

ESTUDO DA TERMOLUMINESCÊNCIA DO FELDSPATO NOS INTERVALOS DE  
COMPRIMENTO DE ONDA DAS RADIAÇÕES: ULTRA-VIOLETA, VISÍVEL E INFRA-  
VERMELHO.

Marcos Eiji Fukumoto\* e Sonia Hatsue Tatumi\*\*

Resumo

Este trabalho tem como objetivo estudar os centros de luminescência e o mecanismo envolvido nas emissões de termoluminescência (TL) de uma amostra de feldspato para utilizá-lo na datação de sedimentos. Utilizando três filtros distintos conseguiu-se separar a emissão da TL em três intervalos de comprimento de onda: ultravioleta, visível e infravermelho próximo, sendo identificados os prováveis responsáveis por tais emissões. O responsável pela emissão no ultravioleta é o  $Ce^{3+}$ , no visível, o centro Al-O-Al e no infravermelho próximo, o  $Sm^{3+}$  e o  $Fe^{3+}$ .

Introdução

O microclínio ( $KAlSi_3O_8$ ) é um feldspato de potássio formado a baixas temperaturas, vindo a ter uma cristalografia, além de triclinica, pinacoidal (Klein, Hurlbut, 1985). Seu parâmetro de célula (grupo espacial C 1) varia para diferentes estruturas, sendo  $a$  8,5784,  $b$  12,9600,  $c$  7,2112,  $\alpha$  90° 18', 115° 58' e  $\gamma$  89° 7½', para uma amostra na qual foram realizadas determinações de estruturas mais precisas (Deer, Howie, Zussman, 1992). Os cristais do microclínio podem ser geminados de acordo com as leis de Carlsbad, geminado de penetração com o eixo  $c$  como eixo do geminado (Fig. 4); Baveno, com {021} como plano do geminado e da composição (Fig. 4); Manebach, com {001} como plano do geminado e da composição (Fig. 4). Os geminados, no caso do microclínio, segundo a lei de Carlsbad são comuns, mas segundo as de Baveno e Manebach são raros (Klein, Hurlbut, 1985). Geminam-se também segundo a lei da albita, com o pinacóide lateral formando o plano do geminado, e segundo a lei do periclínio, com o eixo cristalográfico  $b$  sendo o eixo do geminado. Estes dois tipos de geminação são característicos dos feldspatos triclinicos. Uma lâmina delgada do microclínio, examinada ao microscópio na luz polarizada, mostra usualmente uma estrutura reticular característica causada pelo cruzamento em ângulos quase retos das lamelas do geminado, formado de acordo com as leis da albita e do periclínio. O ortoclásio, sendo monoclinico, não pode mostrar essa geminação. O microclínio é encontrado em massas suscetíveis de clivagem, em cristais e em grãos irregulares como constituinte de rochas. Possui clivagem {001} e {010}, com ângulo de 89° 30', além de uma má clivagem em {110}.

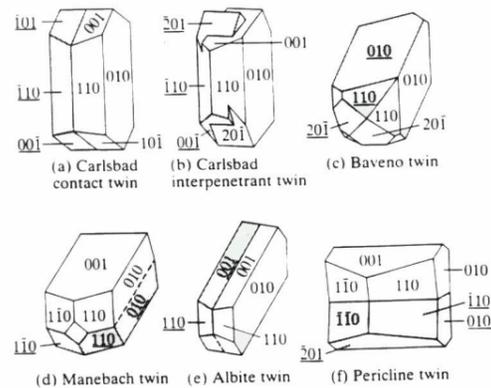


Figura 4 – As leis de geminação mais comuns no grupo dos feldspatos (Vlach, 1998).

A albita, por sua vez, possui uma cristalografia triclinica e pinacoidal, tendo um parâmetro de célula (grupo espacial C 1)  $a$  8,14,  $b$  12,8,  $c$  7,16,  $\alpha$  94° 20', 116° 34' e  $\gamma$  87° 39' (Deer, Howie, Zussman, 1992). Com freqüência, os cristais são geminados de acordo com as leis de Carlsbad, Baveno e Manebach, vindo a ser, quase sempre, geminados segundo uma ou ambas leis conhecidas por lei da albita e do periclínio (Klein, Hurlbut, 1985). O plano de geminação na lei da albita é {010}. O ângulo entre o plano basal e este plano de geminação é de 94°, aproximadamente. A geminação da albita é comumente polissintética, dando origem a lamelas delgadas, cada uma delas em posição geminada em relação às situadas de um e de outro lado (Fig. 5). Em consequência, um plano basal ou a clivagem basal deste cristal será cruzado por sulcos ou estriações paralelas. Muitas vezes, estas estriações são tão finas que se tornam invisíveis à olho nu, mas em algumas espécies são grossas, podendo ser vistas com facilidade. A presença das linhas de estriação sobre a clivagem basal (a melhor superfície de clivagem de um feldspato) é uma das melhores provas de que ele pertence à classe plagioclásio. Na lei do periclínio, o eixo de geminação é o eixo cristalográfico  $b$  e, quando disto resultam geminados polissintéticos, as estriações consequentes são vistas no pinacóide lateral. Possui clivagem perfeita em {001}, boa, paralelamente a {010} e má em direções paralelas a {110} e {110}. O ângulo entre as clivagens {001} e {010} é de 93° 34'.

