras de quartzo natural procedentes de diferentes origens. Os espectros de amostras de mesma origem geológica são muito parecidos. Através da Tabela 4.8, verifica-se que os valores de C são da mesma ordem de grandeza para as amostras de mesma origem; exceto as amostras de Fazenda Cristalina. Constata-se que a concentração de OH, avaliada através da fórmula proposta por PATERSON (1982), depende da origem geológica do quartzo natural (GUZZO *et alii*, 1990).

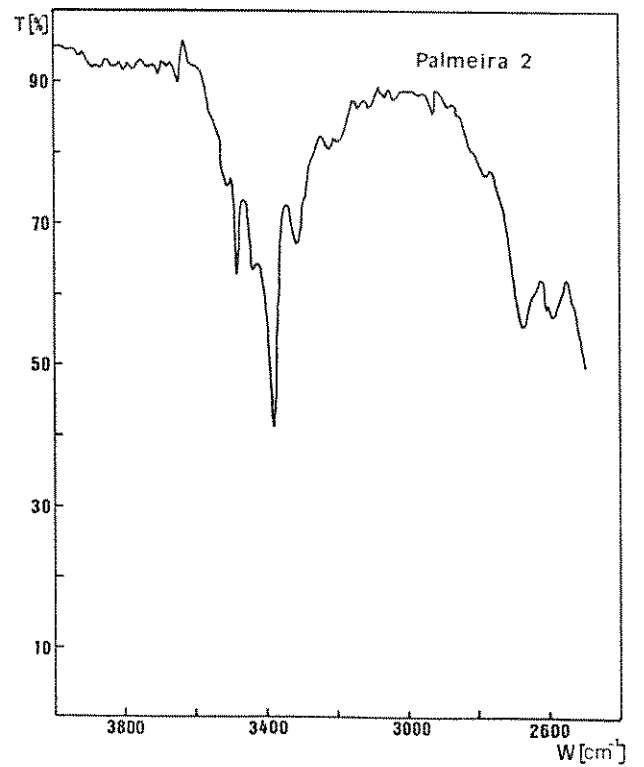
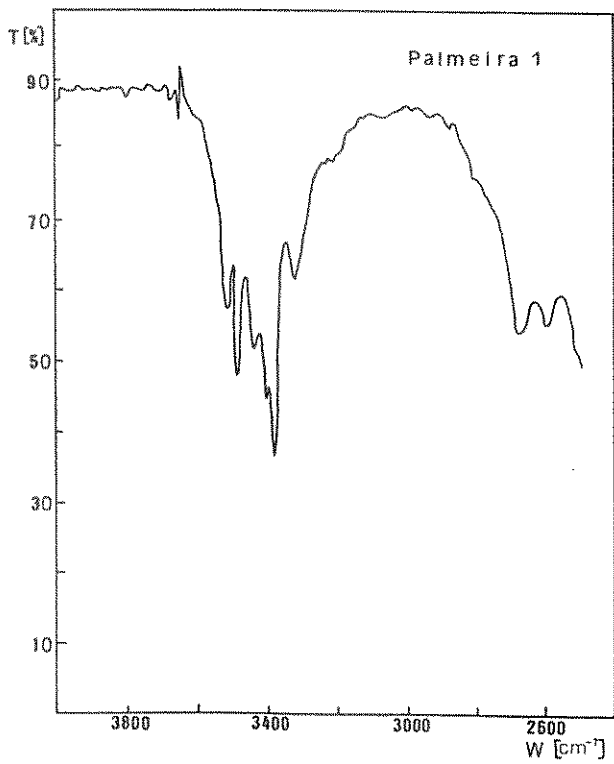
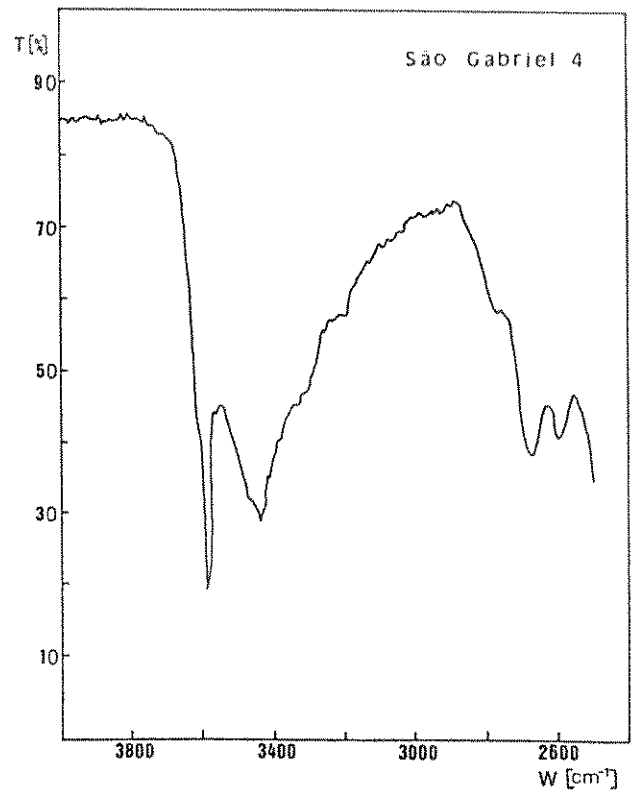
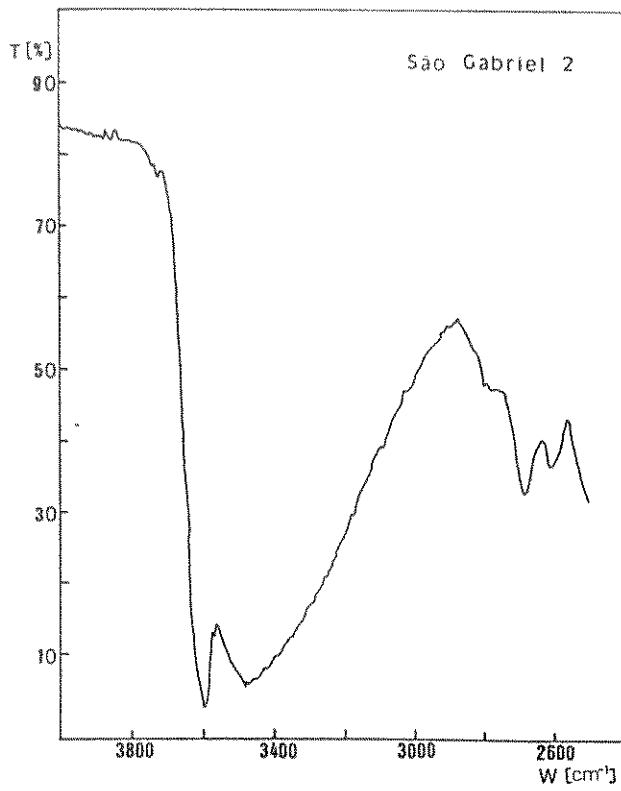


Figura 4.6 - Espectros de transmissão no IV de amostras de quartzo natural obtidos na temperatura ambiente.

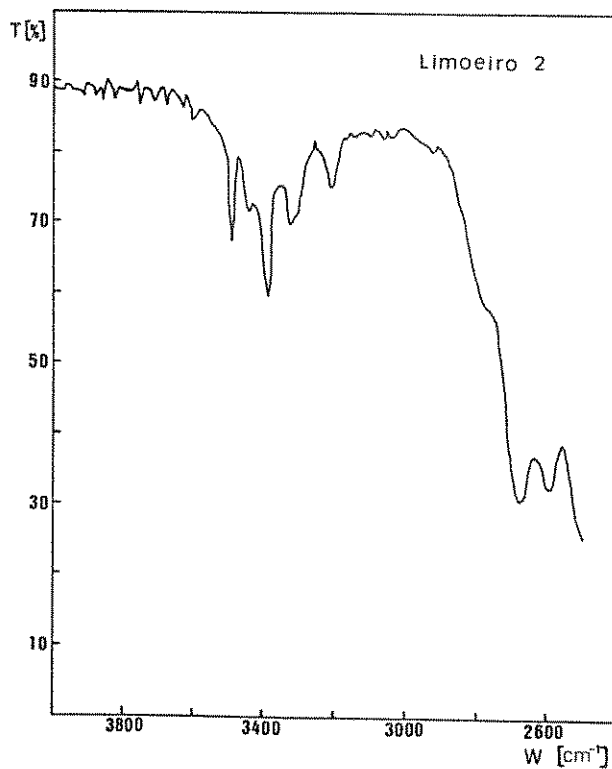
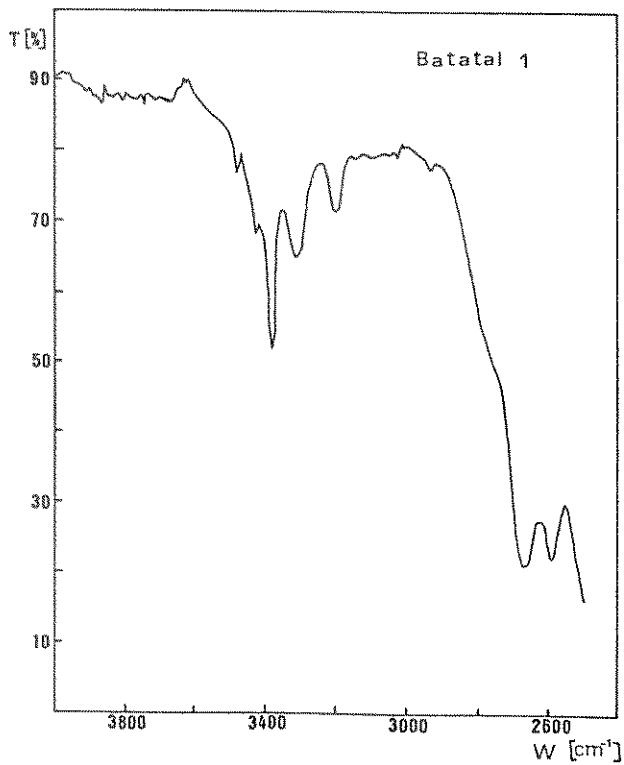
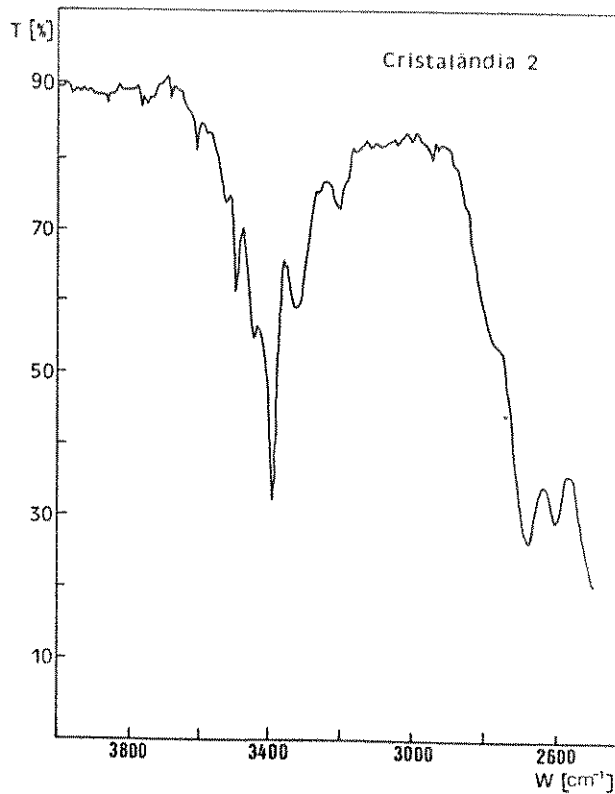
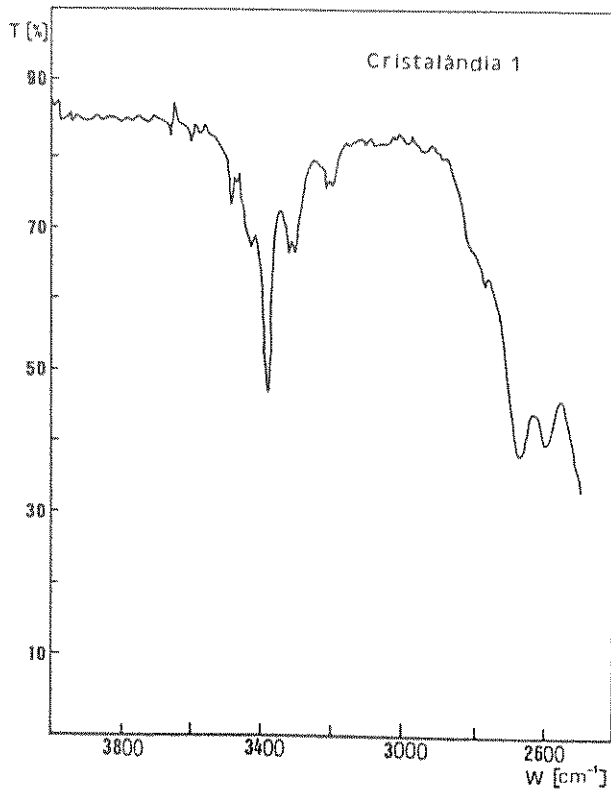


Figura 4.7 - Espectros de transmissão no IV de amostras de quartzo natural obtidos na temperatura ambiente.

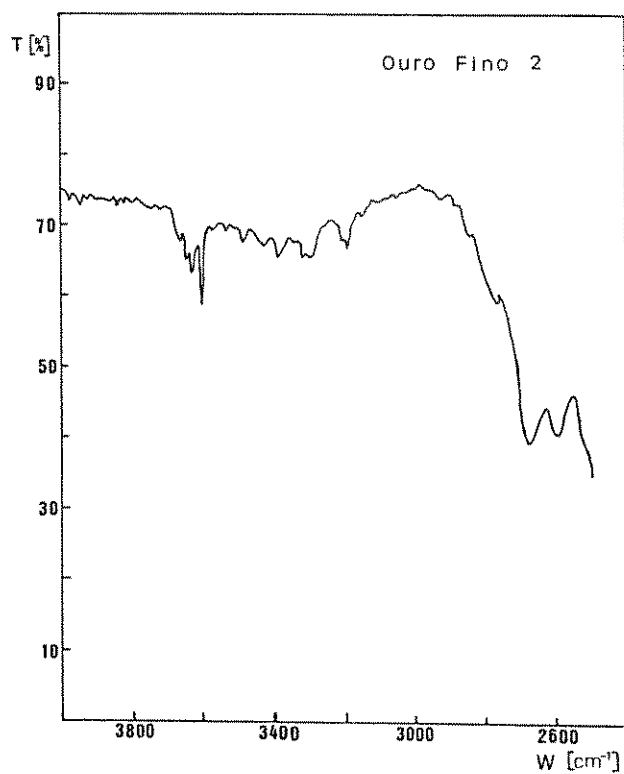
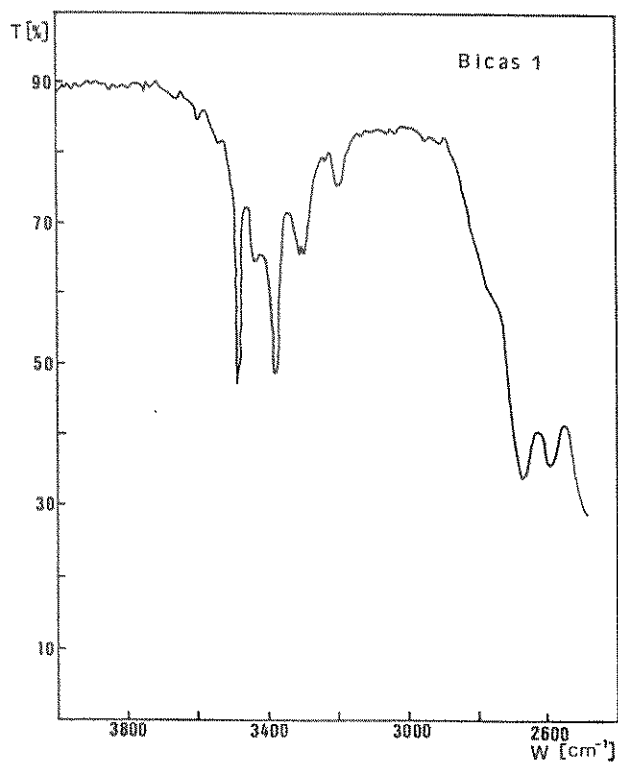
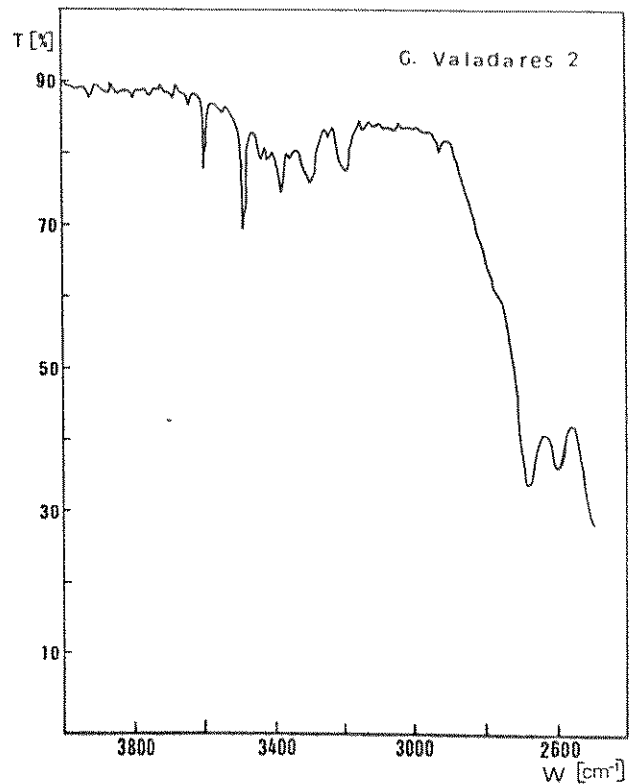
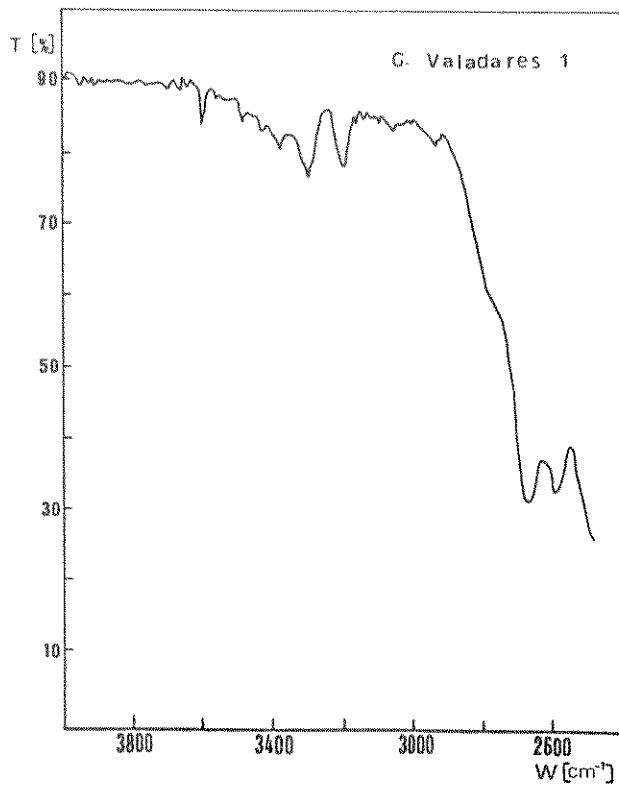


Figura 4.8 - Espectros de transmissão no IV de amostras de quartzo natural obtidos na temperatura ambiente.

