

**Características Químicas e Cristalino-
Estruturais de Ferritas Naturais do Tipo
Espinélio de Pedossistemas Magnéticos
Representativos, em Minas Gerais**

FERNANDO DIAS DA SILVA

UFMG.ICEX.DQ. 698^a

T. 295^a

FERNANDO DIAS DA SILVA

**Características Químicas e Cristalino-Estruturais de
Ferritas Naturais do Tipo Espinélio de Pedossistemas
Magnéticos Representativos, em Minas Gerais**

Tese apresentada ao Departamento de
Química do Instituto de Ciências Exatas da
Universidade Federal de Minas Gerais,
como requisito parcial para obtenção do
grau de Doutor em Ciências - Química.

Departamento de Química
Instituto de Ciências Exatas
Universidade Federal de Minas Gerais
Belo Horizonte
2008

S586c Silva, Fernando Dias
2008 Características Químicas e Cristalino-Estruturais de Ferritas Naturais do Tipo
T Espinélio de Pedossistemas Magnéticos Representativos, em Minas Gerais 2008.
Viii, 168p. : il.

Orientador: José Domingos Fabris
Co-orientador; Antonio Taranto Goulart

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de
Química.
Inclui bibliografia.

1. Físico-química – Teses 2. Ferritas naturais – Estruturas – Teses. 3.
Espectroscopia Mössbauer – Teses I. Fabris, José Domingos, Orientador II.
Goulart, Antonio Taranto, Co-orientador. III. Título.

CDU 043

Esta tese de doutorado foi realizada sob orientação do Professor José Domingos Fabris (UFMG) e co-orientação do Professor Antonio Taranto Goulart (UNIPAM).

*A Deus,
Aos meus pais e irmão.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por mais esta oportunidade concedida.

À Universidade Federal de Minas Gerais e ao Departamento de Química, pela oportunidade oferecida para a realização deste trabalho.

Ao meu orientador, Professor José Domingos Fabris por sua disponibilidade, cobranças e estímulos que tornaram possíveis a realização de mais este trabalho em parceria.

Ao Professor Antônio Taranto Goulart pelos numerosos conselhos, valiosas discussões e pela grande amizade, que novamente foram de enorme importância no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Professor Valdir Peres, agradeço a amizade, as oportunidades, o apoio e a confiança sempre depositadas.

Ao grande amigo, Márcio César, pelo apoio, incentivo e companheirismo em todos os momentos desta caminhada.

Ao Professor Paulo Couceiro, da Universidade Federal de Manaus, pela amizade, incentivo e pela cooperação.

À Fernanda, pelo seu carinho, amor e compreensão, que se tornaram imprescindíveis na reta final deste trabalho.

Aos meus tios, primos e amigos pela amizade, confiança e compreensão nas minhas ausências.

À Fundação Educacional de Patos de Minas e a Universidade do Estado Minas Gerais pela oportunidade e apoio oferecidos na realização deste curso.

À Professora Neusa Helena de Queiroz, diretora da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, pela compreensão nas minhas ausências e por ter sempre uma palavra de apoio e estímulo.

Aos professores, funcionários e alunos do Centro Universitário de Patos de Minas, que tiveram paciência e carinho para compartilhar comigo momentos críticos e que, em várias ocasiões preencheram a minha vida com alegrias, agradeço-lhes de forma muito sincera.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS) pela realização das medidas de difração de raios X e XANES.

Ao técnico Willian Tito Soares do Departamento de física da UFMG, pela obtenção de imagens micrográficas através de Microscopia eletrônica de Varredura e Microsonda.

Aos demais funcionários e professores do Departamento de Química da UFMG, que embora não estejam aqui listados, merecem o meu mais profundo respeito e apreciação.

Enfim, a todos aqueles que participaram de forma direta ou indireta, no desenvolvimento deste trabalho.

OUSAR LUTAR...OUSAR VENCER...

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Óxidos de Ferro Magnéticos	2
1.1.1	Magnetita	3
1.1.2	Maghemita	7
1.1.3	Hematita	9
1.2	Formação e Transformação de Óxidos de Ferro Naturais	11
1.3	A Importância do Estudo dos Óxidos de Ferro dos Solos	13
2	MATERIAL E MÉTODOS	15
2.1	Trabalho de Campo	15
2.1.1	Localização, Coleta e Dados das Amostras	15
2.3	Descrição Geológica	16
2.2.1	Esteatito	16
2.2.2	Itabirito	16
2.2.3	Tufito	17
2.3	Trabalho de Laboratório	17
2.3.1	Métodos de Separação	18
2.3.2	Tratamentos Químicos Seletivos	19
2.3.3	Análise Química	20
2.3.4	Medidas de Magnetização	21
2.3.5	Difratometria de Raios X (método do pó)	21
2.3.6	Espectroscopia Mössbauer	22
2.3.7	Microscopia Eletrônica de Varredura	22
2.3.8	Refinamento Rietveld	23
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	25
3.1	MINERAIS MAGNÉTICOS DE ITABIRITO E DE SOLOS DERIVADOS	25
3.1.1	Composição Química	25
3.1.2	Medidas de Magnetização	25
3.1.3	Difratometria de Raios X	26
3.1.4	Espectroscopia Mössbauer	32
3.1.5	Refinamento Rietveld	46
3.1.6	CONCLUSÕES	51
3.2	MINERAIS MAGNÉTICOS DE TUFITO E DE SOLOS DERIVADOS	52
3.2.1	Composição Química	52
3.2.2	Medidas de Magnetização	52
3.2.3	Difratometria de Raios X	53
3.2.4	Espectroscopia Mössbauer	57
3.2.5	Refinamento Rietveld	75
3.2.6	Conclusões	79
3.3	MINERAIS MAGNÉTICOS DE ESTEATITO E DE SOLOS DERIVADOS	80
3.3.1	Composição Química	80
3.3.2	Medidas de Magnetização	80
3.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	81
3.3.4	Difratometria de Raios X	82
3.3.5	Espectroscopia Mössbauer	96

3.3.6	Refinamento Estrutural Rietveld.....	113
3.3.7	XANES.....	133
3.3.8	CONCLUSÕES	135
4	BIBLIOGRAFIA	137
5	DESCRIÇÃO DE ALGUMAS TÉCNICAS UTILIZADAS NESTE TRABALHO	146
5.1	Difratometria de raios X.....	146
5.2	Laboratório Nacional de Luz Síncroton (A linha XPD)	149
5.3	Refinamento Rietveld	155
5.4	Espectroscopia Mössbauer	161
5.5	Espectroscopia de Absorção de Raios X(XAS)	168

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - A - estrutura cristalográfica da magnetita. Os átomos de ferro em simetrias de coordenação tetraédrica (T) e octaédrica (M), com o oxigênio, na estrutura ferrimagnética (adaptada de Fabris & Coey, 2002); B - representação estrutural da hematita e C - Representação estrutural da magnesioferrita, a partir dos parâmetros de rede obtidos de refinamento Rietveld, de uma amostra extraída de um tufito da região do Alto Paranaíba, MG (adaptada de Silva et al., 2005a, 2005b).	2
Figura 2 - Simulação de um espectro Mössbauer à temperatura do ambiente de uma magnetita estequiométrica mostrando os dois sextetos. Parâmetros Mössbauer de Murad and Johnston, 1987. As linhas de ressonâncias relativas aos sítios A (sítio de coordenação tetraédrica) e B (sítio de coordenação octaédrica) são indicadas.....	5
Figura 3 - Simulação de um espectro Mössbauer à temperatura de 4 K de uma maghemita estequiométrica mostrando os dois sextetos com parâmetros Mössbauer (segundo Fabris e Coey, 2002). As linhas de ressonâncias relativas aos sítios A (sítio de coordenação octaédrica) e B (sítio de coordenação tetraédrica) são indicadas.....	9
Figura 4 - Mecanismos de transformação mineralógica envolvendo óxidos de ferro, em diversos litossistemas brasileiros (adaptada de Fabris et al., 1997).	12
Figura 5 – Esquema de preparação das amostras coletadas para a análise.....	18
Figura 6 – Reação de complexação de Fe^{2+} com citrato. O Fe^{2+} pode ser oxidado na presença de O_2 e reduzido, quando exposto à luz (Cornel e Schwertmann, 1996).	20
Figura 7 - Difratoograma de raios X da fração magnética da rocha do itabirito, em destaque a decomposição da reflexão relativa ao plano (311) da magnetita e (104) da hematita.....	28
Figura 8 - Difratoograma de raios X da fração magnética do solo derivado de itabirito, em destaque a decomposição da reflexão relativa ao plano (311) da magnetita, (311) da maghemita e (104) da hematita.....	29
Figura 9 - Difratoogramas de raios X da fração magnética da rocha do itabirito obtidos a 60K, 100K e 150K.....	30
Figura 10 - Difratoogramas de raios X da fração magnética do solo derivado do itabirito obtidos a 60K, 100K e 150K.....	31
Figura 11 - Espectros Mössbauer das frações magnéticas da rocha e do solo derivado de itabirito, tratados com DCB a 298 K.	34
Figura 12 - Espectros Mössbauer da fração magnética da rocha e do solo derivado de itabirito, tratados com DCB, a 110 K.	38
Figura 13 - Curvas de probabilidade de campo hiperfino para o concentrado magnético do solo, obtido a 110 K (Figura 12).	39
Figura 14 - Espectros Mössbauer da fração magnética da rocha e do solo derivado de itabirito, sem tratamento químico, a 298 K.....	41
Figura 15 - Espectros Mössbauer da fração magnética da rocha e do solo derivado de itabirito, sem tratamento químico, a 110 K.....	43
Figura 16 - Distribuição de probabilidade de campo hiperfino (B_{hf}) para o concentrado magnético do solo derivado de itabirito, sem tratamento químico, obtido a 110K(Figura 15).	44
Figura 17 - Difratoograma de raios X (método do pó) da amostra de rocha (concentrado magnético), obtida por refinamento estrutural Rietveld, a partir do difratograma da Figura 7.	47
Figura 18 - Difratoograma de raios X (método do pó) da amostra de solo (concentrado magnético), obtida por refinamento estrutural Rietveld, a partir do difratograma da Figura 8.	48
Figura 19 - Difratoograma de raios X da fração magnética do tufito, em destaque a decomposição da reflexão correspondente ao plano (311) das fases maghemita(Mh) e magnesioferrita(Mf).....	55