\*Tecnólogo em MPCE – FATEC-SP, Mestrando na Escola Politécnica /USP

\*\* Prof.Pleno da FATEC-SP, Doutor em ciências pelo IFUSP

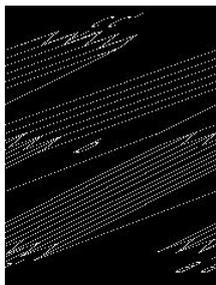


Figura 2: Germinação da Albita (Klein, 1985)

### Parte Experimental

Neste projeto foi usado amostras de cristais de feldspato retidos do estado da Bahia. Com a análise de ativação de nêutrons (IPEN-CNEN) foram localizados os seguintes elementos e quantidades, conforme Tabela 1.

Tabela 1: Elementos com suas respectivas quantidades e proporções.

Elemento	Amostra 1	Amostra 2	Proporção
Sm	41,8 ± 4,2	52,9 ± 4,2	ng/g
Lu	14,5 ± 5,0	32,0 ± 5,7	ng/g
Yb	196,3 ± 43,6	113,6 ± 38,2	ng/g
La	279,6 ± 56,5	232,1 ± 47,1	ng/g
Sb	846,2 ± 35,8	931,9 ± 35,7	ng/g
Ce	327,4 ± 155,8	-	ng/g
Cr	-	566,2 ± 269,5	ng/g
Sc	52,4 ± 3,6	65,0 ± 3,7	ng/g
Na	37042,3 ± 133,6	48794,7 ± 176,0	µg/g
Ba	230,7 ± 23,2	316,8 ± 27,3	µg/g
Cs	59,5 ± 1,6	69,3 ± 1,9	µg/g
Rb	2034,0 ± 61,6	1939,4 ± 58,7	µg/g
Fe	181,7 ± 16,0	123,1 ± 16,4	µg/g
K	19,5 ± 0,8	30,6 ± 1,1	%

Pode-se relacionar os elementos determinados nesta análise com a mudança das curvas de TL. Dentre tais elementos, os mais prováveis a contribuírem nesta mudança são os lantanídeos (terras raras): La, Ce, Sm, Yb e Lu. Esta análise, porém, não conseguiu determinar alguns elementos esperados, como o Si, o Ca, o Al entre outros, que não são ativados por nêutrons.

O aparelho utilizado para as medidas de TL foi uma TL/OSL Daybreak modelo 1100 Automated TL / OSL System, instalada no laboratório de vidros e datação – FATEC-SP. Foi feito o corte das camadas mais externas das amostras, aproximadamente 5 mm para evitar a redução do nível de termoluminescência na camada mais externa por causa do efeito do sol e também porque a contaminação do solo na amostra deve ser rigorosamente evitada.

Depois, quebrou-se mecanicamente as amostras, vindo a ser posteriormente peneiradas. Para este trabalho, utilizou-se amostras em grãos entre 75 e 149µm de diâmetro. Foi feito, então, um tratamento químico em ácido clorídrico 5%, durante 15 minutos. Posteriormente as amostras foram irradiadas com várias doses de radiação-γ: 10, 25, 50, 100, 150, 250, 500 e 1000Gy, após tratamento térmico prévio de 500°C durante 90min.

Foi, então, realizada as medidas de TL, separando-se três intervalos de radiações: ultravioleta, visível e infravermelho próximo.

Para se determinar a luminescência no ultravioleta foi utilizado o filtro modelo U-340 (267 – 377,5nm), para a luminescência no visível, os filtros modelo 7-59 (296 – 483nm e 685 – 1150nm) mais o filtro modelo Schott BG-39 (327 – 650nm), resultando em uma transmissão em 327 a 483nm. Para o infravermelho próximo foi utilizado a subtração das curvas obtidas através do filtro modelo 7-59 (296 – 483nm e 685 – 1150nm) com as curvas do filtro modelo U-340 (267 – 377,5nm) e filtros modelo 7-59 + modelo Schott BG-39 (327 – 483nm), resultando em uma transmissão em 685 a 1150nm.