4.3 - AS BANDAS DE ABSORÇÃO RELACIONADAS AOS CENTROS DE DEFEITOS OH

Nos espectros de infravermelho, sobrepostos à banda larga isotrópica, encontram-se as bandas, linhas ou picos anisotrópicos de absorção. Nas amostras de quartzo natural abordadas, as principais bandas ocorrem a 3600, 3590, 3484 e 3380 cm^{-1} . A intensidade de absorção e o efeito da radiação gama sobre essas bandas, correlacionadas com a origem do quartzo natural, serão tratadas a seguir.

Inicialmente, faremos algumas considerações a respeito da posição e da intensidade dos picos de absorção. Comparando-se espectros de quartzo natural obtidos por diferentes autores, observam-se variações nos números de onda em que ocorrem as bandas de absorção. Além do efeito inerente à calibração do espectrômetro (POTTS, 1962), a temperatura de absorção afeta tanto a posição quanto a intensidade das bandas de absorção (KATS, 1962; BROWN e KAHAN, 1975). Esses autores verificaram que, em geral, as bandas de absorção deslocam-se para números de onda mais elevados quando as medidas são realizadas em temperaturas mais elevadas. BROWN e KAHAN (1975) também verificaram que quando os espectros são obtidos em temperaturas mais elevadas, as bandas de absorção são menos intensas (menor altura) e mais largas (veja a Figura 4.12). Também nos espectros de IV do quartzo sintético, as intensidades e os números de onda das bandas de absorção são dependentes da temperatura de medida (BROWN e KAHAN, 1975; SIBLEY *et alii*, 1979).

Na Tabela 4.10 apresentam-se os números de onda das bandas de absorção determinadas em diferentes temperaturas por KATS (1962), BROWN e KAHAN (1975) e BAHADUR (1989). Na coluna à direita, figuram os respectivos números de onda das bandas de absorção observadas no presente trabalho.

Tabela 4.10 - O número de onda ($w = 10^4/\lambda$ [μm]) [cm^{-1}] das bandas de absorção do quartzo natural observadas por diferentes autores em medidas a diferentes temperaturas.

w [cm^{-1}]					
KATS	BROWN	BAHADUR	KATS	BROWN	P. T.
78 K	12 K	77 K	293 K	300 K	300 K
-	-	-	-	-	3600
-	-	3595	-	-	3590
-	-	3575	-	-	-
3520	3520	3520	3517	-	-
3510	3508	3507	3510	-	3510
3478	3473	3476	3485	3483	3484
3470	-	3465	3474	-	-
3440	3436	3437	3443	-	3440
3435	3427	3430	3432	-	-
-	3419	-	-	-	-
3396	3392	3395	3405	-	3404
-	3383	3380	-	-	-
3371	3367	3367	3383	3381	3380
3311	3306	3306	3318	-	-
3240	-	-	3252	-	-

- não detectado.

P. T. : presente trabalho.

KATS (1962) e posteriormente BAHADUR (1989) verificaram que os picos a 3485, 3383 e 3318 cm^{-1} são as bandas de absorção mais intensas. As outras bandas são de menor intensidade e muitas vezes não aparecem nos espectros de absorção. Nesse trabalho, verificamos que as bandas a 3484 e 3380 cm^{-1} ocorrem em praticamente todas as amostras ; exceto as amostras de São Gabriel

e Ouro Fino. Essas amostras apresentam bandas a 3590 e 3600 cm^{-1} , respectivamente. Conforme verificaremos a seguir, a ocorrência e a intensidade das bandas de absorção dependem da procedência dos cristais de quartzo natural.

4.3.1 - A Banda de Absorção a 3380 cm^{-1}

As medidas a 293 K realizadas por KATS (1962) apresentam três bandas de absorção correspondentes ao centro Al-OH, quais sejam : 3432, 3383 e 3318 cm^{-1} . Entretanto, em nossos experimentos, observamos apenas a banda a 3380 cm^{-1} resultante da associação Al-OH. O coeficiente de absorção decimal (α) da referida banda foi avaliado antes e depois da irradiação das amostras com raios- γ . Na Tabela 4.11 apresentam-se a média das medidas efetuadas (pelo menos quatro) e os respectivos desvios padrão (σ).

Excluindo as amostras procedentes de São Gabriel e Ouro Fino, os espectros de IV de todas as amostras acusaram o pico de absorção a 3380 cm^{-1} . Os valores encontrados para α , incluindo os valores avaliados depois da irradiação, estão entre 0.03 e 1.51 cm^{-1} . Na Tabela 4.11 observa-se que as intensidades das absorções estimadas são próximas, quando se trata de amostras de mesma origem geológica (GUZZO *et alii*, 1990). Os monocristais facetados de Fazenda Cristalina e Palmeira revelam as mais intensas linhas de absorção relacionadas aos centros Al-OH. Por outro lado, os menores valores de α , para esse centro de impureza, são observados nas amostras de Governador Valadares e Solenópole (Grupo III).

A radiação de 20×10^6 Roentgen realizada na temperatura ambiente não provocou alterações significativas sobre a intensidade das bandas de absorção a 3380 cm^{-1} . De um modo geral, observa-se a tendência de aumento dessa banda na maioria das

Tabela 4.11 - Coeficiente de absorção do pico a 3380 cm^{-1} associado ao centro Al-OH. α [cm^{-1}] foi determinado antes e depois da irradiação e é a média de pelo menos 4 medidas.

grupo	a m o s t r a		estado natural		irradiado	
	nro	nome	α	σ	α	σ
I	01	São Gabriel 1	~~	~~	~~	~~
	02	São Gabriel 2	~~	~~	~~	~~
	03	São Gabriel 3	~~	~~	—	—
	04	São Gabriel 4	~~	~~	—	—
	05	Palmeira 1	1.12	0.13	1.13	0.23
	06	Palmeira 2	1.26	0.14	1.27	0.11
	07	Cristalândia 1	0.57	0.03	0.54	0.04
	08	Cristalândia 2	0.65	0.02	—	—
	09	Baixa 1	0.41	0.02	—	—
	10	Felipe 1	0.48	0.03	0.42	0.01
II	11	Pium 1	0.67	0.01	0.66	0.03
	12	Pium 2	0.67	0.03	0.75	0.06
	13	Pium 3	0.62	0.05	—	—
	14	F.Cristalina 1	1.00	0.21	1.20	0.25
	15	F.Cristalina 2	1.13	0.04	1.51	0.07
	16	F.Cristalina 3	0.29	0.03	—	—
	17	F.Cristalina 4	0.05	0.02	—	—
	18	Batatal 1	0.27	0.01	0.23	0.01
	19	Batatal 2	0.14	0.06	0.13	0.08
	20	Limoeiro 1	0.16	0.02	—	—
	21	Limoeiro 2	0.20	0.05	0.23	0.08
III	22	Alto Alegre 1	0.15	0.01	0.15	0.01
	23	Itapetinga 1	0.52	0.02	0.58	0.03
	24	Ilhéus 1	0.47	0.04	—	—
	25	Solenópole 1	0.06	0.01	0.08	0.00
	26	Bicas 1	0.42	0.03	0.53	0.04
	27	G.Valadares 1	0.03	0.00	0.04	0.01
	28	G.Valadares 2	0.08	0.01	0.11	0.00
	29	Ouro Fino 1	~~	~~	~~	~~
	30	Ouro Fino 2	~~	~~	—	—
	31	Ouro Fino 3	~~	~~	—	—

σ : desvio padrão amostral

— não determinado (amostra não irradiada)

~~ não detectado

amostras de quartzo analisadas no presente trabalho (Tabela 4.11). Em recente trabalho que aborda o efeito da radiação ionizante em monocristais de quartzo natural, BAHADUR (1989) constatou o que anteriormente foi observado por KATS (1962), DOOD e FRASER (1965) e por BROWN e KAHAN (1975). Esses autores relatam o aumento dos picos a 3383 e 3318 cm^{-1} sob o efeito da radiação ionizante efetuada na temperatura ambiente. Uma troca de posições entre os íons alcalinos e os prótons H^+ , nos sítios Al^{+3} , é apontado por KATS (1962) como possível responsável pelo aumento da intensidade de absorção dos centros Al-OH . MARKES e HALLIBURTON (1979) verificaram a mobilidade dos íons Li^+ , originalmente aprisionados aos centros Al^{+3} , em monocristais de quartzo cultivado irradiados acima de 200 K.

4.3.2 - A Banda de Absorção a 3484 cm^{-1}

No item 2.4 relatamos as considerações que levaram alguns autores a indexar várias linhas de absorção aos íons Li^+ . No presente trabalho, relacionamos a banda a 3484 cm^{-1} ao centro Li-OH . Os coeficientes de absorção dessa banda, para as diferentes amostras de quartzo natural estudadas, figuram na Tabela 4.12. Além das amostras de São Gabriel e Ouro Fino, apenas Fazenda Cristalina 4 não apresenta a banda a 3484 cm^{-1} . Os valores de α para essa banda estão entre 0.01 e 1.16 cm^{-1} e, em geral, são inferiores aos valores de α avaliados para a banda a 3380 cm^{-1} . A dependência da intensidade de absorção com a origem do quartzo natural também é verificada para a banda a 3484 cm^{-1} (GUZZO et alii, 1990).

Após a irradiação, verifica-se a grande alteração sofrida na absorção das bandas a 3484 cm^{-1} (Tabela 4.12). Espectros de IV do quartzo natural, obtidos antes e depois da irradiação, são mostrados através das Figuras 4.9, 4.10 e 4.11. Verifica-se

Tabela 4.12 - Coeficiente de absorção do pico a 3484 cm^{-1} associado ao centro Li-OH. α [cm^{-1}] foi determinado antes e depois da irradiação e é a média de pelo menos 4 medidas.

grupo	a m o s t r a		estado natural		irradiado	
	nro	nome	α	σ	α	σ
I	01	São Gabriel 1	~~	~~	~~	~~
	02	São Gabriel 2	~~	~~	~~	~~
	03	São Gabriel 3	~~	~~	—	—
	04	São Gabriel 4	~~	~~	—	—
	05	Palmeira 1	0.47	0.06	0.27	0.07
	06	Palmeira 2	0.38	0.04	0.25	0.03
	07	Cristalândia 1	0.11	0.01	0.05	0.01
	08	Cristalândia 2	0.15	0.01	—	—
	09	Baixa 1	0.10	0.00	—	—
	10	Felipe 1	0.12	0.01	~~	~~
II	11	Pium 1	0.31	0.02	0.06	0.01
	12	Pium 2	0.36	0.03	0.16	0.03
	13	Pium 3	0.30	0.03	—	—
	14	F.Cristalina 1	1.16	0.30	0.59	0.20
	15	F.Cristalina 2	1.09	0.03	0.68	0.02
	16	F.Cristalina 3	0.16	0.02	—	—
	17	F.Cristalina 4	~~	~~	—	—
	18	Batatal 1	0.06	0.01	~~	~~
	19	Batatal 2	0.07	0.04	~~	~~
	20	Limoeiro 1	0.05	0.01	—	—
	21	Limoeiro 2	0.12	0.06	0.04	0.02
III	22	Alto Alegre 1	0.13	0.01	~~	~~
	23	Itapetinga 1	0.30	0.01	~~	~~
	24	Ilhéus 1	0.18	0.01	—	—
	25	Solenópole 1	0.08	0.01	~~	~~
	26	Bicas 1	0.49	0.01	~~	~~
	27	G.Valadares 1	0.03	0.00	~~	~~
	28	G.Valadares 2	0.24	0.02	~~	~~
	29	Ouro Fino 1	~~	~~	~~	~~
	30	Ouro Fino 2	~~	~~	—	—
	31	Ouro Fino 3	~~	~~	—	—

σ : desvio padrão amostral

— não determinado (amostra não irradiada)

~~ não detectado

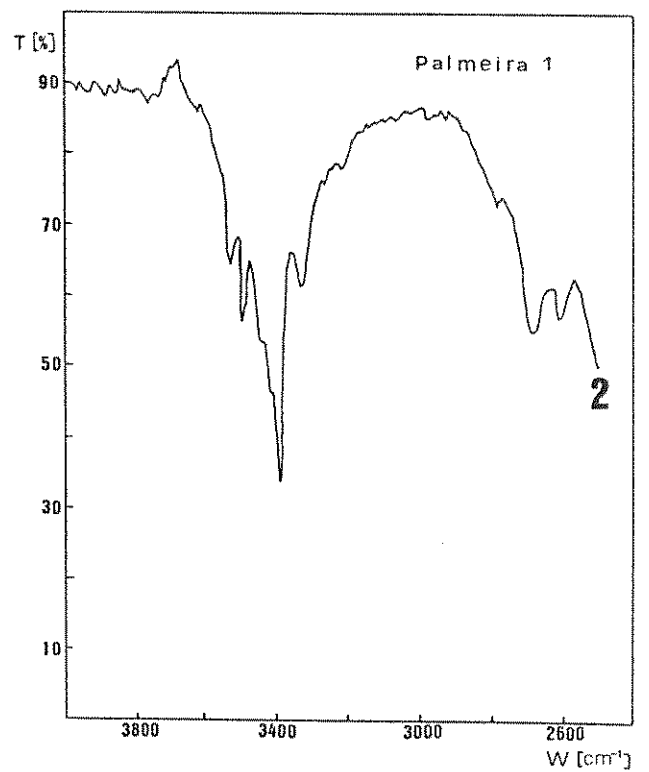
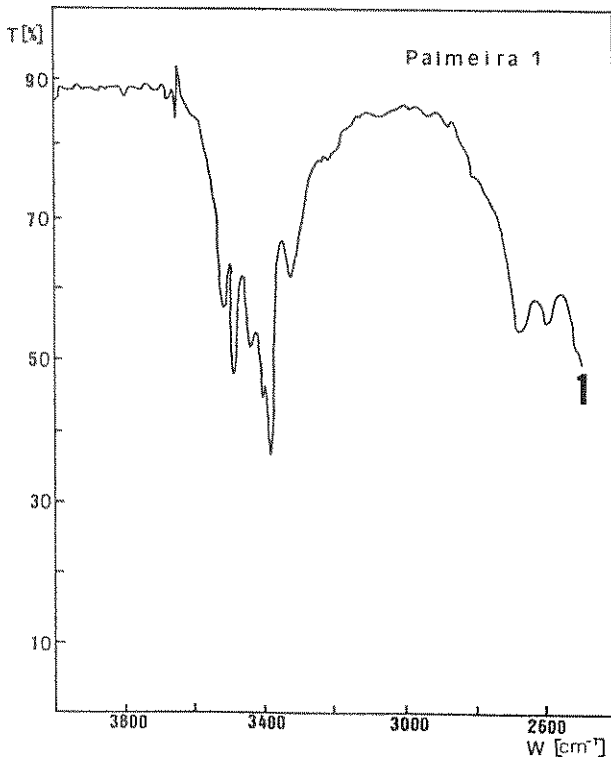
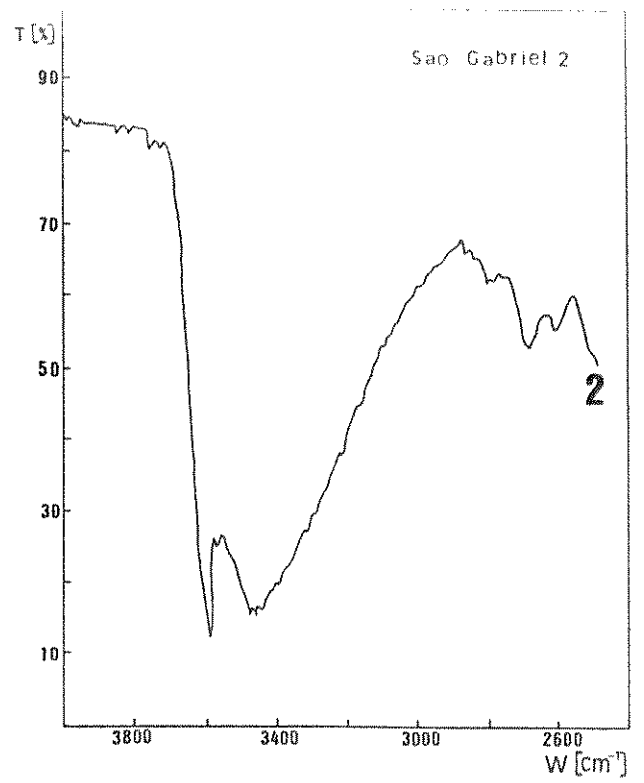
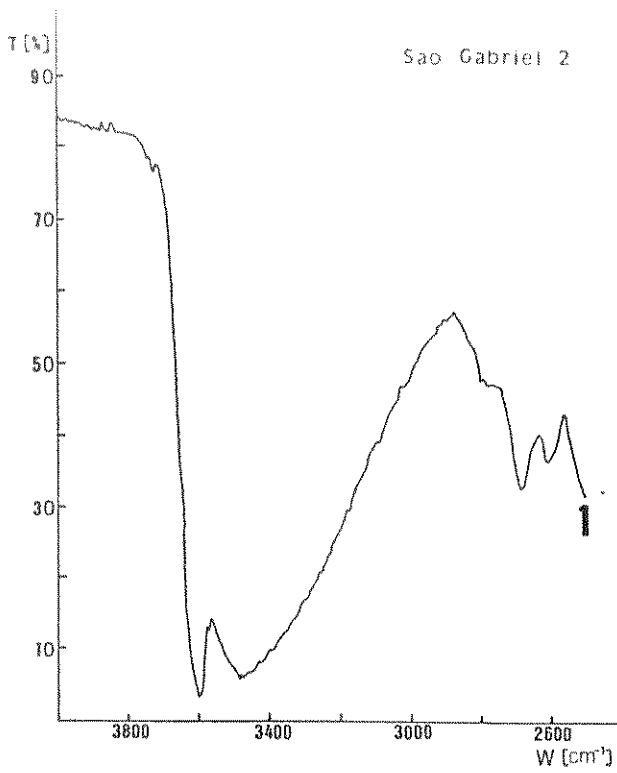


Figura 4.9 - Espectros de IV obtidos a temperatura ambiente de amostras de quartzo natural do Grupo I .