Figura 20 - Difratoograma de raios X da fração magnética do solo derivado do tufito, em destaque a decomposição da reflexão relativa ao plano (311) das fases maghemita(Mh) e magnesioferrita(Mf).....	56
Figura 21 - Espectros Mössbauer da fração magnética do tufito(rocha) e do seu solo derivado, tratados com DCB a 298 K. Os parâmetros hiperfinos correspondentes são apresentados na Tabela 13.....	59
Figura 22 - Distribuição de probabilidade de campo hiperfino (Figura 21) para o concentrado magnético do solo derivado do tufito, obtido a 298K.	60
Figura 23 - Espectros Mössbauer da fração magnética do tufito(rocha) e do seu solo derivado, tratados com DCB a 110 K. Os parâmetros hiperfinos correspondentes são apresentados na Tabela 13.....	65
Figura 24 - Espectros Mössbauer da fração magnética do tufito(rocha) e do seu solo derivado, sem tratamento químico, a 298 K.....	69
Figura 25 - Distribuição de probabilidade de campo hiperfino do concentrado magnético do tufito, sem tratamento químico, obtido a 298K (Figura 24).....	70
Figura 26 - Curvas de probabilidade da distribuição de campo hiperfino do concentrado magnético do solo, sem tratamento químico, obtido a 298K (Figura 24)	71
Figura 27 - Espectros Mössbauer da fração magnética do tufito (rocha) e do seu solo derivado, sem tratamento químico, obtido a 110 K.	73
Figura 28 - Figura de difratometria de raios X (método do pó) da amostra de solo derivado de tufito (concentrado magnético), obtida por refinamento Estrutural Rietveld, a partir do difratograma da Figura 21.....	77
Figura 29 - Imagem por microscópio eletrônico de varredura de grãos da fração magnética da rocha.	82
Figura 30 - Difratoograma de raios X da amostra FMR _{DCB} . Em destaque a decomposição da reflexão relativa ao plano (311) da magnetita.	84
Figura 31 - Decomposição da reflexão relativa ao plano (311) da magnetita	85
Figura 32 - Difratoograma de raios X da amostra FMS _{DCB} . Em destaque, a decomposição da reflexão relativa ao plano (440) da magnetita e (214) da hematita.....	86
Figura 33 - Difratoogramas de raios X da amostra FMR _{DCB} obtidos a 15, 50, 100, 150 e 298K.	89
Figura 34 - Reflexões obtidas a partir dos difratogramas de raios X de fonte síncrotron, para a amostra FMR _{DCB} , a 298 K e a 15K.	90
Figura 35 - Reflexão relativa ao plano (400), dos difratogramas de raios X de fonte síncrotron, para a amostra FMR _{DCB} , abaixo e acima da temperatura de Verwey	91
Figura 36 - Ajuste da reflexão relativa ao plano (400), do difratograma de raios X de fonte síncrotron, para a amostra FMR _{DCB} a 15 K.....	92
Figura 37 - Difratoogramas de raios X de fonte síncrotron, para a amostra FMS _{DCB} obtidos a 60, 100,150 e 298 K.	94
Figura 38 - Reflexão relativa ao plano (311) da magnetita e (110) da hematita, dos difratogramas de raios X de fonte síncrotron, para a amostra FMS _{DCB} , a temperaturas abaixo e acima da temperatura de Verwey.....	95
Figura 39 - Distribuição de probabilidade de campo hiperfino do sitio octaédrico da magnetita, para a amostra FMR _{DCB} (sítio B), obtido a 298 K.	98
Figura 40 - Espectro Mössbauer da amostra FMR _{DCB} , obtidos com a amostra a 298 K.....	99
Figura 41 - Espectro Mössbauer da amostra FMS _{DCB} , obtido a 298 K.....	102
Figura 42 - Espectros Mössbauer das amostras FMR _{DCB} e FMS _{DCB} obtidos a 110 K.....	105
Figura 43 - Espectros Mössbauer das amostras FMR _{ST} e FMS _{ST} , obtidos a 298 K.....	108

Figura 44 - Distribuição de probabilidade de campo hiperfino do sitio octaédrico da magnetita, para a amostra FMR _{ST} (sítio B), obtido a 298 K.....	109
Figura 45 - Espectros Mössbauer das amostras FMR _{ST} e FMS _{ST} , obtidos a 110 K.....	111
Figura 46 - Refinamento Estrutural Rietveld dos dados obtidos para a amostra FMR _{DCB} a 298K. 115	
Figura 47 - Refinamento Estrutural Rietveld dos dados obtidos para a amostra FMR _{DCB} a 150K. 116	
Figura 48 - Representação estrutural da magnetita não estequiométrica (<i>Mtn</i>) a 298K, a partir dos parâmetros de rede obtidos do ajuste Rietveld, utilizando o programa de computador Atoms.	119
Figura 49 - Refinamento Estrutural Rietveld dos dados obtidos para a amostra FMR _{DCB} a 15K.	122
Figura 50 - Refinamento Estrutural Rietveld dos dados obtidos para a amostra FMR _{DCB} a 50K. ...	127
Figura 51 - Refinamento Estrutural Rietveld dos dados obtidos para a amostra FMR _{DCB} a 100K. 128	
Figura 52 - Refinamento Estrutural Rietveld dos dados obtidos para a amostra FMS _{DCB} a 298K.. 131	
Figura 53 - Região de Xanes da amostra sintética de magnetita (Fe ₃ O ₄).....	133
Figura 54 - Região de Xanes da amostra FMR _{DCB}	134
Figura 55 - Esquema óptico da linha XPD	150
Figura 56 - (a) Layout da linha XPD. (b) Vista 3D da linha XPD (adaptado de Ferreira et al., 2006)	152
Figura 57 - a) Monocromador aberto (parte interna) b) Monocromador fechado.	153
Figura 58 - Representação esquemática de um dispositivo com dois cristais perfeitos. O segundo cristal é curvado com raio R_s e foca o feixe sagital. A curvatura indesejada RA é induzida por este dobramento.....	154
Figura 59 - Representação esquemática de um cristal cortado paralelamente e dobrado utilizando cilindros.....	154
Figura 60 - Monocristal triangular com slots curvado poligonalmente para aproximar a curvatura sagital sem a componente indesejada (RA).	154
Figura 61 - Fotos dos cristais de Si (111) (a) resfriado e (b)sagital.	155
Figura 62 - Efeito Mössbauer: (a) absorção e (b) emissão de um fóton γ	161
Figura 63 - Esquema de decaimento para o ⁵⁷ Co.....	163
Figura 64 - Interações hiperfinas no ⁵⁷ Fe.	167
Figura 65 - Espectro de transmissão de uma folha de Fe, em uma varredura de energia próxima a borda K (Flores et al, 2000).	169

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características das amostras de solos e rochas usadas neste estudo.....	15
Tabela 2 - Composição química total da fração magnética da rocha e do solo derivado de itabirito.	25
Tabela 3 - Medidas de magnetização	26
Tabela 4 - Parâmetros Mössbauer referentes às medidas a 298K da fração magnética da rocha e do solo derivado de itabirito tratados com DCB.....	35
Tabela 5 - Parâmetros Mössbauer referentes às medidas a 110K da fração magnética da rocha e do solo derivado do itabirito, tratados com DCB.....	40
Tabela 6 - Parâmetros Mössbauer referentes às medidas a 298K da fração magnética da rocha e do solo derivado de itabirito, sem tratamento químico.	42
Tabela 7 - Parâmetros Mössbauer referentes às medidas a 110K da fração magnética da rocha e solo derivado de itabirito, sem tratamento químico.....	45
Tabela 8 - Dados obtidos do refinamento Rietveld para o concentrado magnético da rocha e do solo derivado de itabirito.....	49
Tabela 9 - Coordenadas estruturais (x, y, z) e ocupação relativa (OR), obtido para os modelos estruturais dos minerais presentes no concentrado magnético da rocha.....	49
Tabela 10 - Coordenadas estruturais (X, Y, Z) e ocupação relativa (OR), obtidos para os modelos estruturais dos minerais presentes no concentrado magnético do solo.	50
Tabela 11 - Composição química total da fração magnética do tufito e do solo derivado.....	52
Tabela 12 - Medidas de magnetização	53
Tabela 13 - Parâmetros Mössbauer referentes às medidas a 298K da fração magnética do tufito e do seu solo derivado tratados com DCB.	61
Tabela 14 - Parâmetros Mössbauer referentes às medidas a 110K da fração magnética do tufito e do seu solo derivado tratados com DCB.	66
Tabela 15 - Parâmetros Mössbauer referentes às medidas a 298K da fração magnética do tufito e do seu solo derivado sem tratamento químico.	72
Tabela 16 - Parâmetros Mössbauer referentes às medidas a 110K da fração magnética do tufito e do seu solo derivado sem tratamento químico.	74
Tabela 17 - Dados obtidos do refinamento Rietveld para o concentrado magnético do solo derivado de tufito.....	78
Tabela 18 - Coordenadas estruturais (x, y, z) e ocupação relativa (OR), obtido para os modelos estruturais dos minerais presentes no concentrado magnético do solo derivado de tufito.	78
Tabela 19 - Composição química total das amostras FMR _{DCB} e FMS _{DCB}	80
Tabela 20 - Valores de magnetização de saturação, para as amostras de rocha (FMR) e de solo (FMS), não-tratadas (ST) e tratadas (DCB) com DCB.....	81
Tabela 21 - Parâmetros Mössbauer referentes às medidas a 298 K para a amostra FMR _{DCB}	100
Tabela 22 - Parâmetros Mössbauer referentes às medidas a 298K da amostra FMS _{DCB}	103
Tabela 23 - Parâmetros Mössbauer referentes às medidas a 110K das amostras FMR _{DCB} e FMS _{DCB}	106
Tabela 24 - Parâmetros Mössbauer referentes às medidas a 298K das amostras FMR _{ST} e FMS _{ST}	110
Tabela 25 - Parâmetros Mössbauer das amostras FMR _{ST} e FMS _{ST} obtidos a 110K.	112
Tabela 26 - Dados obtidos a partir do refinamento estrutural Rietveld dos difratogramas das amostras FMR _{DCB}	117
Tabela 27 - Coordenadas estruturais (X, Y, Z) e ocupação relativa (OR), obtidos para os modelos estruturais da magnetita monoclinica presente na amostra FMR _{DCB}	118

Tabela 28 - Dados obtidos a partir do refinamento estrutural Rietveld dos difratogramas para a amostra FMR _{DCB}	123
Tabela 29 - Coordenadas estruturais (X, Y, Z) e ocupação relativa (OR), obtidos para os modelos estruturais da magnetita monoclinica presente na amostra FMR _{DCB}	124
Tabela 30 - Coordenadas estruturais (X, Y, Z) e ocupação relativa (OR), obtidos para os modelos estruturais da magnetita monoclinica presente na amostra FMR _{DCB}	125
Tabela 31 - Coordenadas estruturais (X, Y, Z) e ocupação relativa (OR), obtidos para os modelos estruturais da magnetita monoclinica presente na amostra FMR _{DCB}	126
Tabela 32 - Dados obtidos a partir do refinamento estrutural Rietveld dos difratogramas para a amostra FMS _{DCB}	130
Tabela 33 - Coordenadas estruturais (X, Y, Z) e ocupação relativa (OR), obtidos para os modelos estruturais da magnetita e da hematita presentes na amostra FMS _{DCB}	132

LISTA DE ABREVIATURAS

- σ – Magnetização de saturação
 δ – Deslocamento isomérico
 ε – Deslocamento quadrupolar
 Δ – desdobramento quadrupolar
 B_{hf} – Campo Hiperfino
{ } – sítios de coordenação Fe-O em simetria octaédrica
[] – sítios de coordenação Fe-O em simetria tetraédrica
AAS – Espectroscopia de Absorção Atômica
DRX – Difractometria de Raios X
EM – Espectroscopia Mössbauer
Hm – Hematita
Mf – Magnesioferrita
Mh – Maghemita
Mg – Magnetita
TFSA – Terra Fina Seca ao Ar
TM – Transição de Morin
Tv – Transição de Verwey
Tc – Temperatura de Curie
DCB – Ditionito-citrato-bicarbonato
FMR_{DCB} – fração magnética da rocha, tratada com DCB
FMS_{DCB} – fração magnética do solo, tratada com DCB
FMR_{ST} – fração magnética da rocha, sem tratamento químico
FMS_{ST} – fração magnética do solo, sem tratamento químico
AR – área relativa
 Γ - largura à meia altura da linha (lorentziana) experimental de ressonância

RESUMO

O presente trabalho foi dedicado à caracterização de óxidos de ferro, principalmente os iso-estruturais ao espinélio, e ao estabelecimento de etapas principais dos mecanismos químicos e cristalográficos envolvidos nas transformações pedogenéticas da magnetita (estequiometria ideal, Fe_3O_4) e da magnesioferrita (Fe_2MgO_4), em três pedossistemas. Frações magnéticas de rocha e de solo, de litologias de esteatito (pedra-sabão), tufito e itabirito foram magneticamente separadas com um ímã de mão. A composição química das frações magnéticas, após tratamento com uma mistura ditionito-citrato-bicarbonato (DCB), foi determinada por análise química convencional, por via úmida. As estruturas cristalográficas foram determinadas, a partir de dados da difratometria de raios X (DRX) de fonte síncrotron, da linha XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, SP, Brasil), da espectroscopia Mössbauer e espectroscopia de absorção de raios X (XANES - LNLS, Campinas, SP, Brasil).

A análise cristaloquímica da fração magnética da rocha itabirito mostra a existência de duas fases mineralógicas: magnetita e hematita. Do concentrado magnético do solo, além das fases encontradas na rocha, observou-se ainda a presença de maghemita. Observa-se significativa diminuição no teor da magnetita do solo, em relação à da rocha. Isto sugere que parte da magnetita presente na rocha foi oxidada a maghemita, que seria a fase intermediária na série de transformação de magnetita para hematita para este tipo de litologia.