### Resultados e Discussão

#### Estudo das emissões TL no intervalo das radiações ultravioleta, Visível e Infravermelho próximo

##### ultravioleta

As Figuras 3 a 11 mostram as curvas de emissão TL obtidas com o filtro modelo U-340 (267 – 377,5 nm).

Podemos observar um pico em 310°C aproximadamente para a amostra natural (Figura 3). As amostras irradiadas até a dose de 100Gy emitiram um pico em 210°C (Figuras 4 a 7). Acima desta dose foram observados dois picos em baixa temperatura, que se separam conforme o aumento da dose. Desta forma, as temperaturas dos picos foram variando conforme as Figuras 8 a 11.

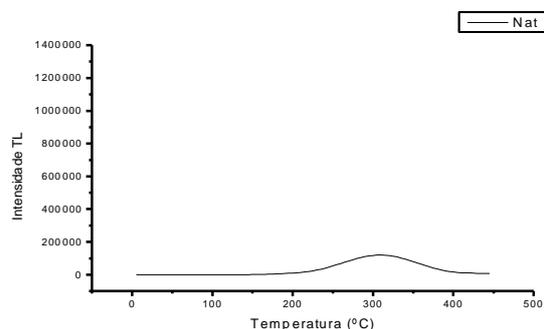


Figura 3: Curva de emissão TL de amostra natural.

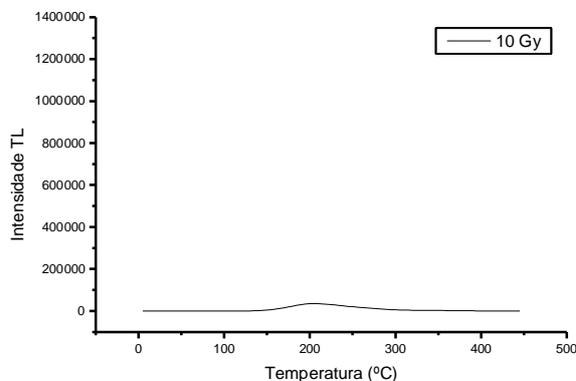


Figura 4: Curva de emissão TL de amostra tratada a 500°C e irradiada com dose de 10Gy de radiação-γ

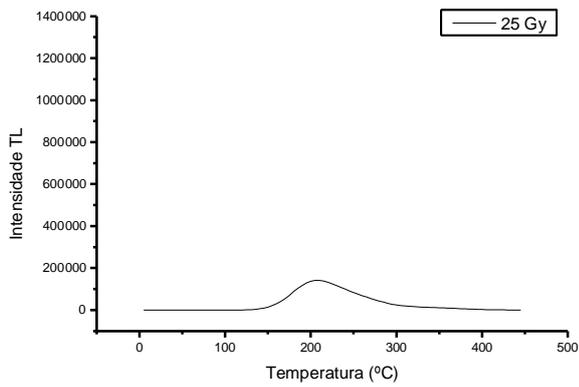


Figura 5.: Curva de emissão TL de amostra tratada a 500°C e irradiada com dose de 25Gy de radiação- $\gamma$

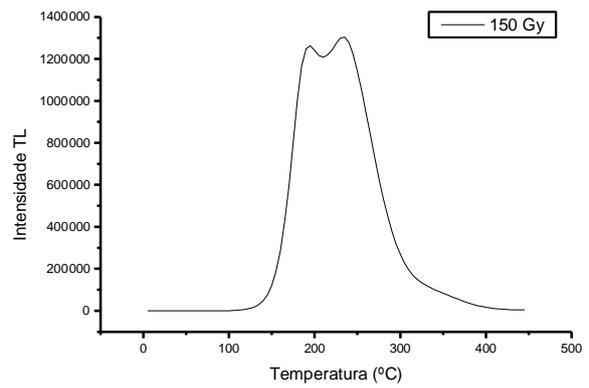


Figura 8: Curva de emissão TL para amostras com tratamento térmico de 500°C e irradiação com dose de 150 Gy.

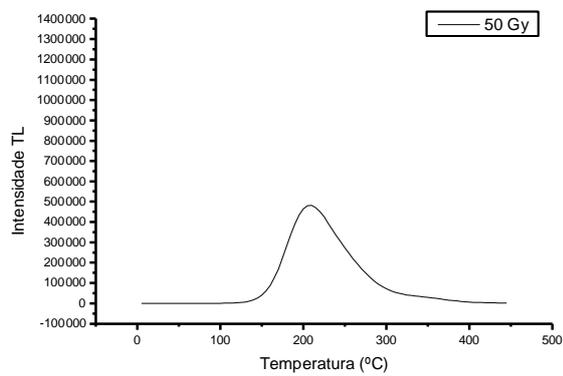


Figura 6 : Curva de emissão TL para amostras com tratamento térmico de 500°C e irradiação com dose de 50 Gy.