(1) - estado natural ;

(2) - após irradiação com raios - γ (20×10^6 R).

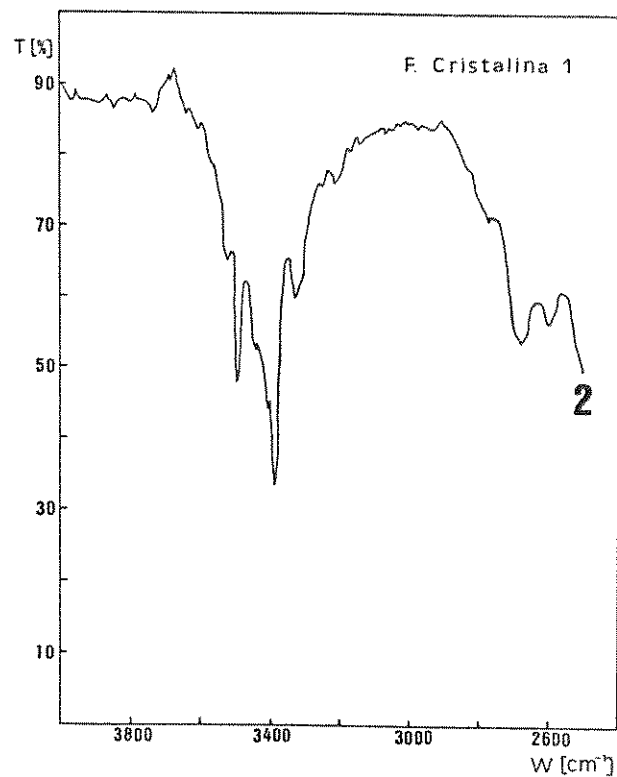
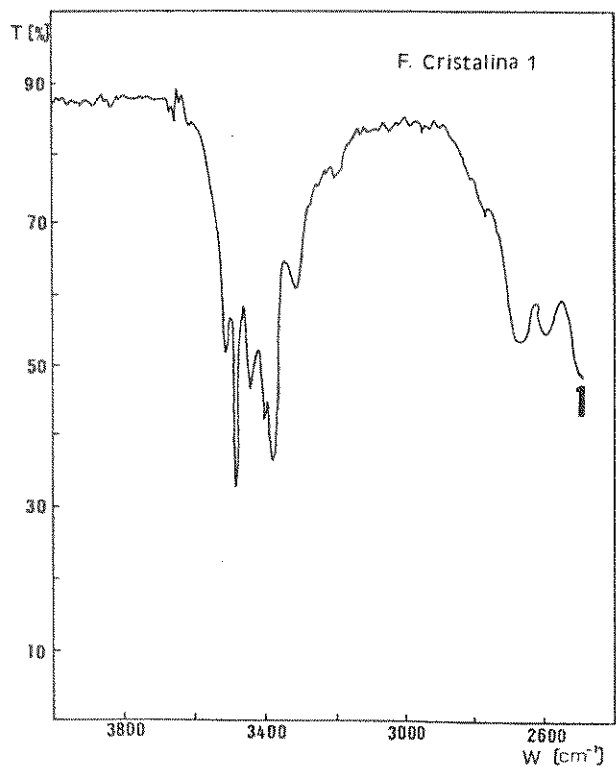
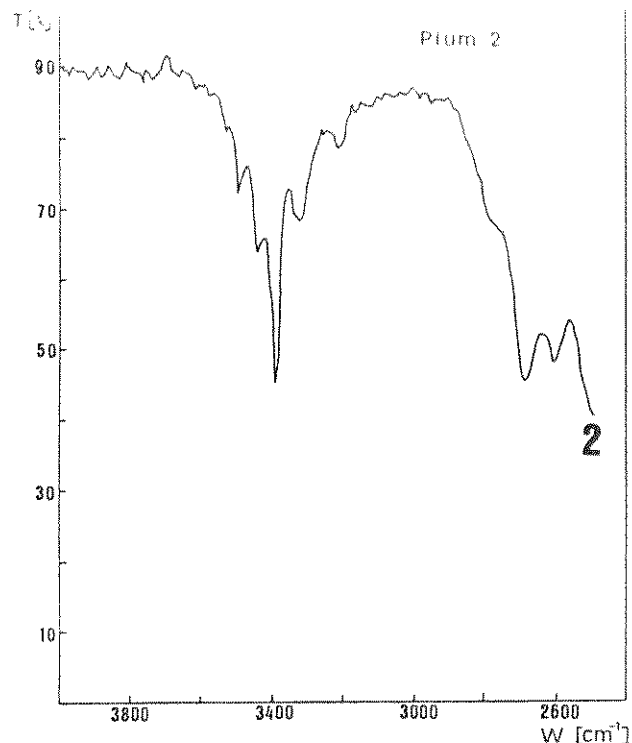
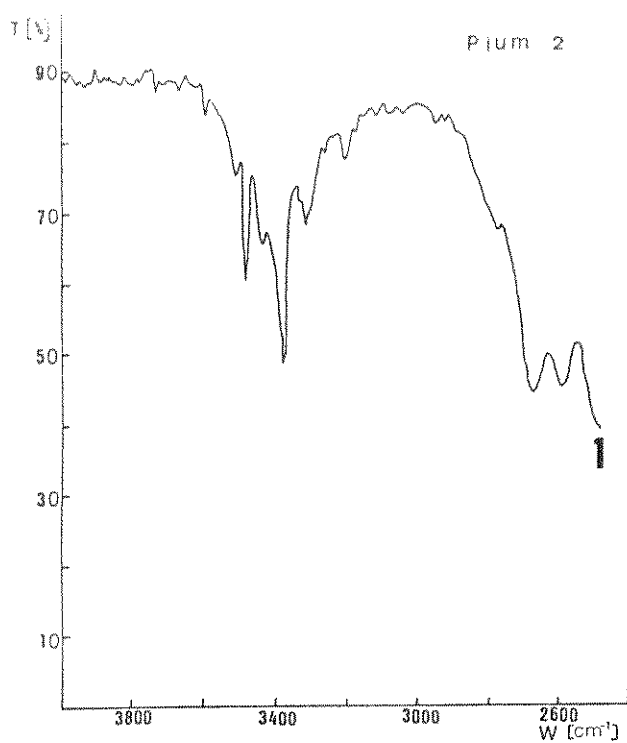


Figura 4.10 - Espectros de IV obtidos a temperatura ambiente de amostras de quartzo natural do Grupo II .
 (1) - estado natural ;
 (2) - após irradiação com raios - γ (20×10^6 R).

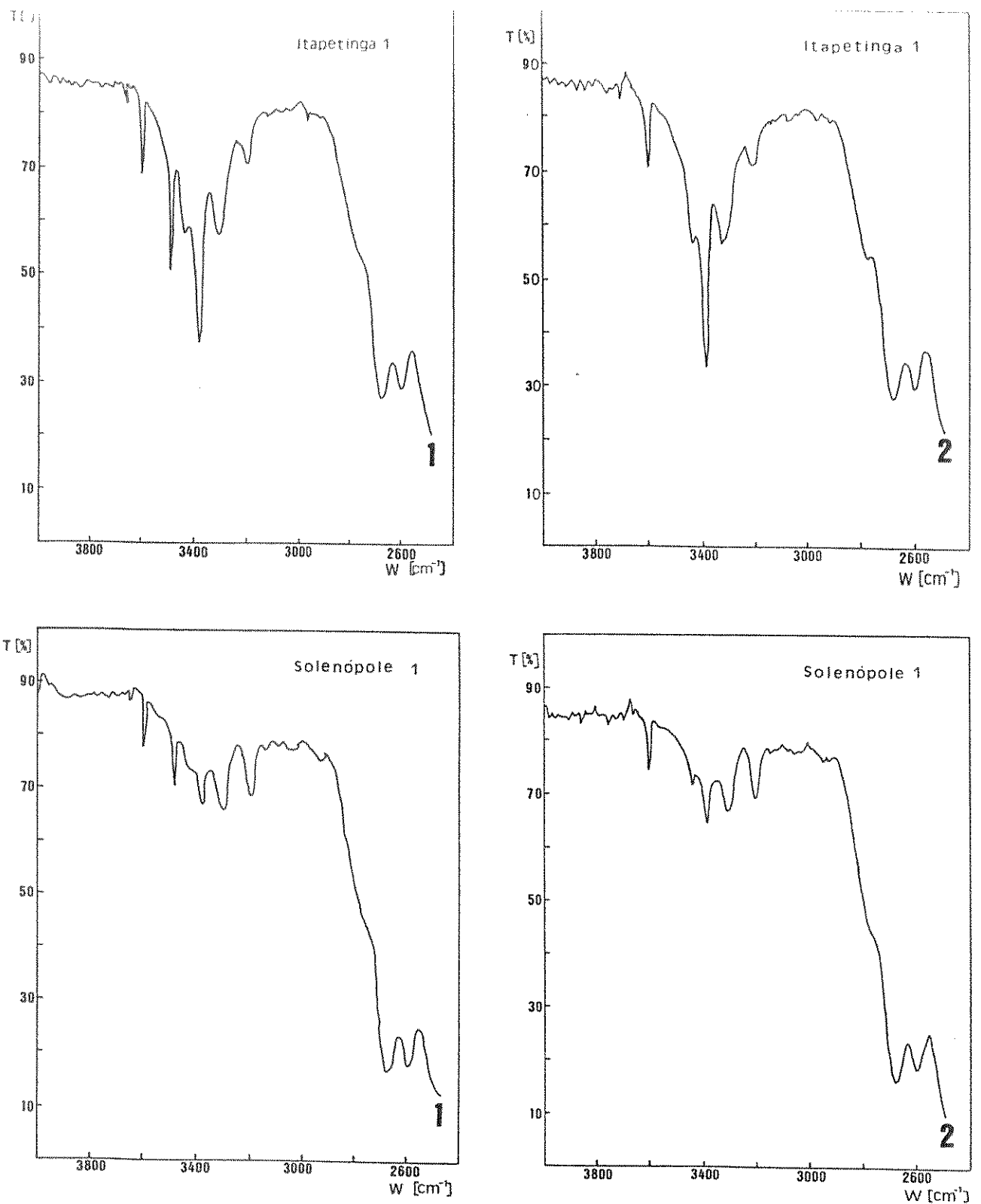


Figura 4.11 - Espectros de IV obtidos a temperatura ambiente de amostras de quartzo natural do Grupo III .
 (1) - estado natural ;
 (2) - após irradiação com raios- γ (20×10^6 R).

que a principal alteração causada pela radiação gama, observada nos espectros de IV, é a diminuição da intensidade das linhas de absorção a 3484 cm^{-1} . Diversos autores (BROWN e KAHAN, 1975; SIBLEY *et alii*, 1979; MARKES e HALLIBURTON, 1979; BAHADUR, 1989) discutiram as mudanças nos espectros de IV provocadas pela radiação ionizante, como decorrência da mobilidade dos íons monovalentes. Tanto os prótons (H^+) quanto os íons Li^+ e Na^+ se deslocam de suas posições originais, quando os cristais de quartzo são irradiados à temperatura ambiente. Logo, através dos resultados apresentados, pode-se sugerir que grande parte dos íons Li^+ foram removidos das posições que ocupavam nos centros Li-OH.

A redução do pico a 3484 cm^{-1} , embora seja observada em todas as amostras irradiadas, ocorre em diferentes intensidades de acordo com a origem dos cristais. As amostras do Grupo III apresentam as reduções mais bruscas: todas as bandas de absorção a 3484 cm^{-1} desapareceram.

Outras linhas de absorção foram indexadas por KATS (1962) aos íons Li^+ . Na Tabela 4.13 relatamos a presença de picos a 3510 , 3440 e 3404 cm^{-1} associados aos centros Li-OH. A ocorrência e a intensidade dessas bandas dependem da origem geológica do quartzo natural (BAHADUR, 1989; GUZZO *et alii*, 1990).

Tabela 4.13 - Picos de absorção associados ao centro Li-OH observados nos espectros de IV obtidos na temperatura ambiente das amostras de quartzo natural.

grupo	a m o s t r a		p i c o [c m ⁻¹]		
	nro	nome	3510	3440	3404
I	01	São Gabriel 1	~~	~~	~~
	02	São Gabriel 2	~~	~~	~~
	03	São Gabriel 3	~~	~~	~~
	04	São Gabriel 4	~~	~~	~~
	05	Palmeira 1	**	**	**
	06	Palmeira 2	**	**	~~
	07	Cristalândia 1	**	**	~~
	08	Cristalândia 2	**	**	~~
	09	Baixa 1	**	**	~~
	10	Felipe 1	**	**	~~
II	11	Pium 1	**	**	~~
	12	Pium 2	**	**	~~
	13	Pium 3	**	**	~~
	14	F. Cristalina 1	**	**	**
	15	F. Cristalina 2	**	**	**
	16	F. Cristalina 3	**	**	~~
	17	F. Cristalina 4	~~	~~	~~
	18	Batatal 1	**	**	~~
	19	Batatal 2	**	**	~~
	20	Limoeiro 1	**	**	~~
	21	Limoeiro 2	**	**	~~
III	22	Alto Alegre 1	~~	**	~~
	23	Itapetinga 1	**	**	~~
	24	Ilhéus 1	~~	**	~~
	25	Solenópole 1	~~	**	~~
	26	Bicas 1	**	**	~~
	27	G. Valadares 1	~~	**	~~
	28	G. Valadares 2	~~	**	~~
	29	Ouro Fino 1	~~	~~	~~
	30	Ouro Fino 2	~~	~~	~~
	31	Ouro Fino 3	~~	~~	~~

** pico de absorção observado

~~ pico de absorção não detectado

4.3.3 - As Bandas de Absorção a 3590 e 3600 cm^{-1}

Na Tabela 4.14 são apresentados os coeficientes de absorção dos picos que ocorrem a 3590 e 3600 cm^{-1} . Esses picos não aparecem simultaneamente e figuram nos espectros de IV de algumas amostras. As linhas de absorção a 3590 e 3600 cm^{-1} podem estar associadas a distintos centros de defeitos OH.

Consideremos a banda a 3600 cm^{-1} . Essa banda está presente sobretudo nas amostras do Grupo III, embora também seja observada nas amostras de Piim e Cristalândia 2. Os coeficientes de absorção estimados variam de 0.05 até 0.23 cm^{-1} . As bandas mais intensas são observadas nas amostras de Ouro Fino. Após a irradiação, a banda a 3600 cm^{-1} não é mais detectada nas amostras de Piim. Nas demais amostras, a intensidade de absorção a 3600 cm^{-1} não é alterada pela radiação aplicada.

A linha de absorção a 3590 cm^{-1} ocorre exclusivamente nas amostras procedentes de São Gabriel. Os altos valores de α obtidos em São Gabriel 1 e São Gabriel 2 são influenciados pela banda larga de absorção (Figuras 4.6 e 4.9). A intensa banda larga faz que os picos, a ela sobrepostos, ocorram em transmitâncias muito baixas. A reduzida porcentagem de transmissão compromete os resultados de α obtidos através da equação 3.10. Entretanto, relativamente, os picos a 3590 cm^{-1} são de grande intensidade. As ametistas (São Gabriel 3 e São Gabriel 4) apresentam coeficientes de absorção em torno de 1.0 cm^{-1} .

Os cristais de quartzo sintético e ametista apresentam as mesmas bandas de absorção nos espectros de IV. As bandas a 3585, 3440, 3400 e 3355 cm^{-1} foram observados por KATS (1962) a 78 K. Essas bandas não ocorrem nos espectros de quartzo natural. Através da eletrodifusão do quartzo sintético em atmosfera ambiente, BROWN e KAHAN (1975) constataram que os picos de absorção acima mencionados independem da existência de íons alcalinos. SIBLEY *et alii* (1979) relatam que no quartzo sintético irradiado as

Tabela 4.14 - Coeficiente de absorção do pico a 3600 cm^{-1} ou a 3590 cm^{-1} (*). α [cm^{-1}] foi determinado antes e depois da irradiação e é a média de pelo menos 4 medidas.

grupo	amostra		estado natural		irradiado	
	nro	nome	α	σ	α	σ
I	01	São Gabriel 1 *	7.90	0.47	6.71	1.64
	02	São Gabriel 2 *	2.46	0.14	1.99	0.18
	03	São Gabriel 3 *	0.99	0.17	—	—
	04	São Gabriel 4 *	1.08	0.24	—	—
	05	Palmeira 1	~	~	~	~
	06	Palmeira 2	~	~	~	~
	07	Cristalândia 1	~	~	~	~
	08	Cristalândia 2	0.05	0.01	—	—
	09	Baixa 1	~	~	—	—
	10	Felipe 1	~	~	~	~
II	11	Pium 1	0.05	0.01	~	~
	12	Pium 2	0.05	0.01	~	~
	13	Pium 3	0.08	0.02	—	—
	14	F.Cristalina 1	~	~	~	~
	15	F.Cristalina 2	~	~	~	~
	16	F.Cristalina 3	~	~	—	—
	17	F.Cristalina 4	~	~	—	—
	18	Batatal 1	~	~	~	~
	19	Batatal 2	~	~	~	~
	20	Limoeiro 1	~	~	—	—
	21	Limoeiro 2	~	~	~	~
III	22	Alto Alegre 1	~	~	~	~
	23	Itapetinga 1	0.17	0.02	0.18	0.01
	24	Ilhéus 1	~	~	—	—
	25	Solenópole 1	0.07	0.01	0.07	0.00
	26	Bicas 1	~	~	~	~
	27	G.Valadares 1	0.06	0.01	0.06	0.01
	28	G.Valadares 2	0.13	0.01	0.12	0.02
	29	Ouro Fino 1	~	~	~	~
	30	Ouro Fino 2	0.17	0.01	—	—
	31	Ouro Fino 3	0.23	0.02	—	—

σ : desvio padrão amostral

— não determinado (amostra não irradiada)

~ não detectado

bandas de absorção a 3581, 3439 e 3400 cm^{-1} apresentam menores intensidades do que no estado natural do cristal. Essas linhas intrínsecas do quartzo sintético estão relacionadas aos defeitos denominados "as - grown" OH : centro formado durante o crescimento do cristal onde o próton de hidrogênio (H^+) faz o equilíbrio de cargas (MARTIN e ARMINGTON, 1983; LIPSON e KAHAN, 1985). Recentemente, SHIMODA e UNO (1990) estudaram o efeito da eletrodifusão e da radiação em monocristais cultivados de alta pureza. Esses autores quantificaram os centros "as - grown" OH através da intensidade de absorção da banda a 3580 cm^{-1} . Até o presente, estudos semelhantes aos acima descritos não foram realizados em monocristais de ametista.