Da fração magnética do tufito, as estruturas cristalográficas, deduzidas a partir do refinamento Rietveld dos dados DRX, foram: magnesioferrita (dimensão de rede cúbica, $a = 0,837563(2)$ nm; um valor característico a para magnesioferrita pura é $a = 0,83873(6)$ nm), e maghemita, $a = 0,83578(3)$ nm. A partir dos parâmetros de rede obtidos, propõe-se um modelo geral de transformação pedogenética dos óxidos de ferro, em que a magnesioferrita tende a uma maghemita com alto teor de substituição do ferro por magnésio, nesses pedossistemas derivados de tufito, conforme o caminho proposto, neste trabalho: $\text{MgFe}_2\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{Mg}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Da fração magnética da rocha do esteatito, foi identificada uma magnetita com duas populações de sítios de coordenação octaédrica, diferenciadas por relativamente pequenas alterações dos parâmetros hiperfinos, encontrados para a amostra a 298 K, em relação ao padrão reportadamente ideal. O refinamento estrutural Rietveld, a partir dos dados de difratometria de raios X (pó) de fonte síncrotron, indica também a ocorrência de duas fases cristalográficas cúbicas. Abaixo da temperatura de Verwey, $T_V \approx 120$ K, o refinamento estrutural permitiu separar três estruturas cristalográficas: duas cúbicas, com dimensões

próximas, mas, ainda assim, significativamente diferentes, e uma monoclinica. Este é o primeiro registro deste tipo de comportamento em amostras naturais, envolvendo a transição de Verwey. Análises correspondentes dos dados DRX coletados a $T < T_V$, sistematicamente, a 15 K, 50 K e 100 K, permitiram identificar e caracterizar, mais detalhadamente, as estruturas monoclinica (grupo espacial, $P2/c$) e cúbica ($\overline{Fd3m}$). Da fração magnética do material do solo derivado desse esteatito, foram identificadas magnetita e hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$). Mesmo à temperatura suficientemente baixa, $T = 15$ K, não foi observada qualquer transição cristalográfica da magnetita separada do material de solo.

ABSTRACT

The present work was dedicated to the characterization of iron oxides, mainly those iso-structural to the spinel, and to the understanding of the main steps of the chemical and crystallographic mechanisms related to the pedogenetic transformations of magnetite (Fe_3O_4) and magnesioferrite (Fe_2MgO_4), in three selected pedosystems. Magnetic fractions of rock and soil, from lithologies of steatite (soapstone), tuffite and itabirite were magnetically separated with a hand magnet. The chemical composition of the magnetic fractions, after treatment with a citrate-bicarbonate-dithionite (CBD) mixture, were determined by conventional chemical analysis. The crystalline structures were established through analysis of powder X-ray diffracton (XRD) data from the synchrotron source (XPD line of the Brazilian Synchrotron Light Laboratory - Campinas, SP, Brazil), Mössbauer spectroscopy and X-ray absorption at near-edge structure (XANES).

The crystal-structural analysis of the magnetic fraction of the itabirite rock revealed the occurrence of two mineralogical phases: magnetite and hematite. In the soil magnetic concentrate, besides the phases found in the rock, maghemite was also observed. A significant reduction of the amount of magnetite from the soil, relatively to rock material, was observed. This result suggests that part of the rock magnetite was oxidized to the maghemite.

The lattice dimension of the cubic cell of the spinel-ferrites from the tuffite magnetic fraction, as deduced from the Rietveld refinement of the X-ray diffraction data, were: for magnesioferrite $a = 0.837563(2)$ nm; for maghemite $a = 0.835758$ nm. An overall model for the pedogenetic transformation of iron oxides could then be proposed. In pedosystems derived from tuffite, magnesioferrite is transformed to Mg-substituted maghemite: $\text{MgFe}_2\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{Mg}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$.

From 298 K-Mössbauer data for the magnetic fraction of the steatite rock, a magnetite with two populations of iron-sites, separated by slight differences of their hyperfine parameters, with octahedral coordination was identified. The Rietveld structural refinement of the powder XRPD data is consistent with two cubic phases. Below the Verwey temperature, $T_V \approx 120$ K, it can be identified, through the structural refinement, three crystallographic structures: two cubic, with different cell dimensions, and a monoclinic phase. This is the first report of this type of behavior in natural samples, involving the Verwey transition. Corresponding analyses of collected data DRX at $T < T_V$, at 15 K, 50 K and 100 K led to a better characterization of these monoclinic (space group, $P2/c$) and cubic ($F\bar{d}3m$) structures. From magnetic fraction of the soil-material derived from this steatite, magnetite and hematite

($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) were identified. Differently from the rock, the low temperature, $T = 15 \text{ K}$, data analysis for the soil-magnetite does not indicate any crystallographic transition.

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

O Ferro é um dos elementos mais abundantes, ocupando o quarto lugar (% p/p) em ocorrência na crosta terrestre, na forma de óxidos, hidróxidos e sulfetos, além de estar presente também em silicatos. É comum a ocorrência do ferro na estrutura de minerais primários silicatos, mas, sua distribuição nesses minerais não é uniforme. Dependendo do seu número de oxidação (+2 ou +3) na estrutura desses minerais, pode apresentar número de coordenação quatro ou seis, correspondendo, respectivamente, aos sítios tetraédricos e octaédricos. Durante o processo de intemperismo, ocorrem transformações nas rochas devidas às variações das condições ambientais, que conduzem a alterações nas estruturas dos seus minerais primários, e, por conseguinte, à formação de outros minerais estáveis. Se as condições intempéricas forem oxidantes, há formação de óxidos e hidróxidos de ferro (III), que são extremamente insolúveis (para $\text{pH} > 3$) e que se encontram normalmente precipitados no solo (Cornell e Schwertmann, 1996).

Os óxidos de ferro naturais são encontrados tanto na forma cristalina quanto amorfa, estando geralmente dispersos através da massa dos solos na forma de partículas finamente divididas, com grande superfície específica, sendo às vezes encontrados como revestimento de superfície de outros minerais (Schwertmann e Cornell, 1991).

Os solos tropicais são sujeitos a intemperismo relativamente intenso e tendem a concentrar residualmente óxidos de ferro e de alumínio. São conhecidos diversos tipos de óxidos de ferro (termo que aqui inclui óxidos, oxidróxidos e hidróxidos) (Cornell & Schwertman, 1996): p. ex., goethita (fórmula ideal, αFeOOH), lepidocrocita (γFeOOH), akaganeíta (βFeOOH), hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$), a maghemita ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$), a magnetita (Fe_3O_4) e a wustita (FeO), que não é encontrada naturalmente (Bigham, 1978).

A ferridrita (δFeOOH) é um outro óxido de ferro natural. Todavia, sua estrutura é pobremente cristalina e não tão bem determinada quanto à dos outros óxidos mencionados acima (Schwertmann *et al.*; 1982). Todos esses óxidos de ferros têm muitas características em comum como, por exemplo, composição elementar, ocorrência e, em alguns casos, origem. Entretanto, diferenças em sua mineralogia, estrutura cristalográfica, propriedades magnéticas e capacidade de adsorção de íons são bastante acentuadas.

Os óxidos de ferro respondem efetivamente pela magnetização (σ) do solo, especialmente os ferrimagneticamente ordenados, como magnetita (Figura 1A) (magnetização de saturação do óxido natural, $90 < \sigma < 100 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$), maghemita (nos solos, $20 < \sigma < 60 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$) (Coey, 1988; Coey et al., 1992) e a magnesioferrita (Figura 1C)

(fórmula ideal Fe_2MgO_4 , $\sigma = 21 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$), mineral recentemente identificado na rocha de origem e em solos desenvolvidos de tufitos (Silva et al., 2005a, 2005b). A hematita (Figura 1B) ($0,2 < \sigma < 0,5 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$) contribui relativamente pouco para a magnetização, diante da magnetita e da maghemita, enquanto a goethita, a ilmenita (FeTiO_3) e os silicatos com ferro estrutural não são magneticamente ordenados à temperatura do ambiente (Coey, 1988; Coey et al., 1992).

Os óxidos de ferro têm influência variável sobre as propriedades químicas, físicas e físico-químicas dos solos em que estão presentes. São substratos de adsorção para ânions como fosfatos e molibdatos, bem como de elementos traços como Cu, Co, Zn, Cr, Ni, Pb e Tc, em suas estruturas (Sidhu *et al.*, 1977; Curi e Franzmeier, 1987). Alguns desses elementos são essenciais para o crescimento das plantas (Resende *et al.*, 1986; Ferreira *et al.*, 1995).

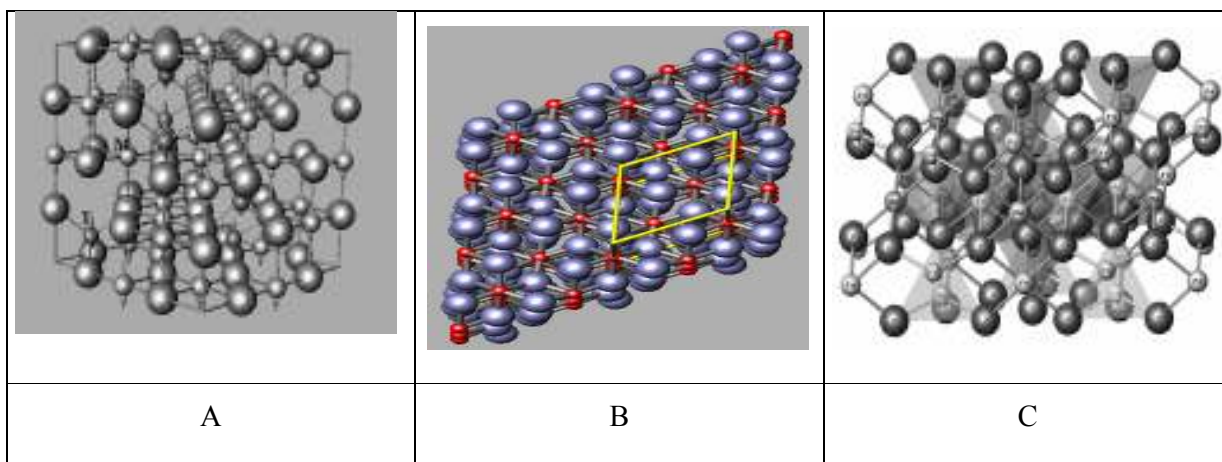


Figura 1 - A - estrutura cristalográfica da magnetita. Os átomos de ferro em simetrias de coordenação tetraédrica (T) e octaédrica (M), com o oxigênio, na estrutura ferrimagnética (adaptada de Fabris & Coey, 2002); B - representação estrutural da hematita e C - Representação estrutural da magnesioferrita, a partir dos parâmetros de rede obtidos de refinamento Rietveld, de uma amostra extraída de um tufito da região do Alto Paranaíba, MG (adaptada de Silva et al., 2005a, 2005b).

1.1 Óxidos de Ferro Magnéticos

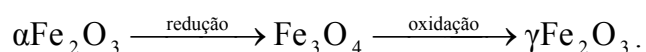
Já na remota antigüidade, sabia-se que nas proximidades de uma localidade situada na Ásia Menor denominada Magnésia, ocorriam rochas escuras que exibiam certas propriedades notáveis de atraírem fragmentos de ferro com forças cuja intensidade podia superar enormemente as forças de atração gravitacional (ou de exercer repulsão) (Ben-Dov, 1996). O

mineral que nessas rochas é responsável pelas citadas propriedades é a magnetita (Ferreira et al., 1995).

As primeiras descrições de propriedades magnéticas dos óxidos de ferro foram baseadas em minerais preparados sinteticamente e em maghemita de ocorrência natural (Cornell e Schwertmann, 1996).

Na busca da descoberta dos processos de formação dos óxidos de ferro nos solos, foram realizados alguns estudos que se basearam principalmente em análises químicas, cor e medidas de magnetização. Estes estudos levaram a estabelecer que a lepidocrocita (γFeOOH) natural é desidratada a maghemita, enquanto goethita forma hematita (Cornell e Schwertmann, 1996).