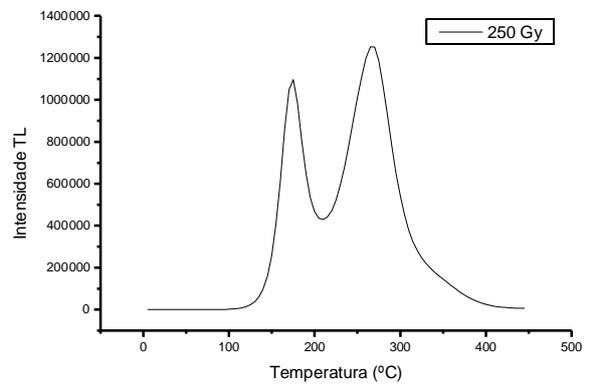


Figura 9: Curva de emissão TL para amostras com tratamento térmico de 500°C e irradiação com dose de 250 Gy.

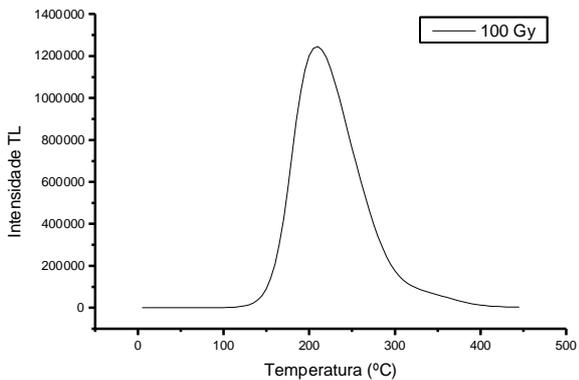


Figura 7 : Curva de emissão TL para amostras com tratamento térmico de 500°C e irradiação com dose de 100 Gy.

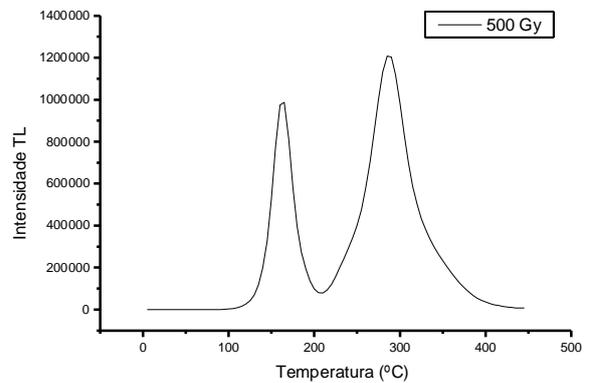


Figura 10: Curva de emissão TL para amostras com tratamento térmico de 500°C e irradiação com dose de 500 Gy.

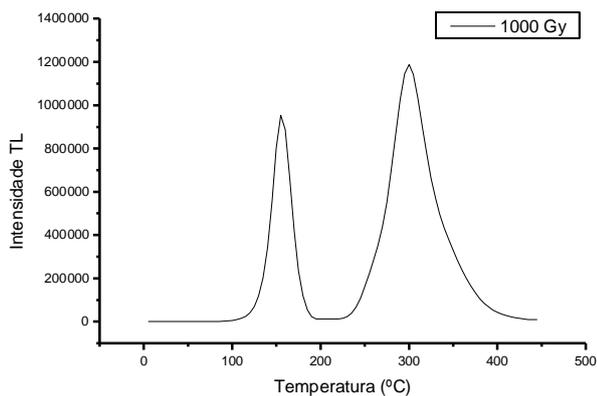


Figura 11: Curva de emissão TL para amostras com tratamento térmico de 500°C e irradiação com dose de 1000 Gy.

Sabemos que a amostra tem um série de elementos terras-raras incorporados em sua estrutura cristalina, comparando as emissões desses íons terras-raras, já citadas na literatura, com o intervalo de transmissão do filtro óptico usado podemos deduzir que o possível íon responsável pela TL neste intervalo é o  $Ce^{3+}$ .

O íon  $Ce^{3+}$  pode emitir radiações nos comprimentos de onda 308 e 325nm, devido a transição dos elétrons do estado  $5d(e_g)$  para os níveis  $^2F_{5/2}$  e  $^2F_{7/2}$ , respectivamente.

Visível

As Figuras 12 a 19 mostram as curvas de emissão TL para um intervalo de transmissão em 327 a 483 nm.

A Figura 12 mostra a curva de emissão TL da amostra natural com um pico em 340°C. As amostras irradiadas até 150 Gy forneceram mais dois picos em 205°C e 245°C aproximadamente (Figuras 14 a 19). Foi verificado comportamento similar ao espectro das radiações UV, isto é, o aparecimento de picos em diferentes temperaturas (Figuras 17 a 19).