As linhas de absorção a 3590, 3450 e 3390 cm^{-1} foram observadas em monocristais de quartzo crescidos em solução de KCl (HOSAKA *et alii*, 1981). Na Figura 4.12(a), apresentam-se os espectros de IV obtidos por HOSAKA *et alii* (1981) a 78 K e 300 K. À temperatura de 300 K, não é possível identificar as bandas que ocorrem na região de 3400 cm^{-1} . Verifica-se que o espectro a 300 K é muito parecido com o espectro das ametistas analisadas no presente trabalho (Figura 4.12(b)). O pico a aproximadamente 3600 cm^{-1} encontra-se sobreposto à intensa banda larga de absorção.

Através da eletrodifusão do quartzo natural com íons K^+ (os íons Li^+ foram substituídos pelos íons K^+), KATS (1962) observou o aparecimento do pico a 3585 cm^{-1} . Nas análises químicas efetuadas, as amostras de São Gabriel apresentam, relativamente, significativas concentrações de K. Todas essas observações sugerem uma relação entre o espectro de IV e a concentração de K característicos das amostras de São Gabriel.

A redução dos valores de α das amostras de São Gabriel após a irradiação (Tabela 4.14), não está diretamente associada com os efeitos da radiação ionizante. Conforme revelamos anteriormente, os valores de α são afetados pelas bandas largas de grande intensidade. Logo, com relação aos efeitos da radiação gama, apenas recordamos que as amostras de São Gabriel apresentam os menores índices de escurecimento. BROWN e KAHAN (1975) relatam

a dificuldade de remoção dos íons K^+ da rede cristalina do quartzo - α através dos processos de eletrodifusão ou de irradiação.

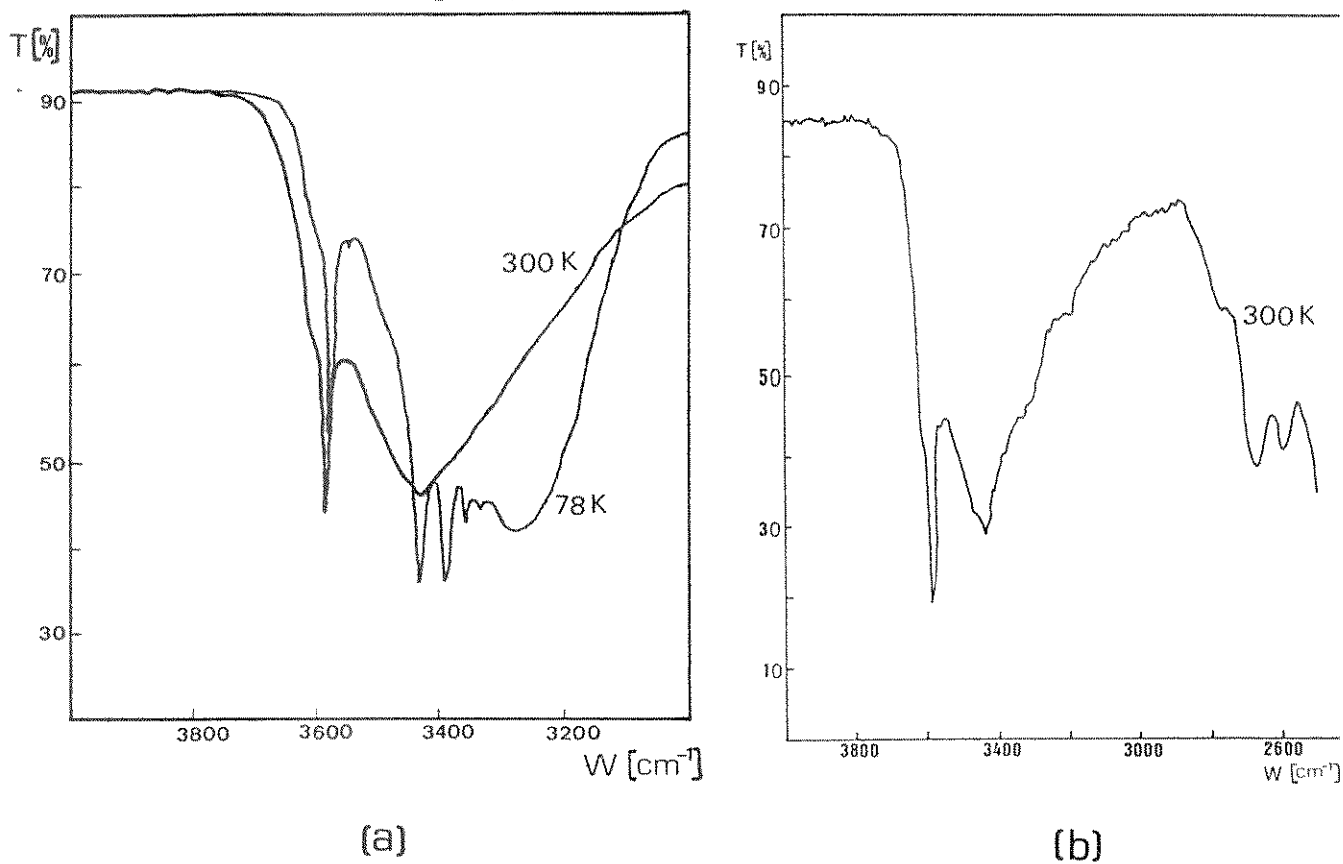


Figura 4.12 - Espectros de transmissão no IV obtidos em diferentes temperaturas.

(a) - quartzo sintético crescido em solução de KCl (10%) tendo lascas como nutriente (HOSAKA *et alii*, 1981).

(b) - ametista natural (São Gabriel 4).

5 - CORRELAÇÕES ENTRE AS CONCENTRAÇÕES DE IMPUREZAS E (CENTROS DE DEFEITOS ASSOCIADOS AO AL SUBSTITUCIONAL

As concentrações de Al, Fe, Li, Na, K e dos grupos OH e as intensidades dos centros Al-OH, Al-h e Li-OH são as características das impurezas estruturais do quartzo natural estudadas no presente trabalho. Através de uma observação mais cuidadosa das tabelas do capítulo anterior verificamos que algumas dessas características podem estar correlacionadas. Neste capítulo estabelecemos diversas relações entre os conteúdos das impurezas e entre as intensidades dos centros de defeitos estruturais. Procuramos interpretar o significado dessas relações por intermédio de resultados sobre quartzo sintético apresentados na literatura. O fundamento de muitas das correlações é a compensação de cargas causada pela substituição Si-Al na rede cristalina do quartzo.

5.1 - AS CONCENTRAÇÕES DE Li, Na, e K RELACIONADAS COM AS CONCENTRAÇÕES DE Al e GRUPOS OH

Neste item são analisadas as relações entre as concentrações de impurezas estruturais determinadas através da metodologia experimental descrita no Capítulo 3. Inicialmente, as concentrações de Na e K são analisadas em relação ao conteúdo de Al e ao conteúdo dos grupos OH.

As relações Al x Na e Al x K são apresentadas respectivamente através das figuras 5.1 e 5.2. Observa-se claramente que os conteúdos de Na e K não estão associados com a concentração de Al. A independência entre as concentrações de Al e Na foi recentemente observada no quartzo sintético (SHINORARA, 1990).

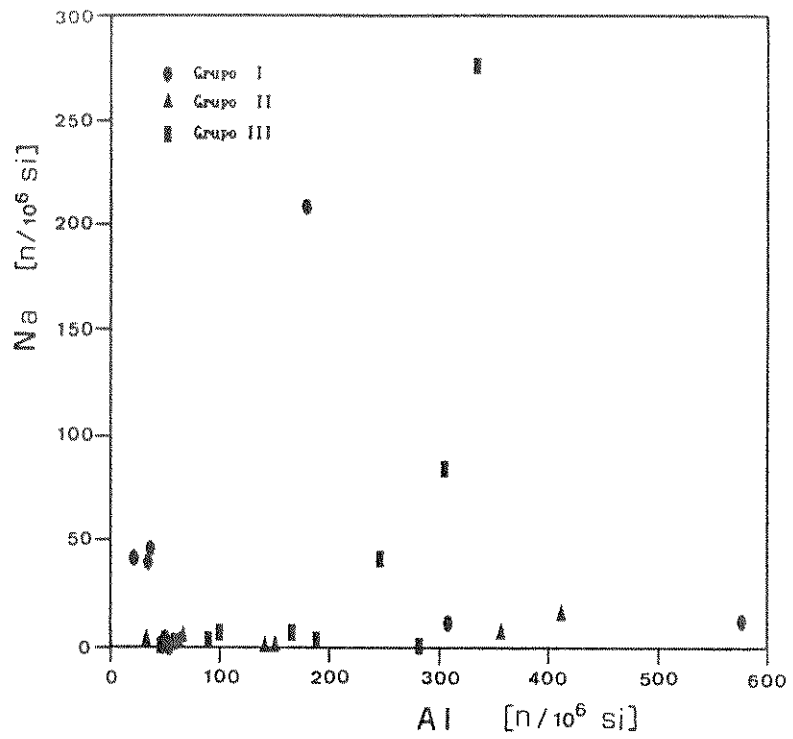


Figura 5.1 - Relação entre as concentrações de Al e Na para diferentes amostras de quartzo natural.

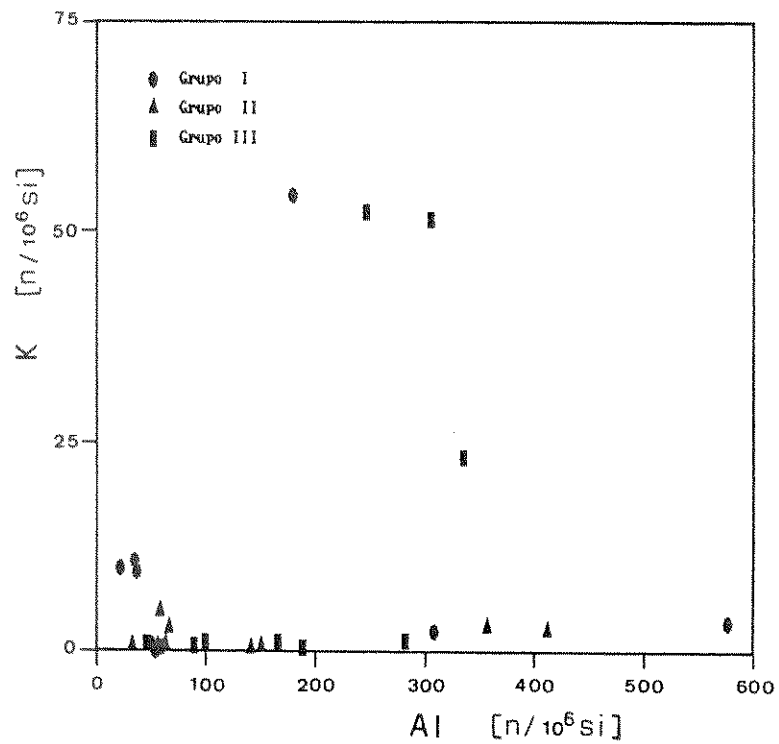


Figura 5.2 - Relação entre as concentrações de Al e K para diferentes amostras de quartzo natural.

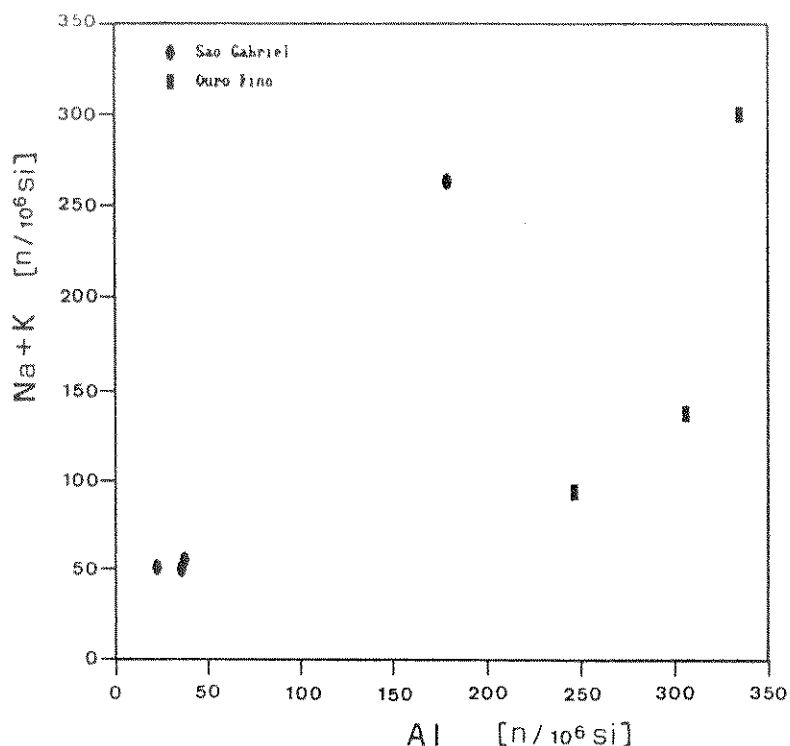


Figura 5.3 - A concentração de Al relacionada com a soma das concentrações de Na e K para o quartzo natural de São Gabriel e Ouro Fino.

Especificamente para as amostras de São Gabriel e Ouro Fino, as concentrações de Na e K podem estar associadas com o conteúdo de Al. A Figura 5.3 mostra que os conteúdos de Na e K aumentam com o aumento da concentração de Al. Conforme verificamos no item 4.2.2, as amostras de São Gabriel e Ouro Fino revelaram as maiores concentrações de Na e K. Para a maior parte dessas amostras (Tabela 4.7) também foi empregado o processo de "crush-leach" para extração das inclusões fluidas. Logo é possível que uma parcela das concentrações de Na e K esteja relacionada com a formação dos centros Al-M, no quartzo natural de São Gabriel e Ouro Fino. Nas demais amostras, onde os conteúdos de Na e K são pouco significativos, essas impurezas podem estar incorporadas de uma outra forma à estrutura do quartzo ou mesmo às inclusões fluidas.

Nas Figuras 5.4 e 5.5 relacionamos as concentrações de Na e K com a quantidade dos grupos OH estimados através da banda larga do espectro de IV. Apesar da dispersão de alguns pontos verificamos que o Na e o K aumentam à medida que aumenta a

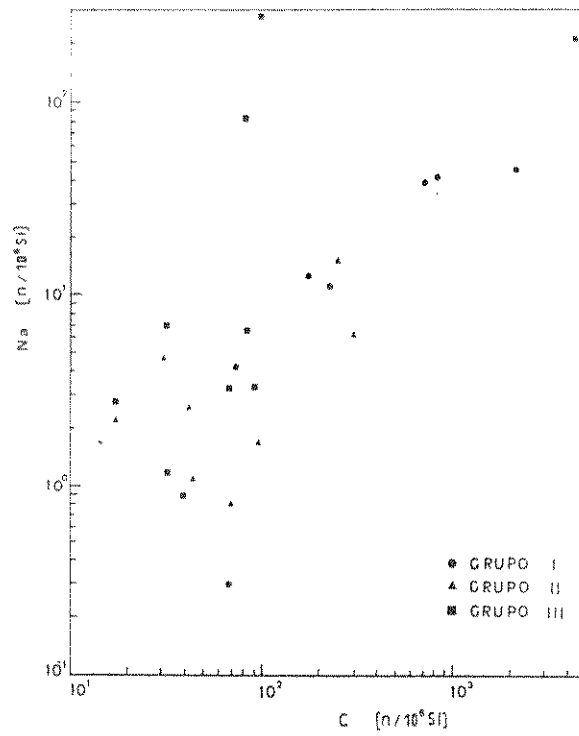


Figura 5.4 - Relação entre as concentrações de Na e dos grupos OH para diferentes amostras de quartzo natural.

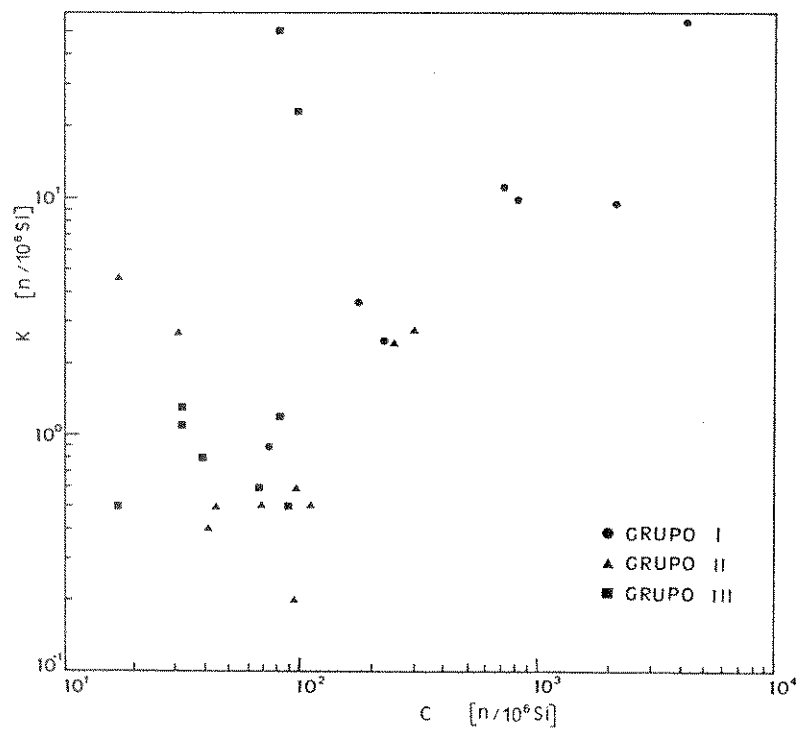


Figura 5.5 - Relação entre as concentrações de K e dos grupos OH para diferentes amostras de quartzo natural.

concentração dos grupos OH. AINES *et alii* (1984) apresentam uma satisfatória correlação entre as concentrações de Na e H₂O molecular para o quartzo sintético. Segundo tais autores, uma possível forma de incorporação seria através de uma solução hidrotérmica rica em íons Na⁺. Esses íons ocupariam os mesmos sítios de impurezas formados pelas moléculas de H₂O.