Le Borgne (1963) estudou diferentes frações do solo, mostrando que a fração argila tem a maior magnetização. Esta é explicada pela formação de $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$, através de um processo de oxi-redução do tipo:



A decomposição da matéria orgânica cria um ambiente redutor e a maioria do ferro no solo passa ao estado ferroso. Devido às alterações climáticas e mesmo topográficas há bastante oscilação entre as fases de redução e oxidação que correspondem a períodos úmidos e secos podendo assim levar a formação de substâncias do tipo $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Le Borgne, 1963).

A medida da magnetização em trabalhos de campo não é trivial. Coey *et al.* (1992) desenvolveram um pequeno magnetômetro portátil, que permite obter dados de magnetização de saturação, em unidades consistentes com o Sistema Internacional (SI), sob campo magnético aplicado de 0,3 T. Segundo Fabris e Coey (2002), a presença dos minerais magnetita e maghemita pode ser detectada pelo magnetômetro em quantidade $\geq 0,1 \text{ dag kg}^{-1}$, mas em níveis muito mais baixos, somente em medidas no laboratório, através do emprego de técnicas como espectroscopia Mössbauer.

1.1.1 Magnetita

A magnetita, Fe_3O_4 , tem sido largamente estudada, por vários métodos químicos e físicos de análise, devido à suas propriedades magnéticas, ópticas e dielétricas. A magnetita é ainda um mineral de ocorrência comum em rochas máficas e acredita-se que ela, juntamente com seu produto de intemperismo, a maghemita, possuam correlação com a fertilidade natural de solos tropicais desenvolvidos a partir desse tipo de rocha (Sidhu *et al.*, 1977; Curi e

Franzmeier, 1987). Diante de sua grande importância, o preciso conhecimento da sua estrutura cristalina se faz necessário. Contudo, há uma carência de dados cristalográficos conclusivos o que vem dificultando a interpretação do comportamento físico-químico dessas espécies mineralógicas, no sentido geo-pedológico.

A estrutura da magnetita foi determinada por Bragg (1915), constituindo-se assim numa das primeiras estruturas minerais na qual a difração de raios X foi aplicada. A magnetita é um mineral de cor e traço negro, dureza entre 5,5 e 6 (escala de Mohs) e densidade entre 5,1 e 5,2 g/cm³. Não possui clivagem e fratura-se de forma sub-cochoidal. Possui brilho metálico, diafanidade opaco e nenhuma luminescência. O hábito mais comum é o octaédrico (Cornell e Schwertmann, 1996). As suas propriedades magnéticas podem ser determinadas usando-se espectroscopia Mössbauer, difração de nêutrons e magnetometria. Os parâmetros característicos são os momentos magnéticos, a permeabilidade, a magnetização de saturação e os campos hiperfinos magnéticos (Coey, 1998).

A magnetita é um mineral primário, isto é, participa como constituinte de assembléias mineralógicas de diferentes tipos de rochas, sendo, porém, mais abundante nas máficas, onde tem origem autigênica (Taylor *et al.*, 1974). Magnetitas naturais são freqüentemente intercrescidas com outros minerais tais como cromita (FeCr₂O₄), ulvöespinélio (Fe₂TiO₄), ilmenita (FeTiO₃) etc, tornando sua completa separação de amostras de rochas e de solos muito difícil (Sidhu *et al.*, 1978).

A fórmula química ideal para a magnetita é Fe₃O₄. O óxido tem uma estrutura de espinélio invertido, onde os Fe²⁺ e metade dos Fe³⁺ ocupam os sítios octaédricos, enquanto os Fe³⁺ restantes ocupam os sítios tetraédricos (Shidhu *et al.*, 1978; Banerjee, 1991). O sistema de cristalização é cúbico, com parâmetro de rede, $a = 0,8394 \pm 0,005$ nm (Cornell e Schwertmann, 1996).

Os parâmetros hiperfinos de uma magnetita pura e estequiométrica, à temperatura ambiente, são $\delta = 0,26$ e 67 mms⁻¹, $\Delta\epsilon_Q = -0,022$ e $0,00$ mms⁻¹ e $B_{hf} = 49$ e 46 T para os respectivos sítios tetraédricos e octaédricos. O pequeno tamanho de partícula reduz o campo hiperfino e causa alargamento de linha. Os campos hiperfinos de ambos os sítios são ligeiramente reduzidos quando o alumínio está presente na estrutura (Murad e Johnston, 1987).

Devido à distribuição aleatória de Fe²⁺ e Fe³⁺ no sítio B (simetria de coordenação octaédrica), há ocorrência de saltos eletrônicos (*electron-hopping*) à temperatura do ambiente. Esse processo se dá com baixa energia de ativação (10⁻² eV), o que é responsável pela

relativamente alta condutividade elétrica da magnetita ($1,43 \times 10^4 \text{ mho m}^{-1}$)¹ à temperatura do ambiente, embora seja isolante elétrico em temperatura abaixo de $\approx 120 \text{ K}$. A alta frequência do salto ($\text{tempo} < 10^{-8} \text{ s}$) na deslocalização eletrônica permite tratar formalmente o ferro neste sítio, como $\text{Fe}^{2,5+}$ (Coey et al., 1971; Banerjee, 1991). Desta forma, a simulação de um espectro Mössbauer para a magnetita estequiométrica (**Figura 2**), à temperatura do ambiente, resulta apenas em dois sextetos, com campos hiperfinos característicos de $B_{hf} = 49,0 \text{ tesla}$ (deslocamento isomérico, em relação ao αFe , $\delta/\alpha\text{Fe} = 0,26 \text{ mm s}^{-1}$), para Fe^{3+} no sítio A (sítio de coordenação tetraédrica), e $46,0 \text{ tesla}$ ($\delta/\alpha\text{Fe} = 0,67 \text{ mm s}^{-1}$) para $\text{Fe}^{2,5+}$ no sítio B (octaédrico), com deslocamento quadrupolar $\varepsilon \approx 0$ (Murad and Johnston, 1987).

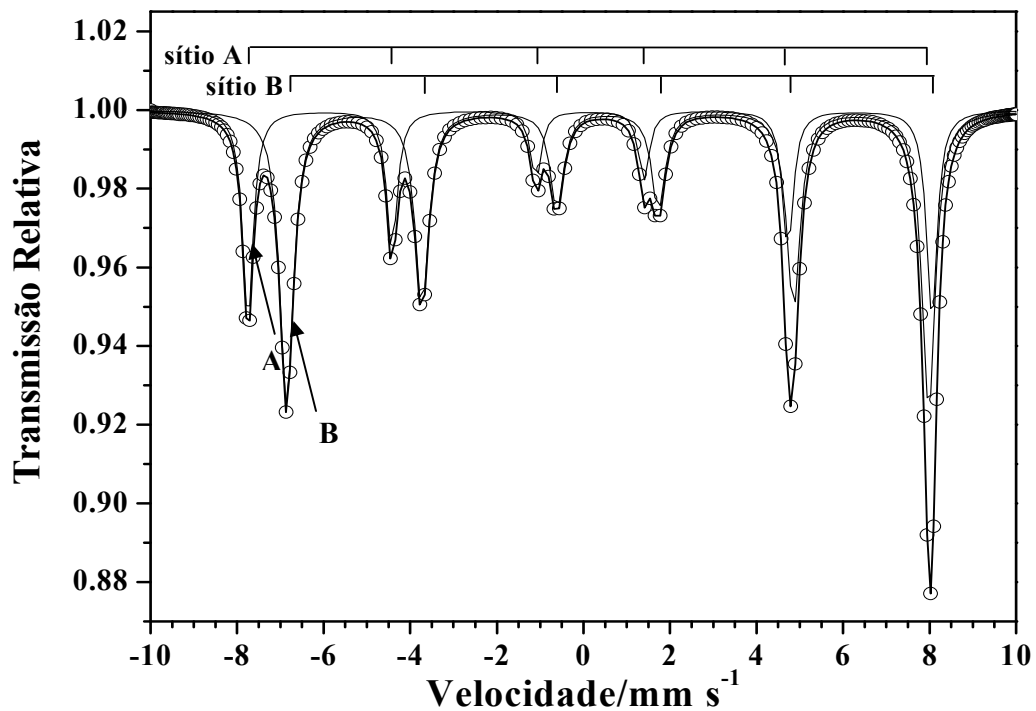
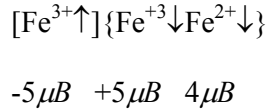


Figura 2 - Simulação de um espectro Mössbauer à temperatura do ambiente de uma magnetita estequiométrica mostrando os dois sextetos. Parâmetros Mössbauer de Murad and Johnston, 1987. As linhas de ressonâncias relativas aos sítios A (sítio de coordenação tetraédrica) e B (sítio de coordenação octaédrica) são indicadas.

A temperatura de Curie (T_c) da magnetita é de $\sim 850 \text{ K}$, sendo portanto, ferrimagnética à temperatura do ambiente. Os dois sítios catiônicos da estrutura, um tetraédrico e o outro

¹ $1 \text{ mho} (\equiv 1 \Omega^{-1}) \hat{=} 1 \text{ Siemens} (\equiv 1 \text{ S}) \hat{=} 1 \text{ A V}^{-1}$. O símbolo $\hat{=}$ significa "corresponde a" (*apud* Mills et al., 1993)

octaédrico, ocupados por Fe^{3+} e Fe^{2+} , formam a base para a interpenetração das duas sub-redes magnéticas. Abaixo da T_c , os spins dos sítios tetraédricos e octaédricos estão alinhados de forma antiparalela entre si, mas como no sítio octaédrico há duas vezes mais átomos do que no sítio tetraédrico, um momento magnético líquido é gerado (Reitz et 1988). Esse tipo de arranjo dos spins, o qual é chamado de ferrimagnético, pode ser representado, no caso da magnetita, do seguinte modo:



onde μ_B representa o número de magnétons de Bohr. Com esta estrutura, a magnetita apresenta uma magnetização espontânea de $\sim 100 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ a 298 K (Coey, 1988).

A magnetita sofre uma transição de fase cristalográfica a baixa temperatura conhecida como transição de Verwey (T_V). Segundo Verwey (1947), a alta condutividade elétrica da magnetita acima da temperatura de transição é devida à rápida transferência de elétrons entre os íons $\{Fe^{3+}\}$ e os íons $\{Fe^{2+}\}$ presentes no sítio octaédrico, e que, portanto, existe uma desordem dinâmica desses íons. A transição para a fase a baixa temperatura estaria então associada à cessação da transferência de elétrons acompanhada do ordenamento dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} . Existe divergência na literatura quanto à transição cristalográfica que ocorre na T_V . Alguns autores afirmam que a Fe_3O_4 passa espontaneamente da simetria cúbica para a ortorrômbica (Mitra, 1992), enquanto outros afirmam que é de cúbica para monoclinica (Zuo et al., 1990 e Özdemir et al., 1993, Wright et al., 2002).

Abaixo da T_V , o espectro Mössbauer da magnetita é complexo e de difícil ajuste, devido a componentes para cada valência e para cada sítio cristalográfico. Berry et al (1998) têm proposto um ajuste com 5 sextetos.

Um dos aspectos interessantes no estudo de magnetitas é o seu caminho de oxidação, que ocorre via oxidação $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ nos sítios octaédricos. Esse equilíbrio eletrostático se dá via rebalanceamento de carga, à medida que o Fe^{2+} sofre oxidação, com criação de vacâncias nos sítios catiônicos. A estequiometria da estrutura é na Eq. 1:



Os extremos da série são maghemita ($x = 1/3$) e magnetita ($x = 0$) em que $[]$ = sítio com coordenação tetraédrica, $\{ \}$ = sítio coordenação octaédrica e \otimes = vacância catiônica.

O caminho de oxidação descrito acima é mais comumente observado nos sistemas máficos, principalmente os formados por anfibolito, basalto (Goulart et al., 1998); tufito (Fabris et al., 1994, Goulart et al., 1997) e de diabásio (Fabris et al., 1995), de tal forma que:



É comum a substituição do ferro na estrutura da magnetita por outros elementos como Cu, Co, Zn, Cr, Ni, Pb, etc (Sidhu *et al.*, 1978; Sidhu *et al.*, 1980; Curi and Franzmeier, 1987). Durante a oxidação de magnetita a maghemita, ocorre preservação de todos os substituintes isomórficos da primeira, na estrutura da segunda. Na transformação de maghemita a hematita, ocorre a liberação dos possíveis substituintes com carga 2+ (Sidhu *et al.*, 1980).