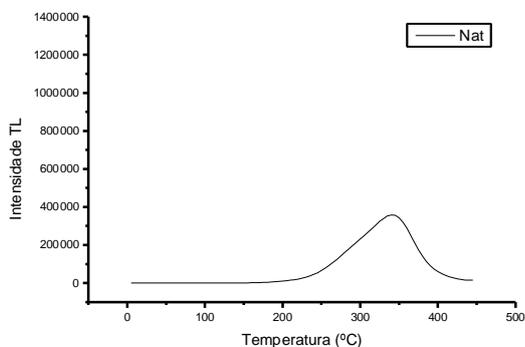


Figura 12 – Curva de emissão da TL para amostra natural.

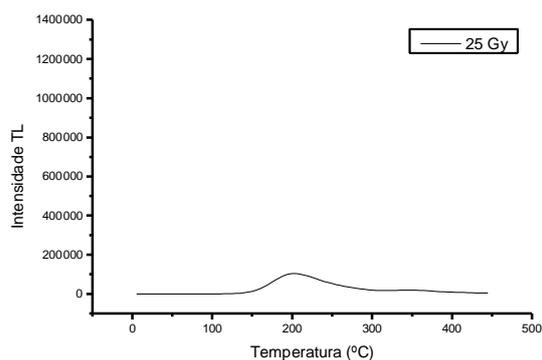


Figura 13 – Curva de emissão TL para amostras com tratamento térmico de 500°C e irradiação com dose de 25 Gy.

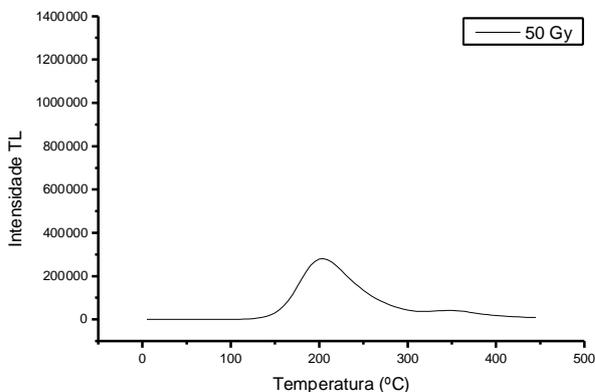


Figura 14 – Curva de emissão TL para amostras com tratamento térmico de 500°C e irradiação com dose de 50 Gy.

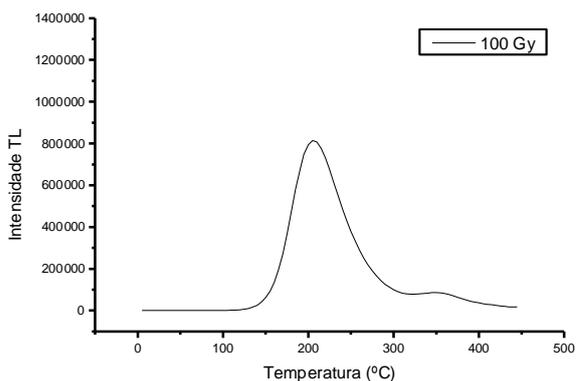


Figura 15 – Curva de emissão TL para amostras com tratamento térmico de 500°C e irradiação com dose de 100 Gy.

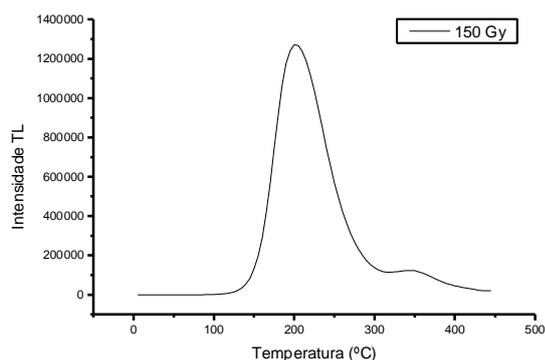


Figura 16 – Curva de emissão TL para amostras com tratamento térmico de 500°C e irradiação com dose de 150 Gy.