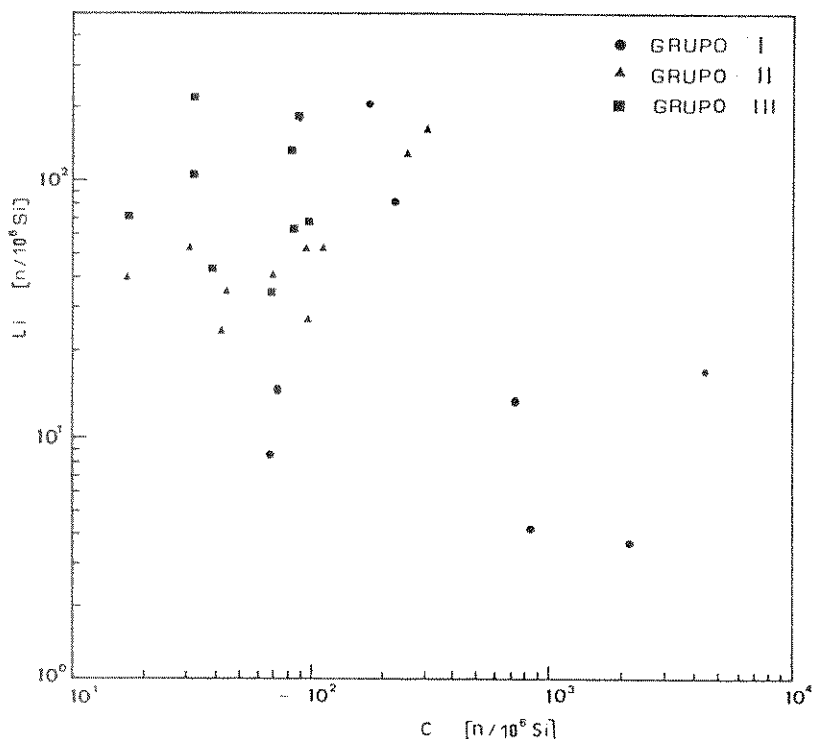


Figura 5.6 - Relação entre as concentrações de Li e dos grupos OH para diferentes amostras de quartzo natural.

Por outro lado, as relações entre as concentrações de Al e dos grupos OH com a concentração de Li são opostas às relações entre o Al e os grupos OH com o Na e o K. De acordo com a Figura 5.6 observa-se a pequena probabilidade de existir qualquer relação entre os conteúdos de OH e Li. Entretanto, as concentrações de Al e Li estão associadas de maneira muito mais satisfatória que as relações AlxNa e AlxK. Para as três correlações apresentadas na Figura 5.7, observa-se que a concentração de Li aumenta no mesmo sentido que a concentrações de Al.

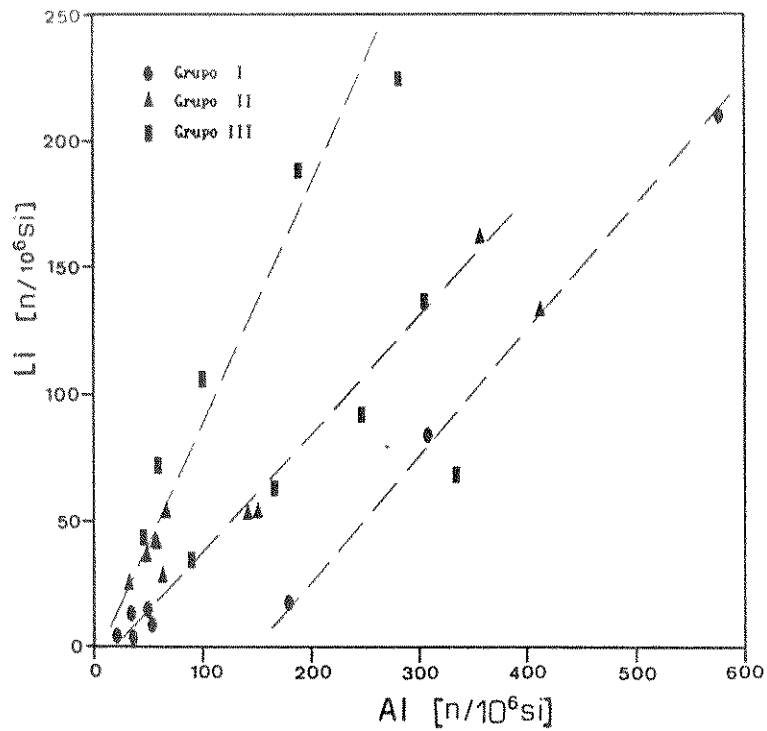


Figura 5.7 - Relação entre as concentrações de Al e Li para amostras de quartzo natural de várias origens.

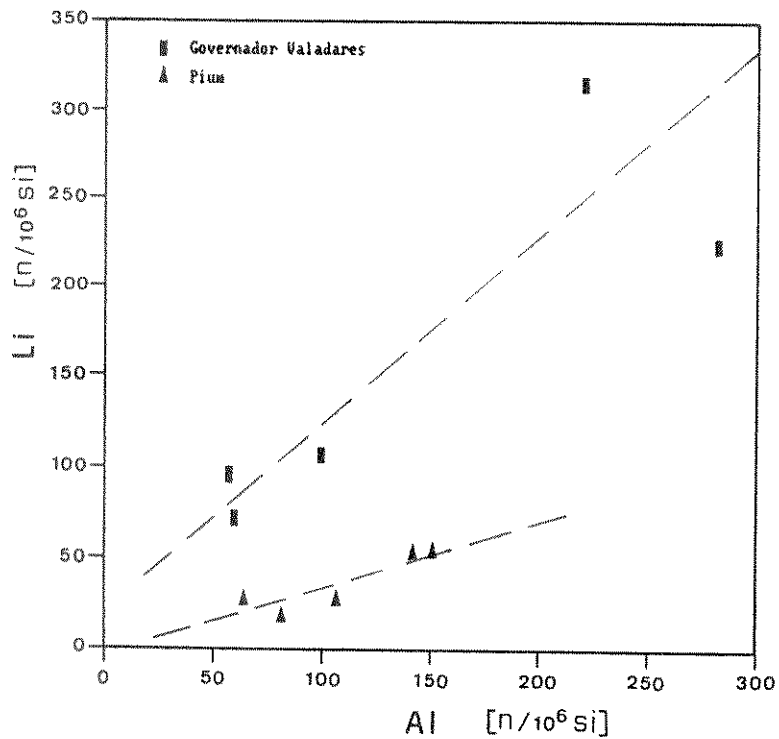


Figura 5.8 - Relação entre as concentrações de Al e Li para o quartzo natural de Pium e G. Valadares (GUZZO et alii, 1991).

A correlação entre as concentrações de Al e Li torna-se ainda mais evidente quando relacionamos Al e Li de amostras de mesma origem (IWASAKI *et alii*, 1991). A Figura 5.8 mostra a proporcionalidade da relação AlxLi para as amostras de Pium (Grupo II) e Governador Valadares (Grupo III). Essa proporcionalidade indica que o Li^+ é o compensador mais efetivo do centro Al-M no quartzo natural; exceto nas amostras de São Gabriel e Ouro Fino.

As dispersões observadas nas relações AlxLi e OHxNa do quartzo natural são maiores do que as dispersões observadas respectivamente por SHINOHARA (1990) e AINES *et alii* (1984) para o quartzo sintético. Esse fato provavelmente está associado com as variações nas condições de crescimento dos cristais naturais. Para os cristais sintéticos, os parâmetros de crescimento são controlados durante a síntese hidrotérmica.

Finalmente, nas correlações apresentadas pelas figuras 5.4, 5.5 e 5.7 não se verificou qualquer dependência com a classificação das amostras estabelecida por meio do grau de escurecimento. Contudo, a inclinação das retas ajustadas para a relação AlxLi da Figura 5.8 está relacionada com a origem do quartzo natural. A taxa de proporcionalidade entre as concentrações de Li e Al será analisada no item 5.3.

5.2 - OS CENTROS DE DEFEITOS RELACIONADOS COM AS CONCENTRAÇÕES DE Al, Li e GRUPOS OH

Inúmeros são os trabalhos que consideram os mecanismos de formação dos centros de defeitos e as alterações causadas através dos processos de irradiação e eletrodifusão. Entretanto, as relações entre os centros de defeitos e as impurezas estruturais não estão esclarecidas por completo, principalmente no que diz respeito ao quartzo natural. A seguir, são analisadas algumas relações entre as concentrações de impurezas e as

intensidades dos defeitos Al-OH, Li-OH e Al-h.

O defeito Al-OH foi avaliado através da banda de absorção a 3380 cm^{-1} . As relações entre α_{3380} e as concentrações de grupos OH e de Al são apresentadas respectivamente pelas figuras 5.9 e 5.10. Mesmo considerando a ambigüidade de alguns pontos, pode-se observar a tendência de crescimento do coeficiente de absorção α_{3380} com o aumento das concentrações de OH e Al.

Além das variações das condições de crescimento, outros fatores devem estar atuando para as dispersões observadas nas figuras 5.9 e 5.10. Na Figura 5.9 verifica-se que os pontos mais dispersos são aqueles cujas concentrações de OH encontram-se acima de 200 ppma ($\text{N}/10^6\text{Si}$). Além disso, o pico de absorção a 3380 cm^{-1} não foi detectado nos espectros de IV das amostras de São Gabriel. Essas amostras apresentam as maiores concentrações de OH (Tabela 4.8) e também acusam a presença de Al, principalmente São Gabriel 1 (Tabela 4.6). Conforme relatou-se no capítulo anterior, a

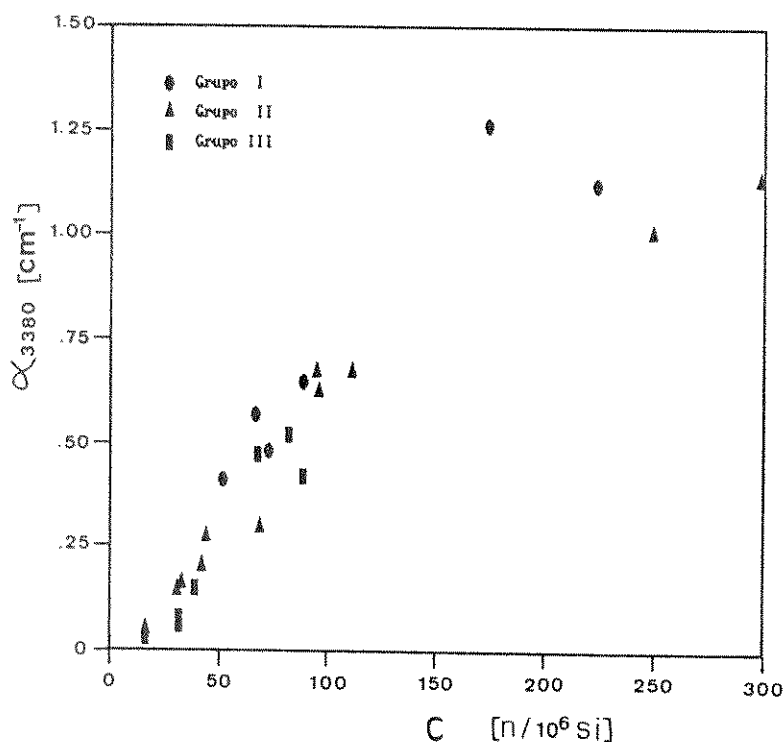


Figura 5.9 - Relação grupos OH x α_{3380} para várias amostras de quartzo natural. α_{3380} está associado ao centro Al-OH.

interação da banda larga com os picos de absorção é mais acentuada nos espectros obtidos à temperatura ambiente. Portanto, é possível que as vibrações O-H da banda larga se sobreponham às vibrações O-H dos picos de absorção nas amostras onde a concentração de grupos OH é muito grande. Nesse caso, a intensidade relativa dos picos é muito reduzida podendo então se confundirem completamente com a banda larga. A espectroscopia de infravermelho em baixas temperaturas reduz significativamente a influência da banda larga sobre os picos de absorção (Figura 4.12).

Na Figura 5.10 observa-se que a dispersão dos resultados é ainda maior. Na relação $\text{Al} \times \alpha_{3380}$ também se deve considerar a presença de outros compensadores na substituição Si-Al além do hidrogênio. Uma elevada concentração de Al nem sempre está associada com intensos picos de absorção a 3380 cm^{-1} (BROWN e KAHAN, 1975). Um bom exemplo são as amostras Palmeira 1 e Governador Valadares 2; ambas com aproximadamente 300 ppma de Al. Enquanto

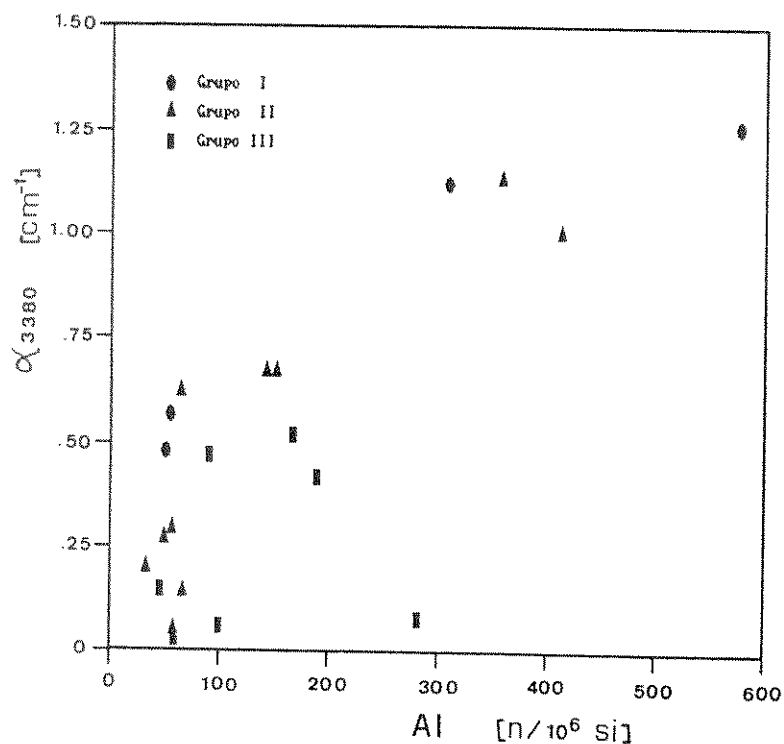


Figura 5.10 - Relação $\text{Al} \times \alpha_{3380}$ para várias amostras de quartzo natural. α_{3380} está associado ao centro Al-OH.

Palmeira 1 (Grupo I) apresenta uma absorção de 1.12 cm^{-1} para o centro Al-OH, a amostra de Governador Valadares (Grupo III) tem uma absorção inferior a 0.10 cm^{-1} . Proporcionalmente, as intensidades dos centros Al-OH das amostras do Grupo III são pequenas com relação às concentrações de Al.

As relações do coeficiente de absorção a 3380 cm^{-1} com as concentrações de Al e grupos OH mostram-se independentes do agrupamento estabelecido através do grau de escurecimento (ΔD). Ainda que tenha ocorrido um pequeno aumento na intensidade dos centros Al-OH após a irradiação, as relações entre esse defeito e as concentrações de grupos OH e Al não foram alteradas.

Nesse trabalho o defeito Li-OH foi avaliado através do coeficiente de absorção da banda a 3484 cm^{-1} . As relações entre α_{3484} e as concentrações de grupos OH e Li são estabelecidas respectivamente pelas figuras 5.11 e 5.12. Em ambas as situações verifica-se a tendência de crescimento do coeficiente de absorção

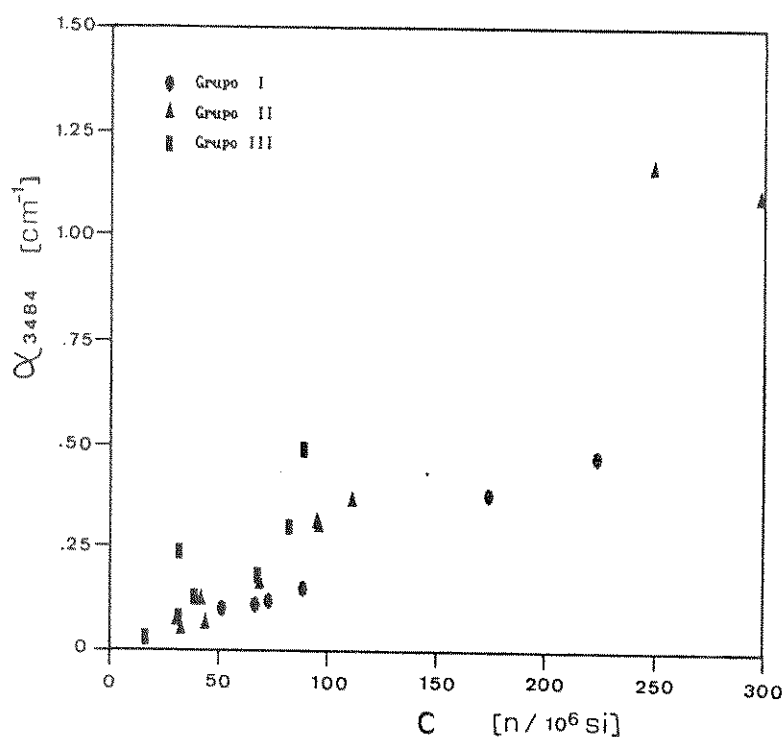


Figura 5.11 - Relação grupos OH x α_{3484} para várias amostras de quartzo natural. α_{3484} está associado ao centro Li-OH.

com o aumento das concentrações de OH e Li. A ambigüidade de alguns valores é analisada a seguir.

Na relação OH x α_{3484} , os pontos mais dispersos estão associados às amostras de Palmeira. O motivo desta dispersão supostamente é o mesmo que descrevemos na relação OH x α_{3390} ou seja, a interação da banda larga com os picos de absorção. Já na Figura 5.12, além de Palmeira 2 (Grupo I) as amostras Solenópole 1, Bicas 1 e de Governador Valadares (Grupo III) são as de maior dispersão. Relativamente às elevadas concentrações de Li, estas amostras apresentam bandas a 3484 cm^{-1} de pequena intensidade. Isto sugere que os íons Li^+ daquelas amostras podem estar atuando principalmente na compensação Si-Al, através dos centros Al-Li, do que na formação dos centros Li-OH.

KATS (1962) e BAHADUR (1989) indexaram outras bandas de absorção ao centro Li-OH, além da banda a 3484 cm^{-1} . Não se sabe até que ponto a ausência de tais linhas de absorção estaria

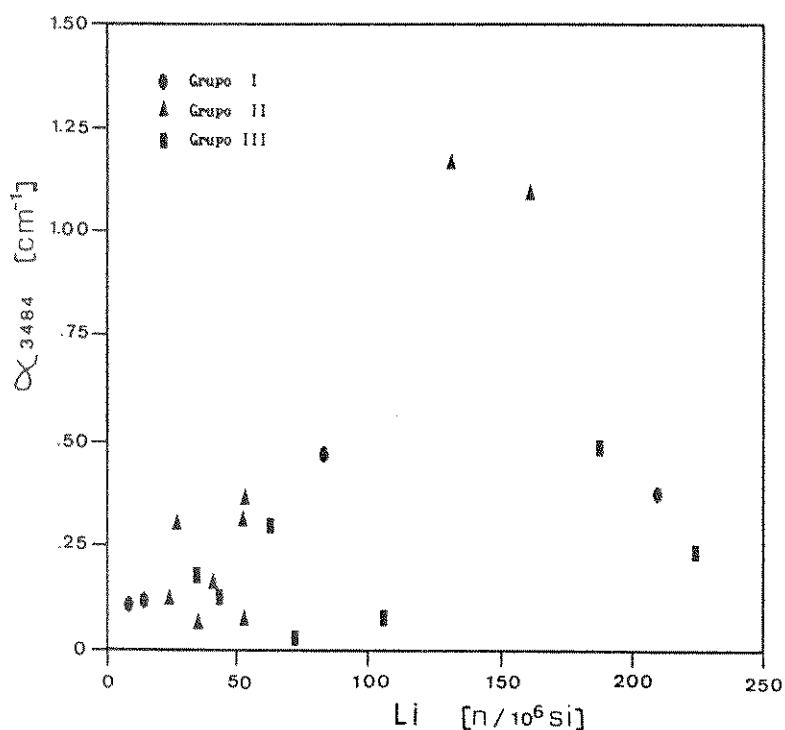


Figura 5.12 - Relação Li x α_{3484} para várias amostras de quartzo natural. α_{3484} está associado ao centro Li-OH.

influenciando as relações OH x α_{3484} e Li x α_{3484} . Observa-se também que essas relações são independentes do agrupamento das amostras de quartzo natural estabelecido por ΔD .