1.1.2 Maghemita

A maghemita, outro mineral de forte caráter magnético, é também responsável pela magnetização em solos (Coey, 1988). Ocorre principalmente em solos tropicais derivados de rochas básicas (Curi, 1983; Goulart *et al.*, 1997; Fabris *et al.*, 1997), podendo ser encontrada também em solos de regiões de clima temperado (Taylor and Schwertmann, 1974).

A maghemita, também apresenta uma estrutura invertida do espinelio, mas difere da magnetita, pois é deficiente em cátions, uma vez que não existem Fe^{3+} suficientes para preenchimento de todos os sítios de coordenação Fe-O. A estequiometria ideal corresponde a $x = 1/3$ da Eq. 1, na série substitucional magnetita-maghemita (Fabris e Coey, 2002):

A magnetita tem Fe^{2+} estrutural e corresponde à composição em que $x = 0$, na Eq. 1. Enquanto na magnetita ocorrem 24 átomos de ferro, (16 como Fe^{3+} e 8 como Fe^{2+}) e 32 átomos de oxigênio, por unidade de célula, na maghemita ocorrem 21,33 átomos de ferro, todos como Fe^{3+} , por 32 átomos de oxigênio, por unidade de célula. Uma vez que as estruturas são idênticas e que a magnetita tem 2,67 átomos de ferro a mais que a maghemita, por unidade de célula, na estrutura desta deverão existir 2,67 vacâncias por unidade de célula (Sidhu et al., 1977). Desta forma, a simulação de um espectro Mössbauer para a maghemita estequiométrica (**Figura 3**), à temperatura de 4,2 K, resulta em dois sextetos, com campos hiperfinos $B_{hf} = 50,2$ tesla (deslocamento isomérico, em relação ao αFe , $\delta/\alpha\text{Fe} = 0,40 \text{ mm s}^{-1}$) para Fe^{3+} no sítios A (octaédrico) e 51,7 Tesla ($\delta/\alpha\text{Fe} = 0,48 \text{ mm s}^{-1}$) para Fe^{3+} nos sítios B (tetraédrico), com deslocamento quadrupolar $\epsilon \approx 0$ (Fabris e Coey, 2002).

Segundo Sidhu *et al* (1977), as vacâncias catiônicas criadas são originadas da migração do ferro para fora da estrutura, durante o processo da oxidação da magnetita. Essa oxidação poderia se dar segundo o mecanismo:



Desta forma, ocorre, a migração de Fe^{3+} para fora da estrutura. O Fe^{3+} é mais facilmente ejetado do que o Fe^{2+} , devido à diferença entre seus raios iônicos (raio iônico do $[\text{Fe}^{3+}] = 0,67 \text{ \AA}$, em coordenação tetraédrica; raio iônico do $\{\text{Fe}^{2+}\} = 0,74 \text{ \AA}$, em coordenação octaédrica) (Kaye, 1973). Atingida a superfície do mineral, o cátion férrico seria coordenado por íons O^{2-} , resultantes da redução dos oxigênios atmosféricos pelos elétrons migrantes (Sidhu, 1977).

A distribuição das vacâncias catiônicas nos sítios octaédricos e tetraédricos ainda não foram definitivamente estabelecidas, podendo se distribuir aleatoriamente em ambos os sítios, ou se concentrar em apenas um dos sítios (Taylor and Schwertmann, 1974), mas há evidências da preferência pelo sítio octaédrico (Lindsley, 1976).

A maghemita pode apresentar simetria cúbica ($a = 0,8350 \text{ nm}$) ou simetria tetragonal ($a = 0,8340 \text{ nm}$; $c = 2,502 \text{ nm}$). Quando as vacâncias estão localizadas no sítio B e são ordenadas, a simetria é tetragonal, mas se forem arrançadas de maneira aleatória, prevalecerá a simetria cúbica (Costa *et al.*, 1993).

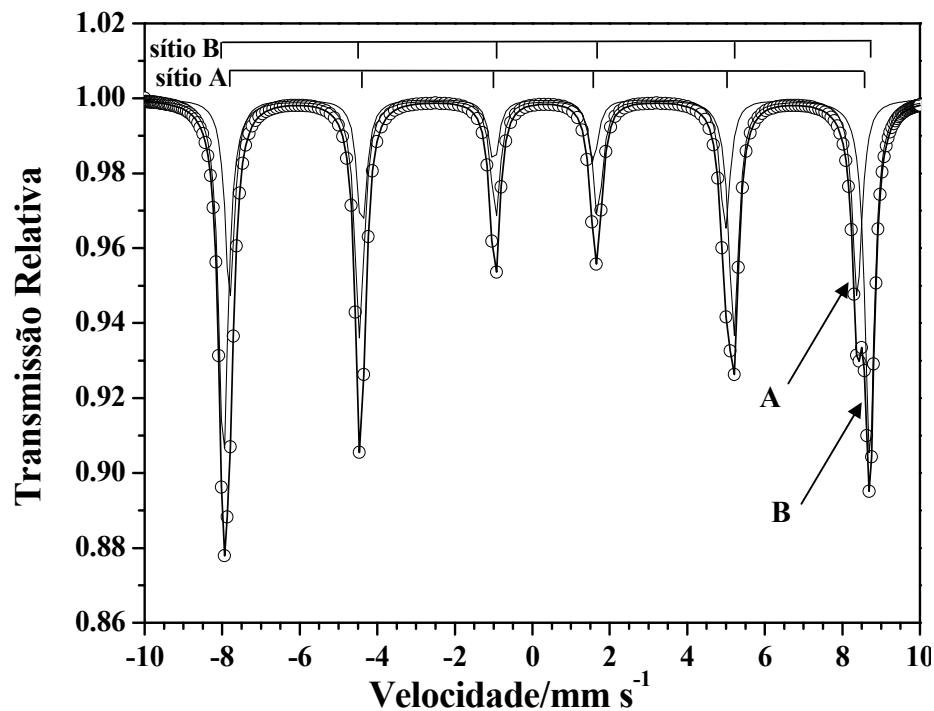


Figura 3 - Simulação de um espectro Mössbauer à temperatura de 4 K de uma maghemita estequiométrica mostrando os dois sextetos com parâmetros Mössbauer (segundo Fabris e Coey, 2002). As linhas de ressonâncias relativas aos sítios A (sítio de coordenação octaédrica) e B (sítio de coordenação tetraédrica) são indicadas.

A substituição isomórfica de íons Fe^{3+} por outros cátions (Al, Ti, Co, Zn, Ni, Cu, Mn) é bastante frequente também na maghemita. Na transformação da maghemita para hematita, os cátions de estados de oxidação diferentes de 3+ são expulsos da estrutura (Sidhu *et al.*, 1980), pois caso contrário haveria criação de vacâncias, incompatíveis com a simetria hexagonal compacta da hematita.

1.1.3 Hematita

A hematita é o mais abundante dos óxidos de ferro em solos e sedimentos. Ocorre particularmente em regiões de clima temperado (Vandenberghe *et al.*, 2001).

Normalmente é encontrada nos solos dispersa na forma de pequenos grãos com diâmetro inferior a $2\mu\text{m}$, característicos da fração argila e possui grande poder pigmentante (Resende, 1986).

O sistema cristalino da hematita é trigonal. Sua estrutura cristalina é romboédrica, podendo ser descrita como sendo um arranjo compacto de ânions oxigênio na direção [001] com os íons Fe^{3+} ocupando 2/3 dos interstícios octaédricos. Nessa estrutura, seis átomos de

oxigênio circundam cada átomo de ferro, com três desses mais próximos do ferro, formando octaedros assimétricos que levam à formação de uma estrutura romboédrica (Dorigueto, 2003).

A hematita estequiométrica, de tamanho de partícula grande, possui um espectro Mössbauer a 298 K, composto por 6 linhas, com razão de intensidade 3:2:1:1:2:3, valor de $B_{hf} = 51,75 \text{ T}$, $\delta(\text{Fe}) = 0,35 \text{ mm s}^{-1}$ e $\varepsilon = -0,20 \text{ mm s}^{-1}$ (Murad e Johnston, 1987). No entanto, a presença de hematita estequiométrica nos solos é muito rara. Nos solos tropicais, o grau de substituição varia de 4 a 17% (mol) em Al (Curi, 1983.) A formação da hematita aluminosa representa, na estrutura da hematita, a troca de íons magnéticos por não magnéticos, interrompendo, desta forma, as interações magnéticas, causando redução no valor de B_{hf} . A redução do valor de B_{hf} , em função da substituição por alumínio, é linear até 15%. (Santana, 2001)

O comportamento magnético da hematita é relativamente complexo: acima da temperatura de Curie ($T_C \sim 955 \text{ K}$) é paramagnética; entre T_C e a Temperatura de Morin ($T_M \sim 260 \text{ K}$) apresenta uma fase fracamente ferromagnética; finalmente, abaixo de T_M ocorre a reorientação dos spins dos elétrons, o que leva a uma fase antiferromagnética (Vandenberg et al, 2001).

Hematitas puras sofrem a transição de Morin (T_M) a $T_M = 260 \text{ K}$. Em temperaturas menores, os spins férricos (Fe^{3+}) estão ordenados em um alinhamento colinear antiferromagnético (estado AF), relativo ao eixo [111], acima de 260 K (temperatura da transição de Morin), os spins que estão no plano basal são arranjados em uma estrutura antiferromagnética declinada, correspondendo a um ferromagnetismo fraco. Essa transição da fase magnética pode ser observada no espectro Mössbauer do ^{57}Fe por mudanças no sinal do deslocamento quadrupolar característico para a hematita pura, de $\varepsilon = -0,19 \text{ mm s}^{-1}$ (ferromagnetismo fraco) para $+0,41 \text{ mm s}^{-1}$ (antiferromagnético colinear), quando a temperatura passa de maior para menor valor que a T_M (Murad and Schwertmann, 1983). Deve ser assinalado que a T_M é muito sensível a impurezas, imperfeições na rede, morfologia de partículas e substituição de Al e água estrutural ($\text{H}_2\text{O}/\text{HO}$) na hematita (Van San et al., 2001). Vandenberghe et al. (2001) mostrou em três séries de hematitas e Al-hematita, que a temperatura de transição de Morin depende de propriedades gerais, tais como tamanho de partículas e substituição por alumínio, mas a região de transição mostrou ser afetada por toda espécie de efeito distributivo. Para as hematitas que não mostram a transição de Morin a substituição média de Al é próxima ao valor limite de 8 mol %, como pode ser deduzido de dados de De Grave et al. (1982), embora deve ser levado em conta que Vandenberghe et

al. (2001) assinalaram que parâmetros hiperfinos dependem muito mais de características estruturais, que de somente teores de Al e cristalinidade, assim, a T_M na hematita não é diretamente aplicável para proposições analíticas em amostras naturais.

No processo de formação da hematita nos solos, é comum a coprecipitação do Fe^{3+} com Al^{3+} , pelo fato de possuírem raios iônicos próximos (0,65 e 0,53 Å, respectivamente). Além disso, o aumento do grau de substituição de ferro por alumínio leva a um decréscimo do tamanho de partícula da hematita. Paralelamente à substituição por alumínio, podem-se encontrar outras espécies na estrutura da hematita, como a água, na forma de íons hidroxila. Uma diminuição no tamanho da célula unitária da hematita pode ser verificada à medida que o grau de substituição por alumínio aumenta. De maneira contrária, a presença de OH⁻ estrutural acarreta um aumento no tamanho da sua célula unitária, e sua estrutura vai se tornando semelhante a ferridrita. Podem-se observar ainda hematitas substituídas por ambas espécies, e a variação residual no tamanho da célula unitária está relacionada intimamente com o teor de cada substituinte nas suas estruturas (Cornell e Schwertmann, 1996).