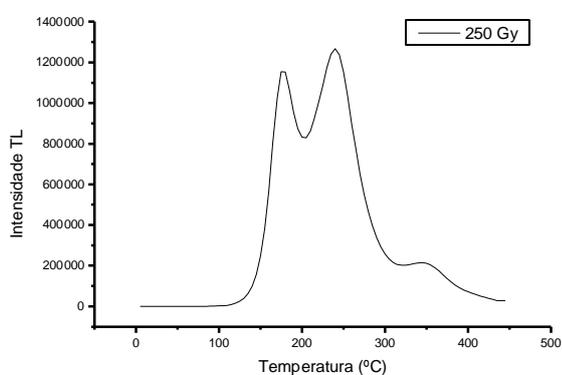


Figura 17 : Curva de emissão TL para amostras com tratamento térmico de 500°C e irradiação com dose de 250 Gy

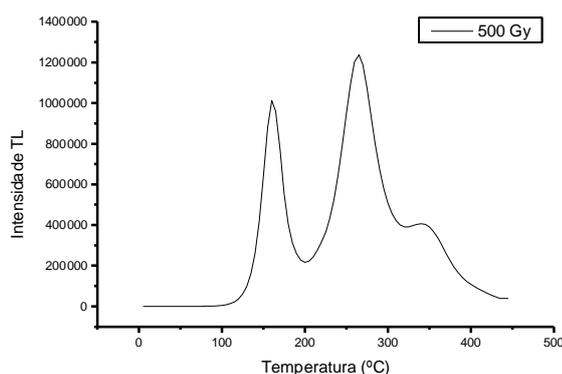


Figura 18: Curva de emissão TL para amostras com tratamento térmico de 500°C e irradiação com dose de 500 Gy.

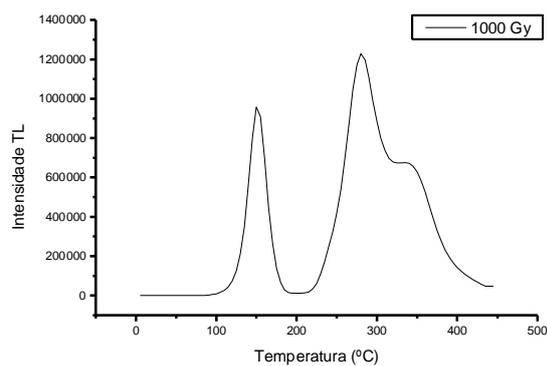


Figura 19: – Curva de emissão TL para amostras com tratamento térmico de 500°C e irradiação com dose de 1000 Gy.

Consta na literatura (Speit, Lehmann, 1982 e Kirsh *et al*, 1987) que a emissão no espectro da luz visível tem origem devido à recombinação do elétron com o centro Al-O<sup>-</sup>-Al. Este centro consiste de uma lacuna O<sup>-</sup>, que tem dois íons de Al adjacentes, sendo um Al estrutural e o outro uma impureza, localizado no sítio de um Si. As emissões TL associadas a este centro ocorre em vários feldspatos entre 400 a 475 nm. Mittani *et al*, 1999, concluiu que a cinética envolvida na emissão do pico de 310°C segue o seguinte processo: durante a irradiação, teríamos (Al-O<sup>-</sup>-Al) → (Al-O<sup>-</sup>-Al) + e<sup>-</sup> e Fe<sup>3+</sup> + e<sup>-</sup> → Fe<sup>2+</sup> e durante a medida da TL, Fe<sup>2+</sup> → Fe<sup>3+</sup> + e<sup>-</sup> e (Al-O<sup>-</sup>-Al) + e<sup>-</sup> → (Al-O<sup>-</sup>-Al) + h (TL).

#### Infravermelho próximo

As Figuras 20 a 27 mostram as curvas de emissão TL na região do infravermelho próximo (685 – 1150 nm).

A Figura 20 mostra a curva de emissão TL da amostra natural com um pico em 350°C. As amostras irradiadas forneceram um pico em 360°C aproximadamente, não sendo observado alterações em temperaturas baixas (Figuras 21 a 27).

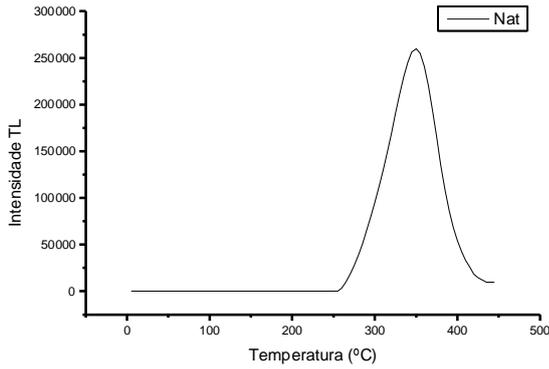


Figura 20: Curva de emissão da TL para amostras naturais.