Após a irradiação não foi considerada a relação do centro Li-OH com as concentrações de grupos OH e Li. A banda fina a 3484 cm^{-1} não foi detectada em diversas amostras irradiadas (Tabela 4.12). Esse fato sugere a mobilidade dos íons Li^+ na rede cristalina do quartzo natural devido à radiação ionizante.

O grau de escurecimento, diretamente associado com a formação dos centros Al-h, encontra-se relacionado com os conteúdos de Al e Li nas figuras 5.13 e 5.14, respectivamente. O comportamento de ΔD nas duas situações é muito parecido. Logo, o defeito Al-h relaciona-se da mesma forma com os conteúdos de Al e Li do quartzo natural.

Contrariamente às relações anteriores, observa-se uma estreita dependência das relações Al x ΔD e Li x ΔD com o

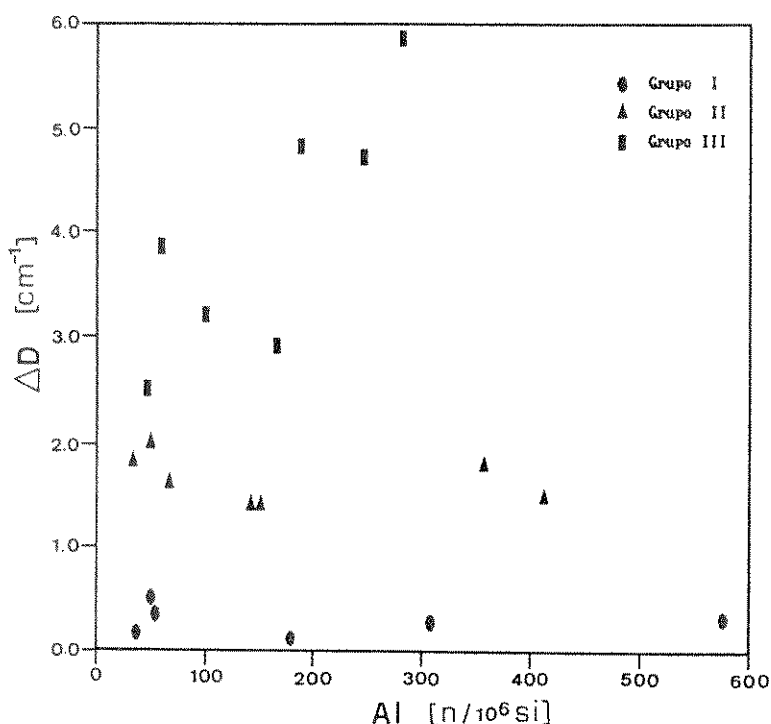


Figura 5.13 - Relação Al x ΔD para várias amostras de quartzo natural. ΔD está associado ao centro Al-h.

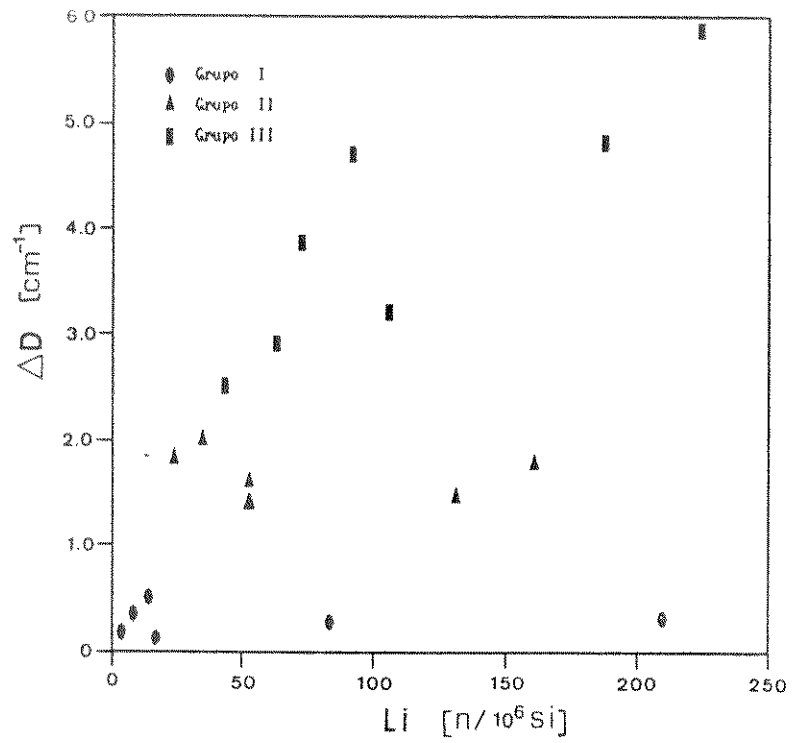


Figura 5.14 - Relação Li x ΔD para várias amostras de quartzo natural. ΔD está associado ao centro Al-h.

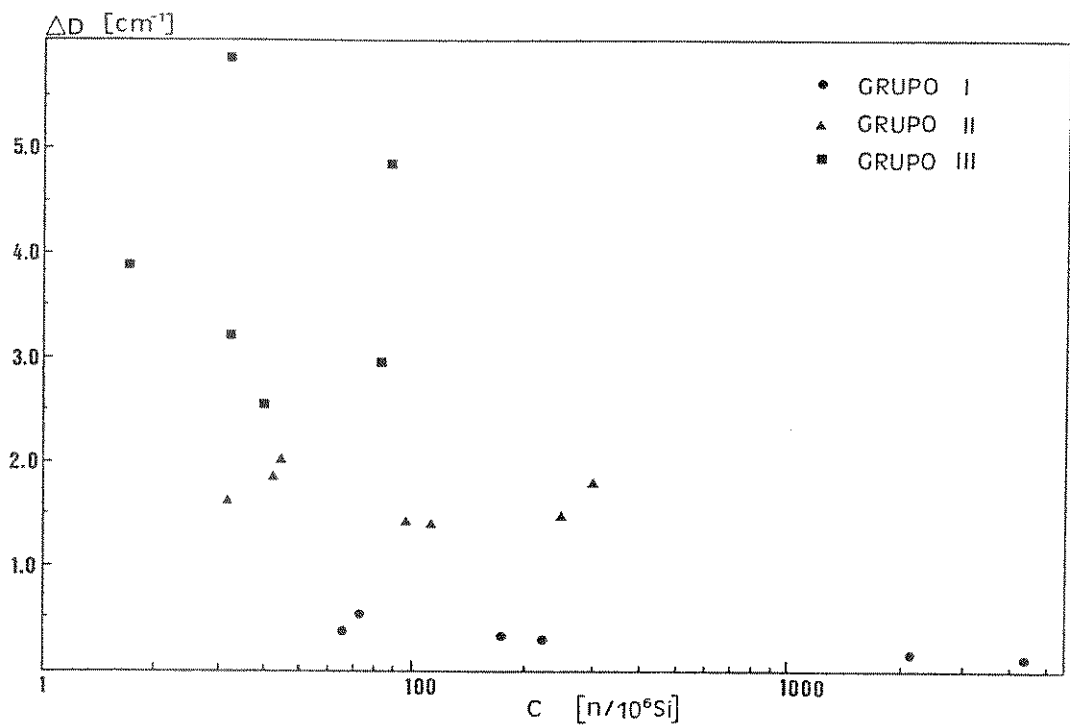


Figura 5.15 - Relação grupos OH x ΔD para várias amostras de quartzo natural. ΔD está associado ao centro Al-h.

agrupamento das amostras. Nos grupos I e II ΔD é independente das concentrações de Al e Li. Os respectivos níveis de ΔD praticamente não se alteraram com o aumento dos conteúdos de Al e Li. Todavia, é evidente o crescimento de ΔD com o aumento das concentrações de Al e Li para as amostras do Grupo III. Essa observação mostra que a formação dos centros Al-h no quartzo natural é mais expressiva à medida que as concentrações de Al e Li se aproximam.

A relação entre a concentração dos grupos OH e o grau de escurecimento (ΔD) é estabelecida através da Figura 5.15. Observa-se também a dependência desta correlação com o agrupamento das amostras. Para as amostras dos grupos I e II ΔD praticamente não varia com a variação do conteúdo de OH. Entretanto, no Grupo III, verifica-se a tendência de redução de ΔD à medida que a concentração de OH aumenta. De uma maneira geral, as amostras com as maiores quantidades de OH, mesmo acusando a presença de Al, revelam as menores intensidades de coloração provocada pela radiação gama. Logo, é possível que os grupos OH atuem no sentido de dificultar ou até mesmo impedir a formação dos centros Al-h no quartzo natural (GUZZO e ARRUDA, 1992).

5.3 - O EQUILÍBRIO ENTRE AS INTENSIDADES DOS CENTROS DE DEFEITOS Al-Li, Al-OH e Al-h

Os centros Al-M (M = Li, Na, K), Al-OH e Al-h são formados quando o Al^{+3} substitui o Si^{+4} na rede cristalina do quartzo. Embora estejam identificados com precisão, a quantificação e os fatores que favorecem e impedem a formação de tais defeitos continuam sendo estudados. Neste item, investiga-se as relações entre as intensidades dos defeitos Al-M, Al-OH e Al-h com base na compensação de cargas entre os íons monovalentes e o Al^{+3} substitucional. Também se correlaciona a intensidade destes centros com o grau de escurecimento (ΔD).

De acordo com trabalhos anteriores (HALLIBURTON *et alii*, 1981 ; SHIMODA e UNO, 1990 ; IWASAKI *et alii*, 1991) pode-se indicar o balanceamento de cargas da seguinte forma :

$$\text{Al} = \text{Al-Li} + \text{Al-Na} + \text{Al-K} + \text{Al-OH} + \text{Al-h} \quad [5.1]$$

A expressão acima revela que o somatório dos íons associados ao Al^{+3} substitucional, deve ser igual à concentração total de Al $[\text{N}/10^6\text{Si}]$. Entretanto, a equação [5.1] é muito genérica e muitas vezes nem todos os tipos de defeitos podem coexistir em um mesmo cristal. No item 5.1 verificou-se que a ocorrência dos centros Al-Li é maior do que a probabilidade de existência dos centros Al-Na e Al-K. A proporcionalidade entre os conteúdos de Al e Li, observada nas figuras 5.7 e 5.8, garante esta suposição. Todavia, as amostras de São Gabriel e Ouro Fino apresentam grandes concentrações de Na e K e de certa forma essas impurezas podem estar associadas com o Al substitucional (Figura 5.3). Para todas as outras amostras analisadas, a influência dos cátions Na^+ e K^+ na formação dos centros Al-M deve ser pouco significativa. Assim, numa primeira aproximação podemos escrever :

$$\text{Al} = \text{Al-Li} + \text{Al-OH} + \text{Al-h} \quad [5.2]$$

O centro paramagnético Al-h é introduzido no quartzo por meio da radiação ionizante (O'BRIEN, 1955). Exceto os cristais naturais que apresentam a coloração "smoky", a relação de compensação antes da irradiação pode ser escrita como :

$$\text{Al} = \text{Al-Li} + \text{Al-OH} \quad [5.3]$$

No presente trabalho, os prótons H^+ associados ao Al^{+3} substitucional não foram diretamente quantificados. Avaliou-se apenas o coeficiente de absorção do pico a 3380 cm^{-1} , associado ao centro Al-OH. Considerando que a concentração dos defeitos Al-OH seja proporcional ao coeficiente de absorção a 3380 cm^{-1} (KATS,

1962 ; SIBLEY *et alii*, 1979), tem-se que :

$$\text{Al-OH} = k * \alpha_{3484} \quad [5.4]$$

No item anterior constatou-se que os valores de α_{3484} das amostras com grande concentração de OH são influenciados pela banda larga, no espectro de IV. Logo, a equação 5.4 não é adequada para as amostras de São Gabriel, Palmeira e Fazenda Cristalina.

Uma maneira de quantificar os centros de defeitos Al-Li pode ser através da concentração de Li. Porém, assim como KATS (1962) e BAHADUR (1989), neste trabalho consideramos a existência dos centros Li-OH. Desta forma o conteúdo de Li está dividido entre os centros Al-Li e Li-OH. Uma vez que não se conhece a fração de íons Li^+ relacionados aos radicais OH, não é possível avaliar com precisão o conteúdo dos centros Al-Li. Todavia, a intensidade da banda a 3484 cm^{-1} é inferior a 0.20 cm^{-1} para a maioria das amostras. Nesta análise, será então considerada a seguinte aproximação :

$$\text{Al-Li} = \text{Li} \quad [5.5]$$

Substituindo [5.4] e [5.5] na expressão [5.3], tem-se finalmente que :

$$\text{Al} = \text{Li} + k * \alpha_{3484} \quad [5.6]$$

ou ainda,

$$1 = \text{Li/Al} + k * \alpha_{3484}/\text{Al} \quad [5.7]$$

Através dos conteúdos de Al e Li e da intensidade de α_{3484} , apresentados no capítulo anterior, foram calculadas as duas parcelas da segunda parte da equação [5.7] . A Tabela 5.1 apresenta os quocientes Li/Al e α_{3484}/Al para as amostras de quartzo

natural cujo equilíbrio entre as cargas pode ser aproximado pela equação [5.6]. Nesta tabela encontram-se também a razão Li/OH e o grau de escurecimento (ΔD) das respectivas amostras. Verifica-se que as razões Li/Al e α_{9990}/Al dependem do grupo ao qual as amostras pertencem. A parcela α_{9990}/Al é majoritária nas duas amostras do Grupo I. Por outro lado, observa-se que nas amostras do Grupo III, exceto Ilhéus 1, a parcela Li/Al é superior à parcela α_{9990}/Al . Para as amostras do Grupo II os valores de Li/Al e α_{9990}/Al são interemediários. Nota-se que essas grandezas aumentam em sentidos opostos para as amostras de quartzo natural.

Tabela 5.1 - O grau de escurecimento - ΔD - [cm^{-1}] e as razões Li/Al, α_{9990}/Al [$cm^{-1}/N/10^6Si$] e Li/OH das amostras de quartzo natural relacionadas com a equação [5.6].

grupo	a m o s t r a	Li/Al	$\alpha/Al * 10^2$	Li/OH	ΔD
I	Cristalândia 1	0.16	1.04	0.13	0.36
	Felipe 1	0.28	0.94	0.20	0.52
II	Pium 1	0.37	0.47	0.55	1.40
	Pium 2	0.35	0.44	0.48	1.39
	Pium 3	0.42	0.96	0.28	—
	F.Cristalina 3	0.72	0.51	0.59	—
	Batatal 1	0.70	0.54	0.80	1.99
	Limoeiro 2	0.71	0.59	0.58	1.82
III	Alto Alegre 1	0.93	0.32	1.11	2.53
	Itapetinga 1	0.38	0.31	0.77	2.91
	Ilhéus 1	0.39	0.52	0.51	—
	Solenópole 1	1.06	0.06	3.30	3.22
	Bicas 1	0.99	0.22	2.11	4.82
	G. Valadares 1	1.20	0.05	4.25	3.86
	G. Valadares 2	0.79	0.03	7.00	5.86

— não determinado (amostra não irradiada)

Os resultados experimentais se ajustam à equação [5.7] quando fazemos $k = 100$. Nesse caso, a média do somatório das parcelas Li/Al e $k \cdot \alpha_{3380}/Al$ para as amostras da Tabela 1 é 1.10, com o desvio padrão amostral (σ) de 0.22. A relação entre as razões Li/Al e α_{3380}/Al é apresentada na Figura 5.16. Essas grandezas, muito embora estejam majoradas, estão correlacionadas tal como descrito na equação [5.7]. Considerando as diferentes origens das amostras e as aproximações efetuadas, constata-se a eficiência dos íons Li^+ e H^+ no balanceamento de cargas do Al^{+3} substitucional.

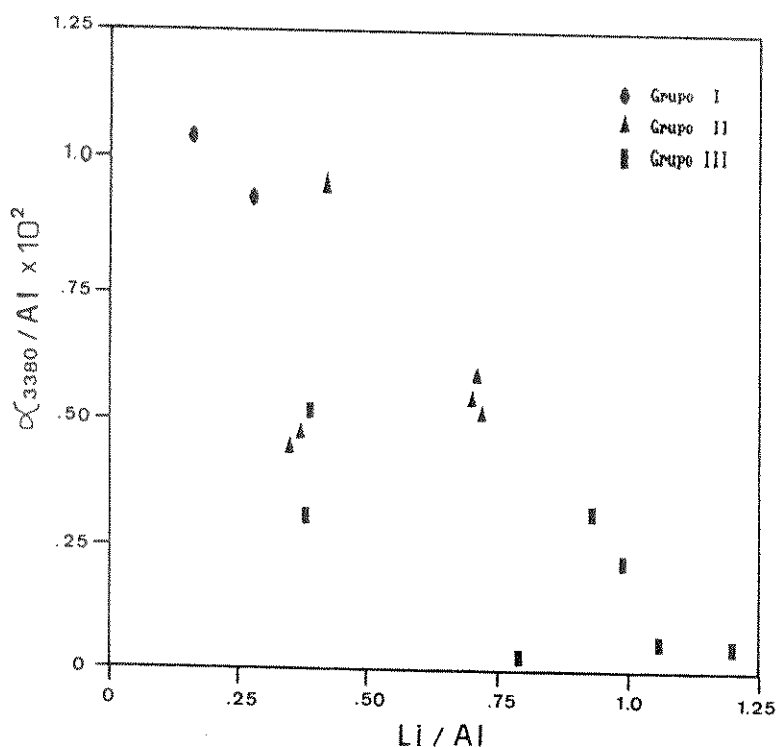


Figura 5.16 - Relação entre as taxas Li/Al e α_{3380}/Al das amostras de quartzo natural da Tabela 5.1.