1.2 Formação e Transformação de Óxidos de Ferro Naturais

Hoje, o Laboratório Mössbauer do Departamento de Química da UFMG dedica-se intensamente ao estudo de minerais, de solos tropicais, de áreas de mineração, de sítios arqueológicos e de análogos sintéticos de ferritas dopadas com outros cátions não-férricos.

Um problema interessante tem tomado atenção do Grupo: trata-se de verificar a estabilidade pedogenética e química da magnetita das rochas. Os resultados, até aqui, mostram claramente que a transformação magnetita → maghemita de basalto toleítico se dá ainda na rocha (Pinto et al., 1997; Pinto et al., 1998), mas especula-se que essa instabilidade seja influenciada pelo clima (Mijvilovich et al., 1998; Oliveira et al., 1998).

Os produtos da oxidação da magnetita (Figura 4) têm sido motivo de debate. Magnetitas presentes em perfis de solo muito intemperizados, desenvolvidos de rochas graníticas ocorrentes no oeste da Austrália, progressivamente se transformaram em hematita, não sendo notada a presença de maghemitas ou de soluções sólidas magnetita-maghemita (Gilkes and Suddhiprakarn, 1979). Por outro lado, amostras parcialmente alteradas de rocha granítica (adamelita) e do corresponde saprólito, obtidas em corte de estrada, na região oeste da Austrália, mostrou uma seqüência de alteração, onde foram determinadas as espécies, magnetita fresca, magnetita parcialmente alterada e maghemita, sendo também comum soluções sólidas de magnetita-maghemita (Anand and Gilkes, 1984).

Magnetitas ocorrentes em rochas máficas tais como basaltos e tufitos alteram-se na seqüência magnetita → maghemita → hematita (Goulart et al., 1997, 1998), enquanto as ocorrentes em rochas metamórficas tais como esteatito (pedra sabão), Itabirito e rochas pelíticas da formação Bambuí evoluem diretamente para hematita (Santana et al., 2001, Doriguetto et al., 2003, Viana et al., 2004, Lagoeiro, 1998). A ocorrência de magnetita em constituintes da formação Bambuí não era esperado, porém, tal fato é relatado em trabalho recente sobre essa litologia (Viana et al., 2004).

O tamanho da partícula de magnetita parece desempenhar importante papel no processo de alteração. Assim é que partículas maiores do que 0,6 µm, a baixas temperaturas, alteram-se para hematita, enquanto que partículas menores podem alterar-se para hematita ou maghemita. Núcleos iniciais de hematita podem levar magnetitas microcristalinas diretamente à hematita (Da Costa et al., 1995).

Fabris et al. (1997; 1998) resumiram as principais rotas gerais de transformação pedogenética em pelo menos quatro litologias, com base no que se conhece desses pedomínios (Figura 5).

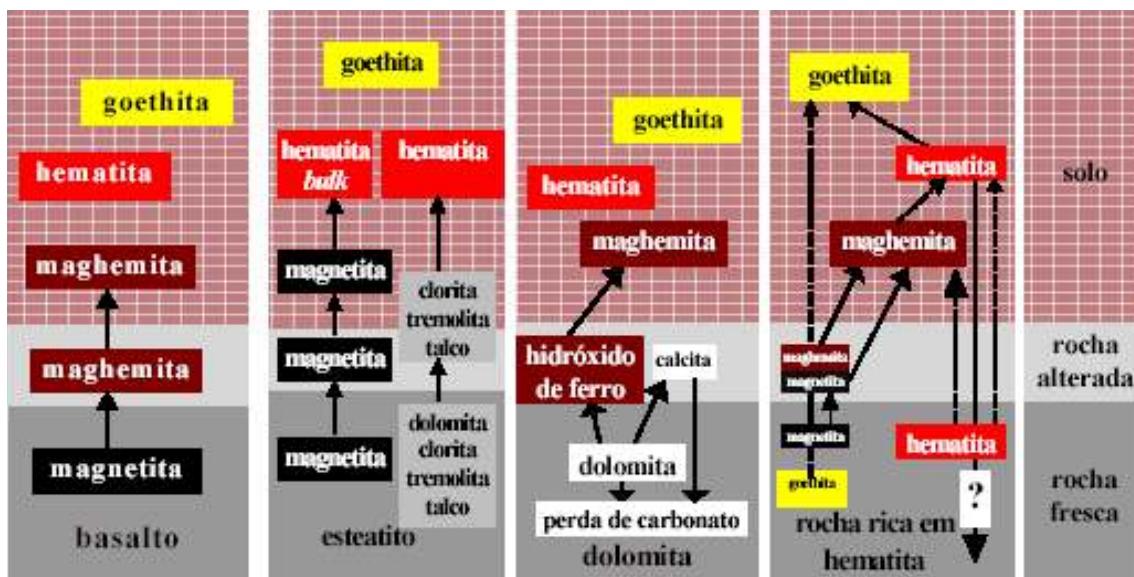


Figura 4 - Mecanismos de transformação mineralógica envolvendo óxidos de ferro, em diversos litossistemas brasileiros (adaptada de Fabris et al., 1997).

A magnetita litogênica de rochas máficas, de pequenos grãos, com composição química variada e com relativamente alta proporção de titânio isomorficamente substituinte, é muito instável, frente ao intemperismo (Ferreira, 1995; Jesus Filho et al., 1995; Pinto et al.,

1997; Pinto *et al.*, 1998; Goulart *et al.*, 1998;). Embora Curi e Franzmeier (1987); Shidhu *et al.*, (1978) e Resende *et al.*, (1986) reportem a ocorrência de magnetitas em solos derivados de basalto, preferencialmente na fração areia, uma vez que esta fração granulométrica é formada, em sua maior parte, por resíduos de minerais primários, não há registro, na literatura, de detecção na espectroscopia Mössbauer desse mineral em materiais de qualquer fração granulométrica, de solos derivados de basalto toleítico, do Brasil. Mijovilovich *et al.* (1998), no entanto, reportaram a essa ocorrência de magnetita, verificada por espectroscopia Mössbauer, em amostra da fração areia de um solo desenvolvido de basalto, do norte da Argentina.

1.3 A Importância do Estudo dos Óxidos de Ferro dos Solos

A abundância de minerais ferruginosos em solos tropicais motiva de modo particular a pesquisa. Outra importante razão prática é a abrangência geográfica de alguns pedodomínios (áreas com grupos de solos hierarquicamente afins), pois somente no Brasil, os solos magnéticos cobrem área equivalente a 5 % do território (Resende *et al.*, 1986). Mas há outras razões, que não se restringem à natureza acadêmico-científica da pesquisa, que vêm da própria exploração da terra, para fins agrícolas, uma vez que os solos magnéticos, provenientes de rochas máficas, têm alto potencial agrícola (Resende *et al.*, 1986). As terras roxas são exemplos desse conjunto, que se tornaram historicamente conhecidos por concentrarem intensa e próspera atividade agrícola, na formação da economia nacional.

CAPÍTULO 2

2 MATERIAL E MÉTODOS

Para a realização deste trabalho, duas etapas foram desenvolvidas, com trabalhos de (i) campo (localização, coletas e identificação das amostras) e (ii) laboratório (envolvendo preparação, separação, caracterização e estudos das propriedades físicas e químicas).

2.1 Trabalho de Campo

2.1.1 Localização, Coleta e Dados das Amostras

A escolha da localização foi baseada predominantemente na ocorrência do geomaterial a ser utilizado no desenvolvimento do trabalho.

As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos e identificadas. Também foram registrados dados referentes aos horizontes de coleta, profundidades, classificação dos solos e coordenadas geográficas (Tabela 1).

Tabela 1 - Características das amostras de solos e rochas usadas neste estudo

Perfil	Horizonte	Profundidade /cm	Classe do Solo	Coordenadas Geográficas
Esteatito	C _R	+35	Neossolo Litólico	20° 30'38,6" S 43° 50'18,7" O
	Rocha	+200	Esteatito Consolidado	20° 30'38,6" S 43° 50'18,7" O
Itabirito	C _R	25 – 150	Latossolo vermelho periférico	20° 17'1,5" S 43° 56'31,3" O
	Rocha	+200	Itabirito Consolidado	20° 17'1,5" S 43° 56'31,3" O
Tufito	CR	60 – 100	Chernossolo Ebânico	18° 39'32,9" S 46° 16'53,5" O
	Rocha	40-60	Tufito Consolidado	18° 39'32,9" S 46° 16'53,5" O

2.3 Descrição Geológica

2.2.1 Esteatito

O termo esteatito, vem do grego *steatos*, que significa gordura. Os esteatitos ocorrentes no Brasil correspondem basicamente a dois tipos de rochas, com materiais quimicamente diferentes: um, de tom esverdeado claro, de textura fina e homogênea, formada principalmente por silicato de alumínio hidratado; e outro, de cores mais escuras, de textura mais grossa, formado de silicato de magnésio hidratado, com significativas quantidades de alumínio, ferro, e, freqüentemente, cálcio. O primeiro tipo de rocha é constituído quase que totalmente de agalmotólito ou pirofilita, enquanto o segundo, de composição variável, formado sobretudo de talco e clorita, com pequena dureza, riscável com a unha e que apresenta a sensação de untuosidade quando transformado em pó. Ambos são encontrados essencialmente no Estado de Minas Gerais, principalmente nas regiões sul e sudeste do Quadrilátero Ferrífero, destacando as cidades de Ouro Preto, Mariana, Congonhas do Campo e Serro, em cores verde e cinza escuro (Roeser et al., 2003).

As magnetitas existentes nos esteatitos se diferenciam dos máficos, pelo seu processo de formação. Para a magnetita do esteatito, o processo é o metamórfico e para os sistemas máficos é o magmático.

2.2.2 Itabirito

Uma das maiores reservas de minério de ferro do mundo está localizada no Brasil. O país é um dos mais importantes produtores e exportadores de minério de ferro, contando com minas modernas, uma malha eficiente de ferrovias e portos, além de mão-de-obra mineira qualificada (Moura et al., 1999).

No Brasil, são encontrados solos formados de itabirito, uma rocha metamórfica que contém essencialmente hematita e quartzo, de ocorrência em heterogêneos e muito velhos (Precambriano) geodomínios do Quadrilátero Ferrífero (Estado de Minas Gerais), uma área que fornece e exporta ferro de seus depósitos (Moura et al, 1999). Solos derivados de itabirito têm uma baixa fertilidade natural e um limitado potencial agrícola. Hematita é o óxido de ferro dominante na área, mas maghemita litogênica tem sido encontrada também (Curi and Franzmeier, 1987).

O modo como os óxidos de ferro são formados e transformam-se durante sua pedogenese nesta litologia não é bem conhecido. Allan et al (1989), descreveram um solo

com magnetização mais alta que da rocha de origem, que foi interpretado como sendo devido à transformação pedogenica de hematita a maghemita.

2.2.3 Tufito

Tufitos são rochas resultantes da compactação e cimentação de materiais piroclásticos (cinzas e poeiras vulcânicas). Essa origem confere textura, estrutura e demais aspectos comparáveis a outras espécies de depósitos sedimentares clásticos, contudo a origem magmática permite classificá-las como rochas ígneas extrusivas. São rochas friáveis e porosas, características que podem levá-las a produzir espessos mantos de intemperismo (Carmo et al., 1984; Resende et al., 1986). O material piroclástico ao ser ejetado do vulcão pode ser conduzido por correntes de ar à distâncias variáveis, dependendo essencialmente da granulometria das partículas e da intensidade da corrente eólica. Aquelas menores e mais leves depositam-se em locais mais afastados do cone vulcânico. Assim, tufos de uma mesma região e, em consequência, os solos derivados, podem apresentar, vertical e horizontalmente, diferentes composições química e mineralógica (Johannsen, 1969).

Os solos derivados de tufito da região do Alto Paranaíba, em Minas Gerais, têm espinélios de ferro excepcionalmente ricos em magnésio e titânio, com teores de MgO aproximadamente da ordem dos teores de TiO_2 , entre 8 a 10 dag kg^{-1} (Fabris et al., 1994; Fabris et al., 1995). Grãos magnéticos desse tufito e de frações grosseiras do solo derivado tendem a preservar porções variáveis de magnetita (Fabris et al., 1997 e 1998, Goulart et al., 1997; Mussel et al., 1999).