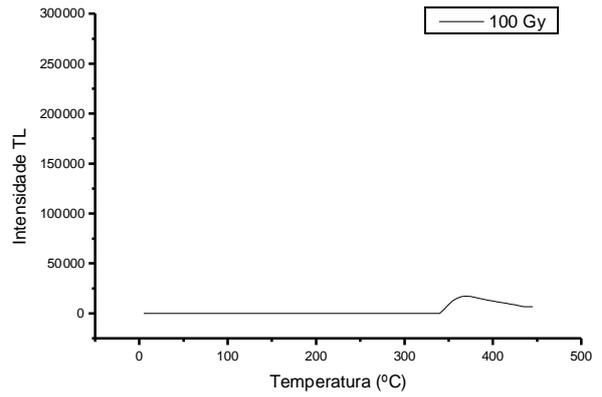


Figura 23: Curva de emissão TL para amostras com tratamento térmico de 500°C e irradiação com dose de 100 Gy.

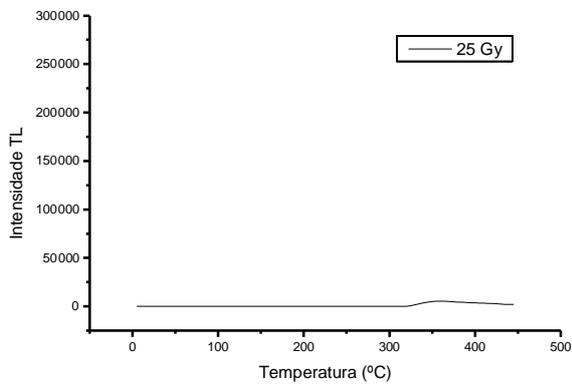


Figura 21: Curva de emissão TL para amostras com tratamento térmico de 500°C e irradiação com dose de 25 Gy.

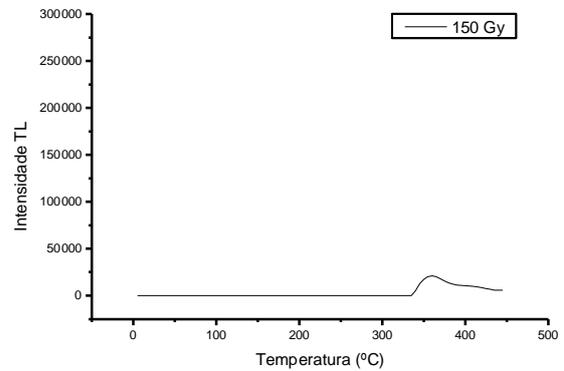


Figura 24 – Curva de emissão TL para amostras com tratamento térmico de 500°C e irradiação com dose de 150 Gy.

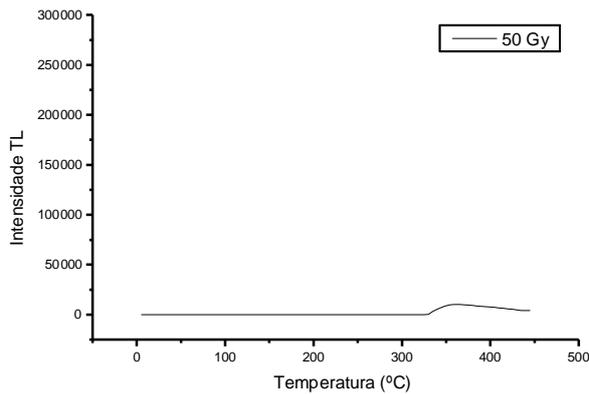


Figura 22: Curva de emissão TL para amostras com tratamento térmico de 500°C e irradiação com dose de 50 Gy.

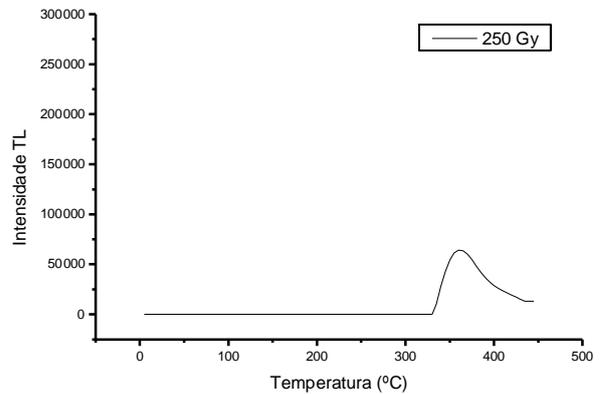


Figura 25 – Curva de emissão TL para amostras com tratamento térmico de 500°C e irradiação com dose de 250 Gy.