Pode-se afirmar que quando a relação Li/Al é dominante, os centros $Al-Li$ ocorrerão em maior quantidade que os centros $Al-OH$. Estes, por sua vez, serão predominantes quando a parcela α_{3380}/Al for a parcela majoritária. Constatamos então que

os centros Al-Li estão em maior quantidade nas amostras do Grupo III, enquanto que os centros Al-OH são os defeitos associados ao Al predominantes no quartzo natural do Grupo I. De acordo com a Tabela 5.1, a razão entre as intensidades dos centros Al-Li e Al-OH pode ser apresentada da seguinte forma :

$$\left[\frac{\text{Al-Li}}{\text{Al-OH}} \right] \text{ Grupo I} < \left[\frac{\text{Al-Li}}{\text{Al-OH}} \right] \text{ Grupo II} < \left[\frac{\text{Al-Li}}{\text{Al-OH}} \right] \text{ Grupo III} \quad [5.8]$$

A expressão acima revela que as condições de crescimento são fundamentais na determinação dos íons compensadores. A maior incorporação de Li por parte das amostras do Grupo III favorece a formação dos centros Al-Li, enquanto que as grandes concentrações de grupos OH podem favorecer a formação dos centros Al-OH no quartzo do Grupo I.

O grau de escurecimento, diretamente associado aos centros de cor Al-h (GRIFFITHS *et alii*, 1955; KOUMVAKALIS, 1980), é relacionado com as razões Li/Al e α_{3380}/Al através das figuras 5.17 e 5.18, respectivamente. Mesmo considerando a dispersão de alguns pontos, observa-se que ΔD é diretamente proporcional à razão Li/Al e inversamente proporcional à razão α_{3380}/Al . Verifica-se então que a presença dos centros Al-Li está correlacionada com a formação dos centros Al-h. Assim como nos cristais sintéticos, os centros Al-h resultam da dissociação dos centros Al-M através da radiação ionizante (O'BRIEN, 1955; HALLIBURTON *et alii*, 1981). A menor intensidade de escurecimento observado nas amostras onde predominam os centros Al-OH (Figura 5.18), ocorre devido a baixa concentração dos centros Al-Li e, conseqüentemente, dos centros Al-h após a irradiação das amostras.

Conforme verificamos na Tabela 4.11, a radiação gama quase não alterou a intensidade das bandas a 3380 cm^{-1} . De uma maneira geral, observamos um pequeno aumento na intensidade de absorção associada ao centro Al-OH. No estudo dos efeitos da irradiação em cristais sintéticos de alta pureza, SHIMODA e UNO (1989) observaram que a formação dos centros Al-OH é muito superior

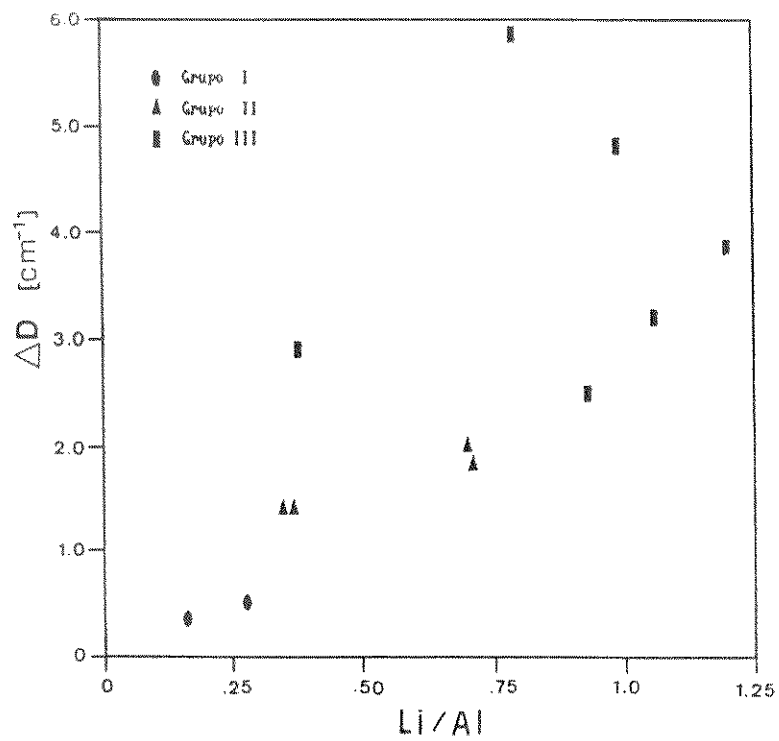


Figura 5.17 - Relação entre a razão Li/Al e o grau de escurecimento das amostras de quartzo natural da Tabela 5.1.

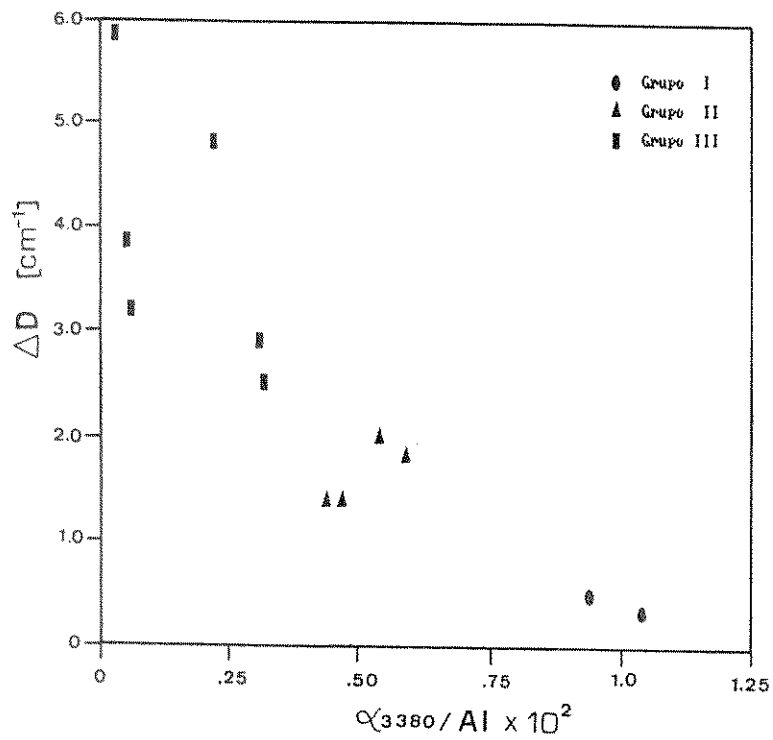


Figura 5.18 - Relação entre a razão α₃₃₈₀/Al e o grau de escurecimento das amostras de quartzo natural da Tabela 5.1.

à formação dos centros Al-h. Observamos então uma diferença de comportamento dos centros Al-OH entre os cristais naturais e sintéticos. Os centros Al-OH não são observados em cristais de quartzo sintético crescidos em soluções alcalinas no estado "as-grown" (MARKES e HALLIBURTON, 1979). Entretanto, os centros Al-OH estão presentes no quartzo natural e nos cristais sintéticos crescidos em água pura (HOSAKA *et alii*, 1981) antes do processo de irradiação. Logo, nos cristais naturais, é possível que a formação dos centros Al-h seja maior do que a formação dos centros Al-OH, a partir da radiação ionizante.

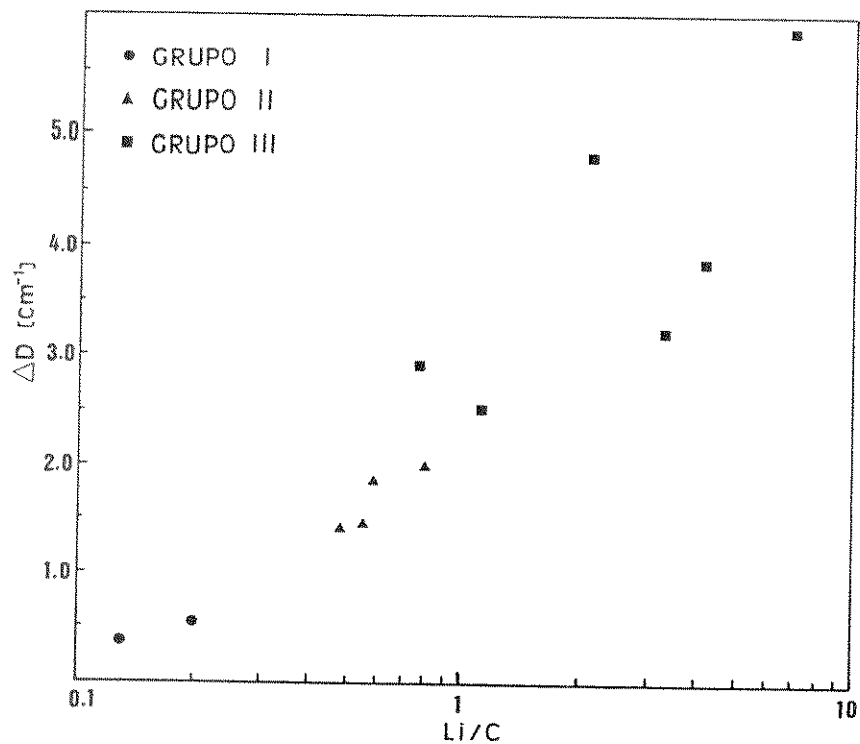


Figura 5.19 - Relação entre a razão Li/OH e o grau de escurecimento das amostras de quartzo natural da Tabela 5.1.

Após a irradiação, a fração de centros Al-Li remanescentes não é conhecida e também não foi possível determinar quantitativamente a concentração de centros Al-h formados. Contudo,

considerando que o grau de escurecimento aumenta com a quantidade dos centros Al-Li (Figura 5.17) e que ΔD é diretamente proporcional a intensidade dos centros Al-h (KOUMVAKALIS, 1980), podemos então escrever que :

$$\left[\frac{\text{Al-h}}{\text{Al-OH}} \right] \text{Grupo III} > \left[\frac{\text{Al-h}}{\text{Al-OH}} \right] \text{Grupo II} > \left[\frac{\text{Al-h}}{\text{Al-OH}} \right] \text{Grupo I} \quad [5.9]$$

uma vez que :

$$\left[\frac{\Delta D}{\alpha_{3380}} \right] \text{Grupo III} > \left[\frac{\Delta D}{\alpha_{3380}} \right] \text{Grupo II} > \left[\frac{\Delta D}{\alpha_{3380}} \right] \text{Grupo I} \quad [5.10]$$

Finalmente, na Figura 5.19 relacionamos o grau de escurecimento com a razão entre as concentrações de Li e grupos OH. Verificamos que ΔD aumenta com o aumento da razão Li/OH. IWASAKI (1991) observou o mesmo comportamento para as amostras de quartzo sintético. Se considerarmos que o conteúdo de OH é proporcional à intensidade dos centros Al-OH (Figura 5.9), as maiores concentrações de OH indicam uma maior quantidade dos centros Al-OH. Logo, a razão Li/OH também mostra a disputa entre o H e o Li na formação dos centros associados ao Al substitucional. Maiores valores para Li/OH sugerem que os centros Al-Li são predominantes e portanto, maior será a possibilidade de formação dos centros Al-h através da radiação ionizante.

6 - CONCLUSÃO

As técnicas de espectroscopia no infravermelho, ultravioleta-visível e de absorção atômica foram empregadas para caracterizar e estudar impurezas e centros de defeitos estruturais no quartzo natural. As concentrações de Al, Fe, Li, Na, K e de grupos OH e as intensidades dos centros Al-OH, Al-h e Li-OH foram avaliadas em diversas amostras de quartzo procedentes de quatorze jazidas. A análise dos resultados pode ser sintetizada pelos seguintes pontos :

- (1) - O grau de escurecimento (ΔD) depende das condições de crescimento do quartzo natural. Os cristais com características pegmatíticas (Grupo III) atingiram os maiores índices de coloração "smoky". A medida que se evidenciou a origem hidrotérmica do quartzo (Grupo I) verificou-se baixas intensidades de escurecimento.
- (2) - O quartzo natural de São Gabriel, característico de depósitos hidrotermais, apresentou a maior concentração de grupos OH. Já o quartzo de Governador Valadares, procedente de formações pegmatíticas, revelou baixas concentrações de OH. De um modo geral, verificou-se que o conteúdo dos grupos OH e ΔD variam em sentidos opostos através dos grupos de amostras. As amostras com as maiores concentrações de OH apresentaram os menores índices de escurecimento.
- (3) - Foi constatada a relação linear entre os conteúdos de Al e Li. O Na e o K não estão relacionados com o conteúdo de Al, exceto nas amostras de São Gabriel e Ouro Fino. Logo o Li é o principal íon alcalino que participa da compensação de carga do Al substitucional através dos centros Al-Li.

- (4) - Nas amostras do Grupo I e do Grupo II os respectivos níveis de ΔD quase não variam com o aumento das concentrações de Al e Li. Entretanto nas amostras do Grupo III, ΔD aumenta com o aumento das concentrações de Al e Li. O comportamento análogo de ΔD com os conteúdos de Al e Li confirma a estreita relação entre essas impurezas no quartzo natural.
- (5) - No quartzo natural não irradiado estão presentes os centros Al-Li e Al-OH. As razões Li/Al e α_{3380}/Al dependem da origem das amostras. No Grupo I a parcela α_{3380}/Al é majoritária, indicando então a predominância dos centros Al-OH. No Grupo III a parcela Li/Al é majoritária, o que sugere o predomínio dos centros Al-Li. A maior incorporação de Li favorece a formação dos centros Al-Li, enquanto que as grandes concentrações de grupos OH podem favorecer a formação dos centros Al-OH.
- (6) - O grau de escurecimento, relacionado aos centros Al-h, aumenta com o aumento da razão Li/Al e diminui com o aumento da razão α_{3380}/Al . Logo, o predomínio dos centros Al-Li favorece a formação dos centros Al-h. A irradiação com raios- γ na temperatura ambiente quase não alterou a intensidade da banda de absorção relacionada aos centros Al-OH. Na maioria das amostras verificou-se um pequeno aumento na intensidade das bandas a 3380 cm^{-1} . Portanto, assim como nos cristais cultivados, os centros Al-h resultam da dissociação dos centros Al-Li. Contudo, ao contrário dos cristais cultivados, pode-se sugerir que a formação dos centros Al-OH por meio da radiação ionizante é menor do que a formação dos centros Al-h.
- (7) - A intensidade da banda de absorção a 3484 cm^{-1} , associada aos centros Li-OH, diminuiu significativamente nos cristais naturais irradiados. Esse fato confirma o

deslocamento dos íons Li^+ de suas posições originais sob a influência da radiação gama na temperatura ambiente.

- (8) - Verificou-se que as concentrações de Na e K aumentam com o aumento da concentração de grupos OH, apesar da dispersão de alguns pontos. Nas diferentes amostras de quartzo natural pode-se observar que a incorporação de Na e K está relacionada com a presença dos grupos OH.
- (9) - A ocorrência e a intensidade das bandas de absorção a 3600, 3590, 3510, 3484, 3440, 3404 e 3380 cm^{-1} dependem da origem do quartzo. As bandas a 3484 e 3380 cm^{-1} apresentam as maiores intensidades de absorção e estão presentes na maioria dos espectros. Verificou-se a tendência de crescimento da intensidade das bandas a 3380 cm^{-1} com o aumento das concentrações de Al e de grupos OH. As intensidades das bandas de absorção sofrem influência da banda larga quando essa é muito intensa. As observações experimentais sugerem que a banda a 3590 cm^{-1} pode estar relacionada aos centros de defeitos K-OH.

Finalmente, no estudo de impurezas e centros de defeitos do quartzo pode-se sugerir para futuros trabalhos os seguintes itens :

- (1) - Por meio da técnica de ressonância de spin eletrônico (ESR) pode-se quantificar a intensidade dos centros Al-h. Desta forma seria possível equacionar o balanceamento entre cargas substitucionais e intersticiais após a irradiação das amostras.
- (2) - Outros procedimentos como o tratamento térmico e a eletrodifusão poderiam ser empregados para estudar as transformações nos centros de defeitos estruturais. Uma

outra possibilidade seria efetuar a irradiação das amostras em baixas temperaturas.

- (3) - Os espectros de infravermelho poderiam ser obtidos em baixas temperaturas. Nesse caso, seria reduzida a interação da banda larga com os picos de absorção. Além disso, poderiam ser detectados outros picos de absorção que não foram observados nos espectros realizados na temperatura ambiente.

- (4) - As impurezas e os centros de defeitos da ametista poderiam ser estudados com maior atenção. Sabe-se que a ametista e o quartzo sintético apresentam algumas características em comum. Diversas correlações poderiam ser estabelecidas considerando as condições de crescimento dos cristais.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AINES, R.D.; ROSSMAN, G.R. 1984. "Water in Minerals? A Peak in the Infrared" *J. Geophys. Res.*, 89(B6) : 4059-4071.
- AINES, R.D.; KIRBY, S.H.; ROSSMAN, G.R. 1984. "Hydrogen Speciation in Synthetic Quartz" *Phys. Chem. Miner.*, 11 : 204-212.
- AINES, R.D.; ROSSMAN, G.R. 1986. "Relationships between Radiation Damage and Trace Water in Zircon, Quartz and Topaz" *Am. Miner.*, 71 : 1186-1193.
- ARMINGTON, A.F. 1990. "Recent Advances in the Growth of High Quality Quartz" *Prog. Crystal Growth and Charact.*, 21 : 97-111.
- BAHADUR, H. 1989. "Infrared Characterization of Natural and Cultured Quartz : The Effect of Electrodiffusion and Irradiation" *J. Appl. Phys.*, 66(10) : 4973-4982.
- BALLMAN, A.A.; LAUDISE, R.A. 1963. "The Art and the Science of Growing Crystals - Hydrothermal Growth", J. J. Gilman ed., J. Wiley and Sons, New York, 231 - 251.
- BAMBAUER, H.U.; BRUNNER, G.O.; LAVES, F. 1969. "Light Scattering of Heat-treated Quartz in Relation to Hydrogen-containing Defects" *Am. Miner.*, 54 : 718-724.
- BARRY, T. I.; McNAMARA, P.; MOORE, W. J. 1965. "Paramagnetic Resonance and Optical Properties of Amethyst" *J. Chem. Phys.*, 42 : 2599-2606.
- BLACIC, J.D.; CHRISTIE, J.M. 1984. "Plasticity and Hydrolytic Weakening of Quartz Single Crystals" *J Geophys. Res.*, 89(B6) : 4223-4239.
- BRICE, J.C. 1985. "Crystal for Quartz Resonators" *Rev. Mod. Phys.*, 57(1) : 105-146.
- BROWN, C.S.; THOMAS, L.A. 1960. "The Effect of Impurities on the Growth of Synthetic Quartz" *J. Phys. Chem. Solids*, 13 : 337-343.
- BROWN, R.N.; KAHAN, A. 1975. "Optical Absorption of Irradiated Quartz in the Near IR" *J. Phys. Chem. Solids*, 36 : 467-476.
- CADY, W.G. 1964. "Piezoelectricity" Volume 1, Dover Public. Inc., New York , 405 p.