2.3 *Trabalho de Laboratório*

A análise mineralógica de misturas como as encontradas nos solos é um problema complexo do ponto de vista experimental. Existem, genericamente, algumas dificuldades metodológicas, que incluem: (a) heterogeneidade espacial do material de solo, que requer critérios de amostragem consistentes com o objetivo do estudo, (b) complexa associação de minerais, (c) baixa cristalinidade de alguns minerais que contêm ferro estrutural, (d) pequenas dimensões e larga distribuição de tamanho das partículas e (e) substituição isomórfica de ferro por outros elementos na estrutura cristalina dos óxidos (Ferreira, 1994).

Na busca da diminuição ou mesmo da solução destas dificuldades, foram adotados inicialmente métodos de separação granulométricos e magnéticos. Em seguida as frações

separadas serão analisadas por técnicas convencionais, tais como: análises químicas (métodos volumétricos e espectroscopia de absorção atômica (A.A.S.), magnetização espontânea, difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia Mössbauer (EM).

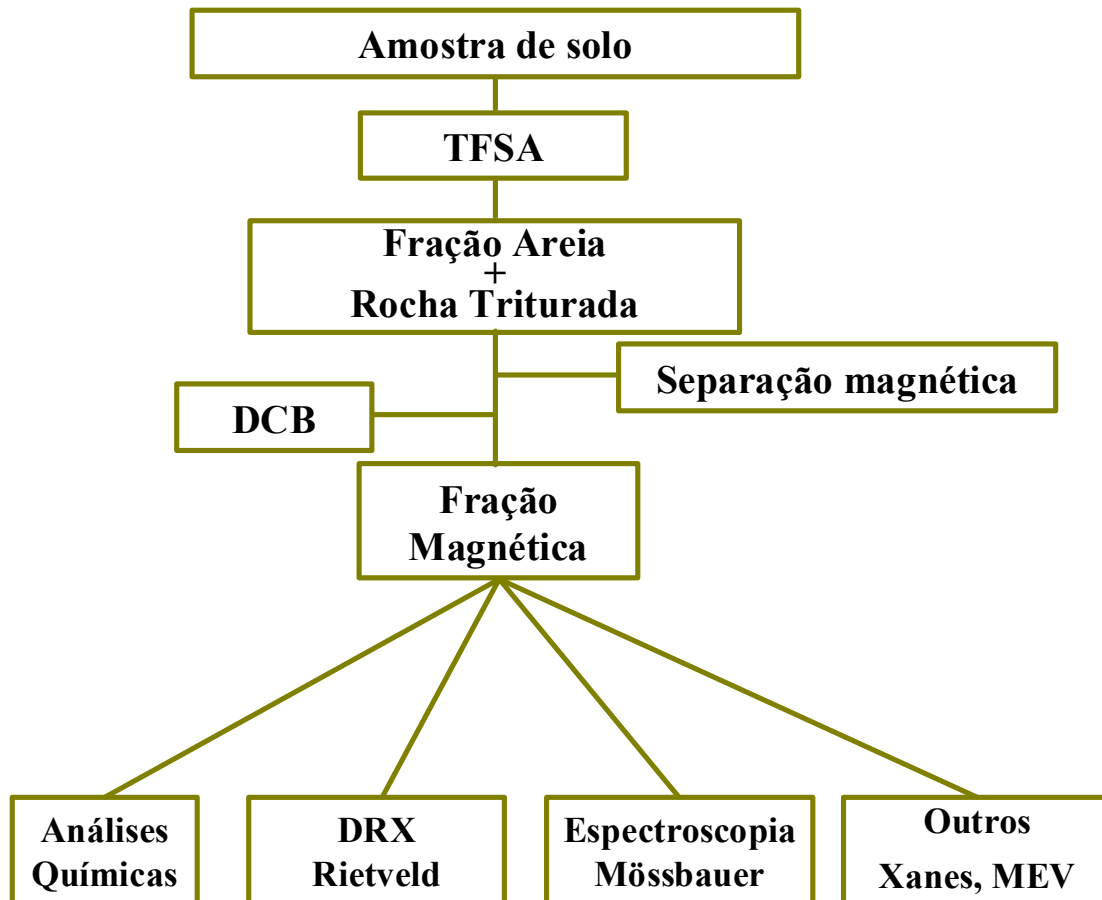


Figura 5 – Esquema de preparação das amostras coletadas para a análise.

2.3.1 Métodos de Separação

a) Granulométrica

As amostras de solos foram manualmente desagregadas, secas ao ar e então passadas através de peneiras com malha de 2 mm de abertura, obtendo-se assim a Terra Fina Seca ao Ar (TFSA).

Partindo-se da TFSA, foi obtida a fração areia (0,05 – 2 mm de intervalo de diâmetro) empregando uma peneira com malha de 0,05 mm de abertura e lavagens sucessivas com água destilada, sendo a fração areia retida na peneira.

b) Separação Magnética

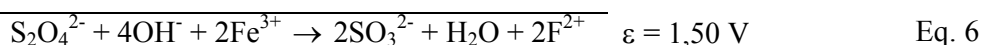
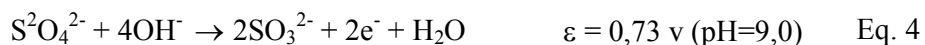
A fração areia resultante foi decomposta em porções magnética e não-magnética. Para tanto, 10 g da fração areia foi transferida para um béquer (250 mL), onde foi adicionado cerca de 100 ml de água destilada e uma pequena barra magnética. Com o auxílio de um agitador magnético, o sistema foi agitado por 20 minutos. Em seguida, a barra magnética foi removida e o material magnético agregado lavado com jatos de água destilada e recolhido em uma placa de Petri. O procedimento foi repetido até obter uma quantidade de amostra satisfatória para os estudos. Para refinamento do processo, a fração magnética resultante, ainda foi submetida a sucessivas lavagens com água destilada e separada com o emprego de um ímã de mão. A fração magnética foi seca em estufa a 80°C por 1 h. Os extratos magnéticos das rochas foram obtidos após a sua pulverização em graal de aço e concentração com o auxílio de um agitador magnético e de um ímã de mão, conforme descrito anteriormente.

2.3.2 *Tratamentos Químicos Seletivos*

a) Tratamento com DCB (Ditionito-Citrato-Bicarbonato)

O tratamento com DCB é utilizado normalmente para extração de diferentes formas de Fe e, em menor grau, de Al, existentes no solo. O DCB remove hematita e goethita finamente divididas, complexos orgânicos amorfos de Fe e Al, e os complexos orgânicos. Extrai-se também Fe e Al de silicatos, embora mais lentamente (Mehra e Jackson, 1960).

O mecanismo de remoção de ferro pelo DCB se baseia no poder redutor do ditionito ($S_2O_4^{2-}$), levando Fe^{3+} para Fe^{2+} e, posteriormente, ocorrendo a complexação pelo citrato. O processo de remoção de Fe^{3+} depende do poder de redução do ditionito, que tem seu máximo no valor de pH = 9,0 (Eq. 15). Este valor é atingido através do uso do bicarbonato de sódio. As reações do ataque com DCB podem ser representadas da seguinte forma:



A redução dos íons Fe^{3+} pelo ditionito depende da solubilidade dos compostos de ferro. Para os óxidos normalmente encontrados nos solos, podemos verificar que a solubilidade depende do valor da constante de solubilidade.

Segundo Cornel e Schwertmann (1996), verifica-se no solo, que a disponibilidade dos íons Fe^{3+} é baixa e depende do valor de pH. Assim, a solubilidade dos compostos de Fe^{3+} aumenta no sentido goethita \rightarrow hidróxido amorfo. O ataque com DCB desloca as reações para a direita. Outro aspecto importante no ataque com DCB é que, mesmo na presença de oxigênio, o ataque é efetivo, pois o citrato continua complexando mesmo com íons Fe^{3+} (Figura 6).

Para as magnetitas esse tratamento necessita da adição de agentes redutores com poder de redução maior que o ditionito ou de agentes oxidantes.

Outro fator a ser controlado é a temperatura, para não haver a decomposição do ditionito.

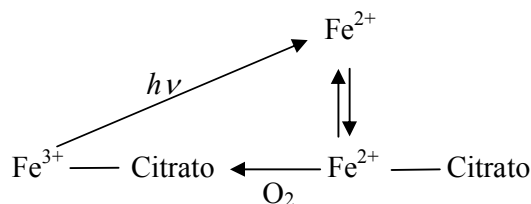


Figura 6 – Reação de complexação de Fe^{2+} com citrato. O Fe^{2+} pode ser oxidado na presença de O_2 e reduzido, quando exposto à luz (Cornel e Schwertmann, 1996).

Para o tratamento com DCB, cerca de 1g de material magnético foi pesado e transferido para tubo de centrifuga de 100 mL. Nesse tubo, foram adicionados 5 mL de uma mistura citrato-bicarbonato (1mol L^{-1} : $0,3\text{ mol L}^{-1}$, respectivamente) e o pH ajustado para 9,0. Logo após, foi adicionado 0,1g de ditionito. Em seguida, o tubo foi aquecido a 80°C , sob agitação, durante 15 minutos. Nesse ponto, o tubo foi retirado, levado para uma centrífuga e a mistura foi centrifugada a 1000 rpm, durante cinco minutos. Finalmente, o sobrenadante foi retirado. Todo o procedimento foi repetido por sete vezes no concentrado magnético.

2.3.3 *Análise Química*

A análise química, apesar de não permitir uma avaliação completa da composição mineralógica e das propriedades físico-químicas dos minerais, fornece dados fundamentais de grande utilidade, industrial e científica. A análise química clássica é muito demorada, mas permite a obtenção de resultados bastante precisos de teores de silício, alumínio, titânio, ferro, cálcio, magnésio, sódio, potássio, cobre e manganês dentre outros.

As análises químicas foram realizadas em triplicatas para os concentrados magnéticos da rocha e da fração areia dos solos.

As amostras foram inicialmente decompostas por fusão. Para a abertura por fusão, aproximadamente 0,2000 g de amostra (precisão analítica) foi fundida a 1000°C por 1 h, em cadinhos de platina, usando-se misturas fundentes equimolares de Na₂CO₃/K₂CO₃ (aproximadamente 6 vezes a massa da amostra). Os resíduos foram dissolvidos em HCl diluído e as soluções resultantes foram completadas para 250 mL. O Fe total foi analisado por dicromatometria, utilizando como titulante solução de K₂Cr₂O₇ a 0,02 mol L⁻¹, após tratamento da solução problema com NH_{3(aq)} para eliminar a interferência da platina (Neves et al., 1985). A determinação de SiO₂ foi feita por fluorização em cadinho de platina sobre banho de areia e posterior calcinação em mufla a 1000 °C (Jeffery et al., 1981). As soluções resultantes do ataque foram analisadas para Al, Ti, Ca, Mg, Mn e Ni em um aparelho de A.A.S. marca Hitachi Z-8200 equipado com um corretor de fundo por efeito Zeeman polarizado.

2.3.4 *Medidas de Magnetização*

Os concentrados magnéticos das amostras foram submetidos à medida de magnetização de saturação (σ), utilizando-se um magnetômetro portátil, com campo fixo de 0,3 T produzido por ímã permanente em configuração de “cilindro mágico”, construído de uma liga polimerizada de Nd-Fe-B (Coey *et al.*, 1992). O equipamento permite leitura digital direta do momento magnético da amostra expressada em unidade do SI ($\mu\text{J T}^{-1}$). A partir da massa da amostra deduz-se a magnetização específica (σ) em $\text{J T}^{-1} \text{kg}^{-1}$. Foi usado o Ni metálico em pó como padrão para calibração do magnetômetro.

2.3.5 *Difratometria de Raios X (método do pó)*

As caracterizações mineralógicas das porções magnéticas foram obtidas através de difratometria de raios X (método do pó), utilizando-se a difratometria de raios X na linha XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), com $\lambda = 1,760410 \text{ nm}$, utilizando-se cristal analisador de germânio, intervalo de $0,005 \text{ } 2\Theta^\circ$ e coletas de dados a temperaturas variadas. As amostras utilizadas, foram passadas em peneira com malha de 20 μm com o objetivo de uma maior uniformidade nos tamanhos de partículas.