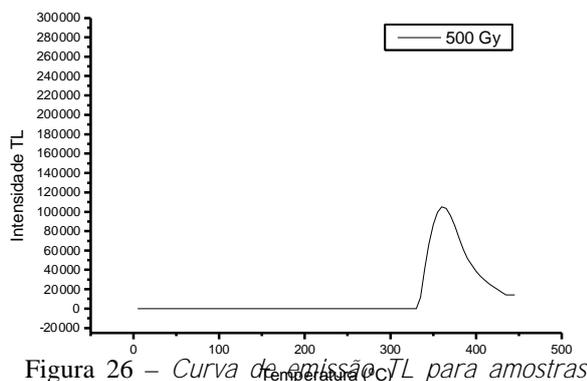


Figura 26 – Curva de emissão TL para amostras com tratamento térmico de 500°C e irradiação com dose de 500 Gy.

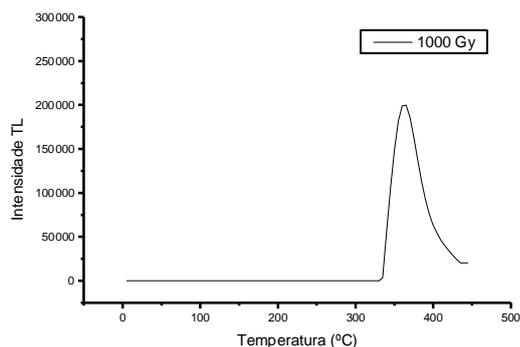


Figura 27: Curva de emissão TL para amostras com tratamento térmico de 500°C e irradiação com dose de 1000 Gy.

Talvez os responsáveis por esta emissão são o  $\text{Sm}^{3+}$  e o  $\text{Fe}^{3+}$ , pois o  $\text{Sm}^{3+}$  possui níveis de energia cujas transições, dos níveis  ${}^6\text{F}_{11/2}$  e  ${}^6\text{F}_{9/2}$  para o nível  ${}^6\text{H}_{5/2}$ , podem resultar na emissão de radiações infravermelhas (Brito, 1998). Segundo o trabalho de Kirsh *et al*, 1987, o íon de  $\text{Fe}^{3+}$  poderia absorver os fótons “azuis”, emitidos pela recombinação do elétron com o centro Al-O-Al, e emitir radiações infravermelhas. Outra hipótese seria a recombinação de uma lacuna com um  $\text{Fe}^{2+}$ .

## Conclusões

Segundo nossos resultados as emissões TL no ultra-violeta e no visível são decorrentes, principalmente, das impurezas terras-raras encontradas na amostra, conforme a dose de radiação vai aumentando mais centros de TL são criados, resultando no aparecimento de novos picos TL em temperaturas diferentes. Foi observado para o caso das emissões no infravermelho apenas um pico em temperatura alta, este espectro não foi modificado com o aumento da dose de radiação, houve apenas um aumento na intensidade do pico.

O provável responsável pela emissão no ultra-violeta é o  $\text{Ce}^{3+}$ , que pode emitir radiações nos comprimentos de onda 308 e 325nm, devido a transição dos elétrons do estado  $5d(e_g)$  para os níveis  ${}^2\text{F}_{5/2}$  e  ${}^2\text{F}_{7/2}$ , respectivamente.

Uma explicação plausível para a emissão no visível é a recombinação do elétron com o centro Al-O-Al.

As emissões TL associadas a este centro ocorre em vários feldspatos entre 400 a 475nm.

Os prováveis responsáveis pela emissão no infravermelho próximo são o  $\text{Sm}^{3+}$  e o  $\text{Fe}^{3+}$ . O  $\text{Sm}^{3+}$  possui níveis de energia cujas transições, dos níveis  ${}^6\text{F}_{11/2}$  e  ${}^6\text{F}_{9/2}$  para o nível  ${}^6\text{H}_{5/2}$ , podem resultar na emissão de radiações infravermelha. O íon de  $\text{Fe}^{3+}$  poderia absorver os fótons “azuis”, emitidos pela recombinação do elétron com o centro Al-O-Al, e emitir radiações infravermelhas. Outra forma de explicar essa emissão seria a recombinação de uma lacuna com um  $\text{Fe}^{2+}$ .

## Bibliografia

Klein, C., Hurlbut, C.S., Manual of Mineralogy. 20<sup>th</sup> Ed., J. Wiley & Sons inc.1985.

Deer, W. A., Howie, R. A., Zussman, J., An introduction to the rock forming minerals. 2<sup>nd</sup> Ed. Longman.1992.

Speit, B., Lehmann, G., Radiation Defects in Feldspar, Physics and Chemistry of Minerals, vol. 8, 77-82.1982

Kirsh, Y., Shoval, S., Townsend, P. D., Kinetics and Emission Spectra of Thermoluminescence in the Feldspars Albite and Microcline, Phys. Stat. Sol., vol. 101, 253-262,1987.

Mittani, J. C. R., Matsuoka, M., Watanabe, S., ESR and TL studies of feldspar, Radiation Effects & Defects in Solids, vol.149, 175-181,1999.