- CHAKRABORTY, D.; LEHMANN, G. 1976a. "On the Structure and Orientation of Hydrogen Defects in Natural and Synthetic Quartz Crystals" *Phys. Status Solidi (a)*, 34 : 467-474.
- CHAKRABORTY, D.; LEHMANN, G. 1976b. "Distribution of OH in Synthetic and Natural Quartz Crystals" *J. Solid State Chem.*, 17 : 305-311.
- COHEN, A. J.; HASSAN, F. 1974. "Ferrous and Ferric Ions in Synthetic α -Quartz and Natural Amethyst" *Am. Miner.*, 59 : 719-728.
- CORDIER, P.; DOUKHAN, J.C. 1991. "Water Speciation in Quartz : A Near Infrared Study" *Am. Miner.*, 76 : 361-369.
- DENNEN, W. H. 1966. "Stoichiometric Substitution in Natural Quartz" *Geochim. Cosmochim. Acta*, 30 : 1235-1241.
- DITCHBURN, R.W.; MITCHELL, W.J.; PAIGE, E.G.S.; CUSTERS, J.F.; DYER, H.B.; CLARK, C.D. 1955. "The Optical Effects of Radiation Damage in Diamond and Quartz" *Rept. of Conf. Defects in Crystalline Solids 1954* (Phys. Soc. London) : 92-107.
- DOOD, D.M.; FRASER, D.B. 1965. "The 3000 - 3900 cm^{-1} Absorption Bands and Anelasticity in Crystalline α -Quartz" *J. Phys. Chem. Solids*, 26 : 673-686.
- FRASER, D.B. 1968. "Impurities and Anelasticity in Crystalline Quartz" *Physical Acoustic* (Ed. W. P. Mason), Volume V : 59-110.
- FRONDEL, C.; HURLBUT Jr., C.S. 1955. "Determination of Atomic Weight of Silicon by Physical Measurements on Quartz" *J. Chem. Phys.*, 23 (7) : 1215 - 1219.
- FRONDEL, C. 1962. "The System of Mineralogy - Silica Minerals" Vol. 3, J. Wiley and Sons Inc., 7th ed., New York, 334 p.
- FRONDEL, C. 1982. "Structural Hydroxyl in Chalcedony (Type B Quartz)" *Am. Miner.*, 67 : 1248-1257.
- GRIFFITHS, J.H.E.; OWEN, J.; WARD, I.M. 1955. "Magnetic Resonance in Irradiated Diamond and Quartz" *Rept. of Conf. Defects in Crystalline Solids 1954* (Phys. Soc. London) : 81-87.
- GRIGGS, D.T.; BLACIC, J.D. 1965. "Quartz : Anomalous Weakness of Synthetic Crystals" *Science*, 147 : 292-295.

- GRISCOM, D.L. 1979. "Point Defects and Radiation Damage Process in α -Quartz" *Proc. 33th Ann. Symp. on Frequency Control* , 98-109.
- GUZZO, P.L.; IWASAKI, F.; SUZUKI, C.K. 1990. "Caracterização do Quartzo Natural Brasileiro por Espectrofotometria de Infravermelho" *Anais do IX Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Águas de São Pedro -SP, 10 a 14 de Dezembro , Volume 1 : 404 - 407.
- GUZZO, P. L. ; PASQUALI, M. A. ; SUZUKI, C. K. 1991. "Estudo de Impurezas Estruturais no Quartzo e em suas Variedades" Apresentado no XXXV Congresso Brasileiro de Cerâmica e III Iberoamericano de Cerâmica Vidrios y Refractários , Belo Horizonte - MG, 26 a 29 de Maio (*Cerâmica*, 37 (248) : 46 - 47).
- GUZZO, P.L.; ARRUDA, A.C.F. 1992. "Estudo dos Efeitos da Radiação em Centros de Impurezas do Quartzo Natural" *Anais do Simpósio Franco-Brasileiro de Ciência dos Materiais* , Ouro Preto - MG, 16 a 21 de Março.
- HALLIBURTON, L. E. ; MARKES, M. E. ; MARTIN, J. J. 1980. "Point Defects in Synthetic Quartz : A Survey of Spectroscopy Results with Application to Quality Assurance" *Proc. 34th Ann. Symp. on Frequency Control* , 1 - 8.
- HALLIBURTON, L. E. ; KOUHVAKALIS, N. ; MARKES, M. E. ; MARTIN, J. J. 1981. "Radiation Effects in Crystalline SiO₂ : The Role of Aluminum" *J. Appl. Phys.* , 52 (5) : 3565 - 3574.
- HALLIBURTON, L. E. ; HANTEHZADEH, M. R. ; MINGE, J. ; MOMBOURQUETTE, M.J. ; WEIL, J.A. 1989. "EPR Study of Fe⁺³ in α -Quartz : A Reexamination of the Lithium - Compensated Center" *Phys. Rev. B*, 40 (4) : 2076 - 2081.
- HANTEHZADEH, M.R.; HAN, C.S.; HALLIBURTON, L.E. 1990. "Radiation Induced Mobility of Interstitial Alkaly Ions in Iron - Doped Quartz" *J. Phys. Chem. Solids* , 51 (5) : 425 - 429.
- HAYASE, I. 1960. "Gamma Irradiation Effects on Quartz (I)" *Ann. Meet. Geol. Soc. Japan* , Kyoto , 133 - 137.
- HITT, K.B.; MARTIN, J.J. 1983. "Radiation - Induced Mobility of Lithium and Sodium in Alpha-Quartz" *J. Appl. Phys.* , 54 (9) : 5030 - 5031.

- HOSAKA, M.; TAKI, S.; NAGAI, K.; ASAHARA, J. 1981. "Synthetic Quartz Crystal Grown in NaCl, KCl Solutions and Pure Water and Their Low Temperature Infrared Absorption" *Proc. 35th Ann. Symp. on Frequency Control* , 304 - 307.
- HUMMEL, D. C. A. 1989. "Defeitos e Impurezas em Quartzos e Purificação por Processo de Lixiviação" Tese de Mestrado FEM / UNICAMP , Campinas - SP. , 328p.
- IWASAKI, F.; IWASAKI, H.; SUZUKI, C.K. 1989. "Al Impurity Purification in Quartz Grown by the Hydrothermal Method" *Jpn. J. Appl. Phys.* , 28 (1) : 68 - 72.
- IWASAKI, F.; SHINOHARA, A. H.; IWASAKI, H.; SUZUKI, C. K. 1990. "Effect of Impurity Segregation on Crystal Morphology of Y-bar Synthetic Quartz" *Jpn. J. Appl. Phys.* , 29 (6) : 1139 - 1142.
- IWASAKI, F. 1991. Comunicação particular (a ser publicado).
- IWASAKI, H.; IWASAKI, F.; SUZUKI, C.K.; OLIVEIRA, V.A.R.; HUMMEL, D.C.A.; SHINOHARA, A.H.; 1986. "Characterization of Brazilian Lascas from Various Regions and Their Use for Synthetic Quartz Growth - Part I : Lascas Study" *Proc. 40th Ann. Symp. on Frequency Control* , 39 - 46.
- IWASAKI, H.; IWASAKI, F. 1986. "Manuscripts for Technical Training in UNICAMP-JICA Cooperative Research", IFGW - UNICAMP, Campinas - SP., 147p.
- IWASAKI, H.; OLIVEIRA, V.A.R. 1990. "Tecnologia para Análises de Impurezas em Quartzos do Brasil" , Relatório Técnico UNICAMP - JICA , 123p.
- IWASAKI, H.; IWASAKI, F.; OLIVEIRA, V. A. R.; HUMMEL, D. C. A.; PASQUALI, M. A.; GUZZO, P. L.; WATANABE, N.; SUZUKI, C.K. 1991. "Impurity Contents Characterization of Brazilian Quartz Lascas" *Jpn. J. Appl. Phys.* , 30 (7) : 1489 - 1495.
- JUCHEN, P. L.; HOFMEISTER, T.; DEBRUM, T. M. M. 1987. "Ágata e Ametista no Rio Grande do Sul" *Atas do III Simpósio Sul-Brasileiro de Geologia* , Curitiba - PR, Volume 2 : 601-613.
- KATS, A. 1962. "Hydrogen in α - Quartz" *Philips Res. Repts.* , 17 : 113 - 195 , 201 - 279.

- KING, J. C. 1959. "The Anelasticity of Natural and Synthetic Quartz at Low Temperature" *Bell Syst. Tech. J.*, 38 : 573 - 602.
- KOUMVAKALIS, N. 1980. "Defects in Crystalline SiO₂ : Optical Absorption of the Aluminium - Associated Hole Center" *J. Appl. Phys.* , 51 (10) : 5528 - 5532.
- KREFT, G. B. 1975. "Effects of High - Temperature Electrolysis on the Coloration Characteristics and OH - Absorption Bands in Alpha - Quartz" *Rad. Effects* , 26 : 249 - 259.
- LARKIN, J. J.; ARMINGTON, A. F.; O'CONNOR, J. J.; LIPSON, H. G.; HARRIGAN, J. A. 1982. "Growth of Quartz with High Aluminium Concentration" *J. Cryst. Growth* , 60 : 136 - 140.
- LEHMANN, G. 1975. "On the Color Centers of Iron in Amethyst and Synthetic Quartz" *Am. Miner.* , 60 : 335 - 337.
- LIPSON, H.G.; EULER, F.; ARMINGTON, A.F. 1979. "Low Temperature Infrared Absorption of Impurities in High Grade Quartz" *Proc. 33th Ann. Symp. on Frequency Control* , 11 - 23.
- LIPSON, H.G.; KAHAN, A. 1985. "Infrared Characterization of Al and H Defects in Irradiated Quartz" *J. Appl. Phys.* , 58 (2) : 963-970.
- MARKES, M.E.; HALLIBURTON, L.E. 1979. "Defects in Synthetic Quartz: Radiation-Induced Mobility of Interstitial Ions" *J. Appl. Phys.* , 50 (12) : 8172 - 8180.
- MARTIN, J. J.; ARMINGTON, A. F. 1983. "Effects of Growth Rate on Quartz Defects" *J. Cryst. Growth* , 62 : 203 - 206.
- MARTIN, J. J.; 1984. "Aluminum-Related Acoustic Loss in AT-Cut Quartz Crystals. *J. Appl. Phys.* , 56 (9) : 2536 - 2540.
- MARTIN, J.J.; HWANG, H.B.; BAHADUR, H.; BERMAN, G.A. 1989. "Room-Temperature Acoustic Loss Peaks in Quartz" *J. Appl. Phys.* , 65 (12) : 4666 - 4671.
- MEDEIROS NETO, J. A. 1985. "Estudo do Hidrogênio no α -Quartzo Natural Brasileiro Utilizando a Técnica de Espectrometria Infravermelha" Tese de Mestrado IFGW / UNICAMP , Campinas-SP. , 79p.
- MOMBOURQUETTE, M. J.; MINGE, J.; HANTEHZADEH, M. R.; WEIL, J. A.; HALLIBURTON, L. E. 1989. "Electron Paramagnetic Resonance Study of Fe⁺³ in α -Quartz : Hydrogen-Compensated Center" *Phys. Rev. B*, 39 (7) : 4004 - 4008.

- NEWMAN, S.; STOLPER, E.M.; EPSTEIN, S. 1986. "Measurement of Water in Rhyolitic Glasses : Calibration of an Infrared Spectroscopy Technique" *Am. Miner.* , 71 : 1527 - 1541.
- O'BRIEN, M.C.M. 1955. "The Structure of the Colour Centres in Smoky Quartz" *Proc. Roy. Soc.* , A231 : 404 - 414.
- OLIVEIRA, V. A. R.; IWASAKI, H.; SUZUKI, C. K.; TORIKAI, D. 1986. "Caracterização de Lascas de Quartzos para Indústrias de Alta Tecnologia - Parte III : Análise de Impurezas por AAS" *Cerâmica*, 32 (2) : 285 - 288.
- PASQUALI, M. A.; IWASAKI, H.; SUZUKI, C. K. 1990. "Metodologia Aplicada à Separação de Diferentes Estados de Impurezas no Quartzos" *Anais do IX Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais* , Águas de São Pedro - SP, 10 a 14 de Dezembro, Volume 2 , 652 - 655.
- PATERSON, M.S. 1982. "The Determination of Hydroxyl by Infrared Absorption in Quartz, Silicate Glass and Similar Materials" *Bull. Minéral.* , 105 : 20 - 29.
- PETERS, D. G.; HAYNES, J. M.; HIEFTJE, G. M. 1974. "Chemical Separations and Measurements - Theory and Practice of Analytical Chemistry" Saunders Golden Series, Saunders, Philadelphia, 749p.
- PLATA, J.; BRETON, J.; GIRARDET, C. 1988. "Theoretical Model for the Electrodiffusion of M^+ (M = Li, Na, K) Ions in a Quartz Crystal" *Phys. Rev. B* , 38 (5) : 3482 - 3493.
- POTTS Jr.; W. J. 1962. "Chemical Infrared Spectroscopy" Volume 1 - Techniques, John Wiley e Sons Inc., New York, 322p.
- PRICE, W. J. 1985. "Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption" Wiley e Heyden Publication , Chichester - UK , 392p.
- RITTER, C.J.; DENNEN, W.H. 1964. "Color Center Zonation in Quartz" *Geol. Soc. Am. Bull.* , 75 : 915 - 916.
- RITTER, C.J.; DENNEN, W.H. 1966. "Blackening of Natural Quartz by γ - Irradiation" *Am. Miner.* , 51 : 220 - 228.
- ROEDDER, E. 1984. "Fluid Inclusions" , Reviews in Mineralogy - Volume 12 , Mineralogical Society of America , Michigan , 646p.
- SCHOBENHAUS, C.; CAMPOS, D. A. ; DERZE, G. R.; ASMUS, H. E. 1984. "Geologia do Brasil" DNPM - MME , Brasília-DF. , 501p.

- SHIMODA, Y.; UNO, T. 1990. "Impurity and Defect Center Concentration in High Purity Quartz : Their Change Processes by Sweeping and Irradiation" *Jpn. J. Appl. Phys.* , 29 (6) : 1159 - 1164.
- SHINOHARA, A.H. 1990. "Influência do Al na Tecnologia do Quartzo Sintético" Tese de Mestrado, FEM / UNICAMP, Campinas-SP , 113p.
- SIBLEY, W.A.; MARTIN, J.J.; WINTERSGILL, M. C.; BROWN, J. D. 1979. "The Effect of Radiation on the OH⁻ Infrared Absorption of Quartz Crystals" *J. Appl. Phys.* , 50 (8) : 5449 - 5452.
- SILVERSTEIN, R.M.; BASSELER, G.C.; MORIL, T.C. 1979 "Identificação Espectrofotométrica de Compostos Orgânicos" 3^a ed., Guanabara Dois, Rio de Janeiro - RJ. , 299p.
- SUBRAMANIAN, B.; HALLIBURTON, L.E.; MARTIN, J.J. 1984. "Radiation Effects in Crystalline SiO₂: Infrared Absorption from OH-Related Defects" *J. Phys. Chem. Solids* , 45 (5) : 575 - 579.
- SUZUKI, C.K.; SHINOHARA, A.H.; OLIVEIRA, V.A.R.; TAKIYA, S.; KISS, J. 1986. "Characterization of Brazilian Lascas from Various Regions and Their Use for Synthetic Quartz Growth - Part II : Properties Correlation" *Proc. 40th Ann. Symp. on Frequency Control* , 47 - 53.
- TOULOUSE, J.; NOWICK, A. S. 1985. " Dielectric Loss of Quartz Crystals Electrodiffused with either Na⁺ or Li⁺" *J. Phys. Chem. Solids* , 46 (11) : 1285 - 1292.
- WARD, R.W. 1984. "The Constants of Alpha Quartz" *Proc. 38th Ann. Symp. on Frequency Control* , 22 - 31.
- WEIL, J. A. 1975. "The Aluminum Centers in α - Quartz" *Rad. Effects* , 26 : 261 - 265.
- WEIL, J.A. 1984. "A Review of Electron Spin Spectroscopy and Its Application to the Study of Paramagnetic Defects in Crystalline Quartz" *Phys. Chem. Miner.* , 10 : 149 - 165.
- WOOD, E.A. 1977. "Crystals and Light - An Introduction to Optical Crystallography" 2^a ed., Dover Public. Inc., New York, 156p.
- YOUNG, T.J.; KOEHLER, D.R.; ADAMS, R.A. 1978. "Radiation Induced Frequency and Resistance Changes in Electrolysed High Purity Quartz Resonators" *Proc. 32th Ann. Symp. on Frequency Control* , 34 - 42.

APENDICE 1 - ROTINA PARA O CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DE GRUPOS OH

```

10 LPRINT "          CONCENTRACAO DE OH - FORMULA DE PATERSON"
20 LPRINT " "
30 CO = 0
40 INPUT "WMAX (1/cm) = " ; WMAX
50 WMAXX = WMAX
60 INPUT "WMIN (1/cm) = " ; WMIN
70 INPUT DW (1/cm) = " ; DW
80 LPRINT "WMAX (1/cm) = " ; WMAX
90 LPRINT "WMIN (1/cm) = " ; WMIN
100 LPRINT "DW (1/cm) = " ; DW
110 LPRINT " "
120 INPUT "SAMPLE = " ; S$
130 LPRINT "SAMPLE = " ; S$
140 INPUT "THICKNESS (cm) = " ; T
150 LPRINT "THICKNESS (cm) = " ; T
160 LPRINT " "
170 LPRINT "          WNC(1/cm)          T-BASC%          T-ABSC%          KC(1/cm)"
180 PRINT " " ; PRINT "WMAXX (1/cm) = " ; WMAXX
190 INPUT "T-BAS = " ; T1
200 INPUT "T-ABS = " ; T2
205 R = T1/T2
210 K = (0.434 * LOG(R)) / T
220 LPRINT WMAXX, T1, T2, K
230 C = K*DW / (3780 - WMAXX)
240 CO = CO + C
250 WMAXX = WMAX - DW
260 IF WMAXX < WMIN GOTO 290
270 GOTO 180
280 LPRINT " "
290 CC = CO / 50
300 W = CC * 1000 / 2.65
310 X = W * 60

```

```
320 LPRINT " "  
330 LPRINT " C (mol H / 1) = " ; CC  
340 LPRINT " "  
350 LPRINT " C (wt ppm) = " ; W  
360 LPRINT " "  
370 LPRINT " C (at ppm) = " ; X  
380 LPRINT " "  
390 WMAXX = WMAX  
400 CO = O  
410 LPRINT " " : LPRINT " " : LPRINT " " : LPRINT " "  
430 GOTO 10
```