A linha XPD do LNLS oferece enormes vantagens imediatas, em relação à difratometria convencional, em estudos como o aqui proposto: (i) recursos técnicos de

criogenia, não disponíveis nos difratômetros de que dispomos na, ou razoavelmente próximo da UFMG, Belo Horizonte (MG); (ii) a natureza monocromática da radiação síncrotron permite a análise numérica de refinamento estrutural Rietveld com muito maior confiança estatística e (iii) as altas intensidades dos feixes X levam a figuras de difração de muito maior resolução e em tempo de coleta de dados muito mais curto, digamos, da ordem de um décimo do tempo necessário do para se obter um difratograma convencional (maiores detalhes ver anexos 5.1 e 5.2).

2.3.6 *Espectroscopia Mössbauer*

A espectroscopia Mössbauer, por ser uma técnica de alta especificidade e sensibilidade e permitir medidas de características hiperfínas do ^{57}Fe em ampla faixa de temperatura da amostra, é uma ferramenta poderosa na caracterização de óxidos de ferro nos solos (Fabris e Coey, 2002).

As amostras dos concentrados magnéticos, foram submetidas à análise por espectroscopia Mössbauer em um espectrômetro com transdutor e gerador de função CMTE, modelo MA250 e uma fonte de $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$, de aproximadamente 50 mCi, a temperatura do ambiente (RT, $\sim 298\text{ K}$) com velocidade Doppler máxima $\sim 10,6\text{ mm s}^{-1}$ e a temperatura do nitrogênio líquido (NT, criostato de banho, $\sim 100\text{ K}$). Essas amostras foram acondicionadas em pastilhas de acrílico (porta amostra), na relação de Fe de $\sim 10\text{ mg cm}^{-2}$ dispersas em sacarose, utilizadas como absorvedores.

As calibrações foram feitas com folha de Fe metálico ($\alpha\text{-Fe}$) e os dados foram ajustados numericamente em computador pelo método dos mínimos quadrados, utilizando-se programa de ajuste NORMOS-90². Os deslocamentos isoméricos foram corrigidos em relação ao αFe , padrão também usado para a calibração da escala de velocidade Doppler (maiores detalhes ver anexo 5.5).

2.3.7 *Microscopia Eletrônica de Varredura*

As imagens micrográficas foram obtidas somente para os concentrados magnéticos da amostra de rocha de esteatito. Foi usado um aparelho de MEV, modelo JEOL-JSM-840A,

⁶ O programa de computador FullProf, desenvolvido por T. Roissel (Laboratoire Leon Brillouin, CEA-CNRS, Centre d'Études de Saclay, France) e J. Rodriguez-Canvajal (Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire, Université de Rennes, France), pode ser obtido a partir do endereço Internet <ftp://charybde.saclay.cea.fr/pub/divers/fullprof.2k/Windows/>.

trabalhando a 20 kV e 60 pA. As amostras foram depositadas sobre uma fita condutora e recobertas com uma finíssima camada de ouro.

2.3.8 *Refinamento Rietveld*

O refinamento Rietveld dos dados coletados através da difração de raios X (LNLS) para as amostras de concentrado magnético, foram realizado numericamente em computador pelo método dos mínimos quadrados, utilizando-se o programa de ajuste Fullprof (jan 2008) de domínio público, onde foram refinados os seguintes parâmetros: de célula unitária, térmico isotrópico, escala, linha de base (função polinomial de 4 coeficientes), largura de linha a meia altura, $FWHM^2 = U\lg^2\theta + V\lg\theta + W$ (fórmula de Caglioti) (Caglioti et al, 1958), forma e assimetria dos picos, origem zero para escala de varredura 2θ e coordenada espacial do ânion na estrutura cristalina. A fim de descrever a qualidade do procedimento apropriado os valores estimados dos desvios padrão dos fatores, R_b (fator de Bragg) e R_f (fator estrutural) foram obtidos a partir de testes padrão de difração experimental e calculado (maiores detalhes ver anexo 5.3).

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÕES

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 MINERAIS MAGNÉTICOS DE ITABIRITO E DE SOLOS DERIVADOS

3.1.1 Composição Química

Os resultados das análises químicas das frações magnéticas da rocha e do solo derivado de itabirito são apresentados na Tabela 2. Como era esperado para a rocha e o solo, foi constatada a presença de materiais com alto teor de ferro, da ordem de aproximadamente 98 massa% para a rocha e 97 massa% para o solo, conforme já reportado por Curi and Franzmeier (1987) para este tipo de litologia. O teor de alumínio do solo em relação à rocha sofreu um aumento de cerca de 50%, sugerindo uma concentração relativa de alumínio. Não foi detectada a presença de Cr, Ti e Si nas frações magnéticas do solo e da rocha. As análises químicas sugerem a ocorrência de minerais com baixa substituição isomórfica.

Tabela 2 - Composição química total da fração magnética da rocha e do solo derivado de itabirito.

Amostra	Fe ₂ O ₃	MnO	NiO	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TOTAL
	----- massa% -----							
Rocha	98,30(2)	0,02(1)	0,04(1)	0	0	0,680(2)	0,080(1)	99,12(3)
Solo	97,20(3)	0,038(2)	0,30(2)	0	0	1,70(2)	0,13(1)	99,37(2)

3.1.2 Medidas de Magnetização

Mesmo se tratando de um concentrado magnético, a magnetização de saturação da rocha e do solo, foi relativamente baixa. Isto se deve ao fato do material estudado ser extremamente rico em hematita (Curi and Franzmeier, 1987), um mineral que possui magnetização de saturação baixa ($1\sigma/J T^{-1} kg^{-1}$), e que normalmente se

encontra cobrindo (capeando) os minerais magnéticos presentes. Observa-se um aumento significativo no valor da magnetização das amostras tratadas com DCB em relação àquelas sem tratamento, uma vez que com este tratamento, podem-se concentrar principalmente óxidos de ferro magneticamente ordenados. Nota-se ainda, que o solo tratado exibe uma magnetização de saturação maior que a rocha correspondente, o que pode ser devido, a uma possível remoção de magnetita pelo extrator, uma outra fonte de maghemita, a qual teria então uma origem litogênica (Curi and Franzmeier, 1987), ou mesmo devido à transformação pedogênica de hematita a maghemita (Allan et al., 1989).

Tabela 3 - Medidas de magnetização

Tratamento Realizado	Magnetização Relativa $\sigma/J T^{-1} kg^{-1}$	
	Rocha	Solo
--	20,2	21,2
DCB	36,0	42,0

3.1.3 Difractometria de Raios X

Os padrões de difração de raios X obtidos no Laboratório Nacional de Luz Síncroton para os concentrados magnéticos da rocha e do solo tiveram suas reflexões que ocorrem entre os ângulos 2θ , $40,3^\circ$ a $41,4^\circ$ para a rocha e 40° a $42,0^\circ$ para o solo, numericamente decompostos por funções Lorentzianas. Os resultados são mostrados nas Figura 7 e Figura 8, onde o melhor ajuste foi obtido com a utilização de duas curvas para a amostra de rocha e três para a amostra de solo, indicando duas e três fases presentes, respectivamente, para as amostras de rocha e de solo. As reflexões do difratograma da rocha foram comparadas com dados da ficha JCPDS (1980) número 07 - 0322, para a magnetita e número 03 - 0812 para a hematita, estando estes dados de acordo com estas fases. O difratograma do concentrado magnético da amostra de solo teve suas reflexões comparadas com os dados da ficha JCPDS (1980) número

07 - 0322, para a magnetita, número 39 - 1346 para a maghemita e número 03 - 0812 para a hematita, observando-se novamente, correspondência entre estes valores. A decomposição das reflexões, mostradas em destaque nas Figura 7 e Figura 8, confirma a ângulos menores, para a rocha, reflexões correspondentes à magnetita e a ângulos maiores, reflexões correspondentes à hematita. No solo, observar-se a ângulos menores, reflexões correspondentes à magnetita, a ângulos intermediários correspondente à hematita e ângulos maiores correspondentes a maghemita.

Com o objetivo de se observar à transição de Verwey, foram realizadas medidas de difração de raios X a 60K, 100K e 150K nas amostras de rocha e solo (Figura 9 e Figura 10). Para a amostra de rocha, observa-se o desdobramento do pico que ocorre entre os ângulos 2θ , 72° a 74° em dois outros. Este único desdobramento deve-se a contração térmica do material, levando a separação gráfica das fases presentes (magnetita + hematita). Esta transição, que deveria ocorrer em temperaturas em torno de 120K, não foi observada, mesmo a 60K, nas amostras de rocha e solo.

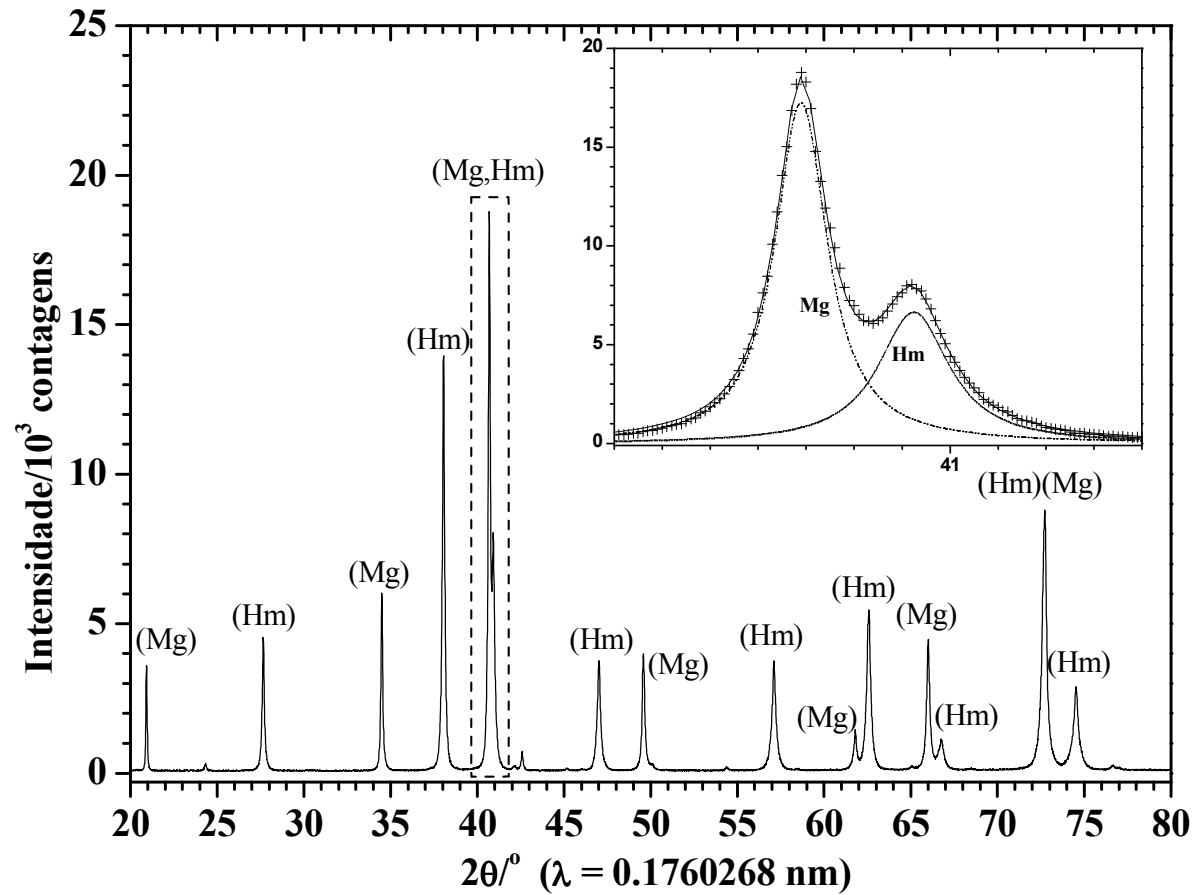


Figura 7 - Difratoograma de raios X da fração magnética da rocha do itabirito, em destaque a decomposição da reflexão relativa ao plano (311) da magnetita e (104) da hematita.

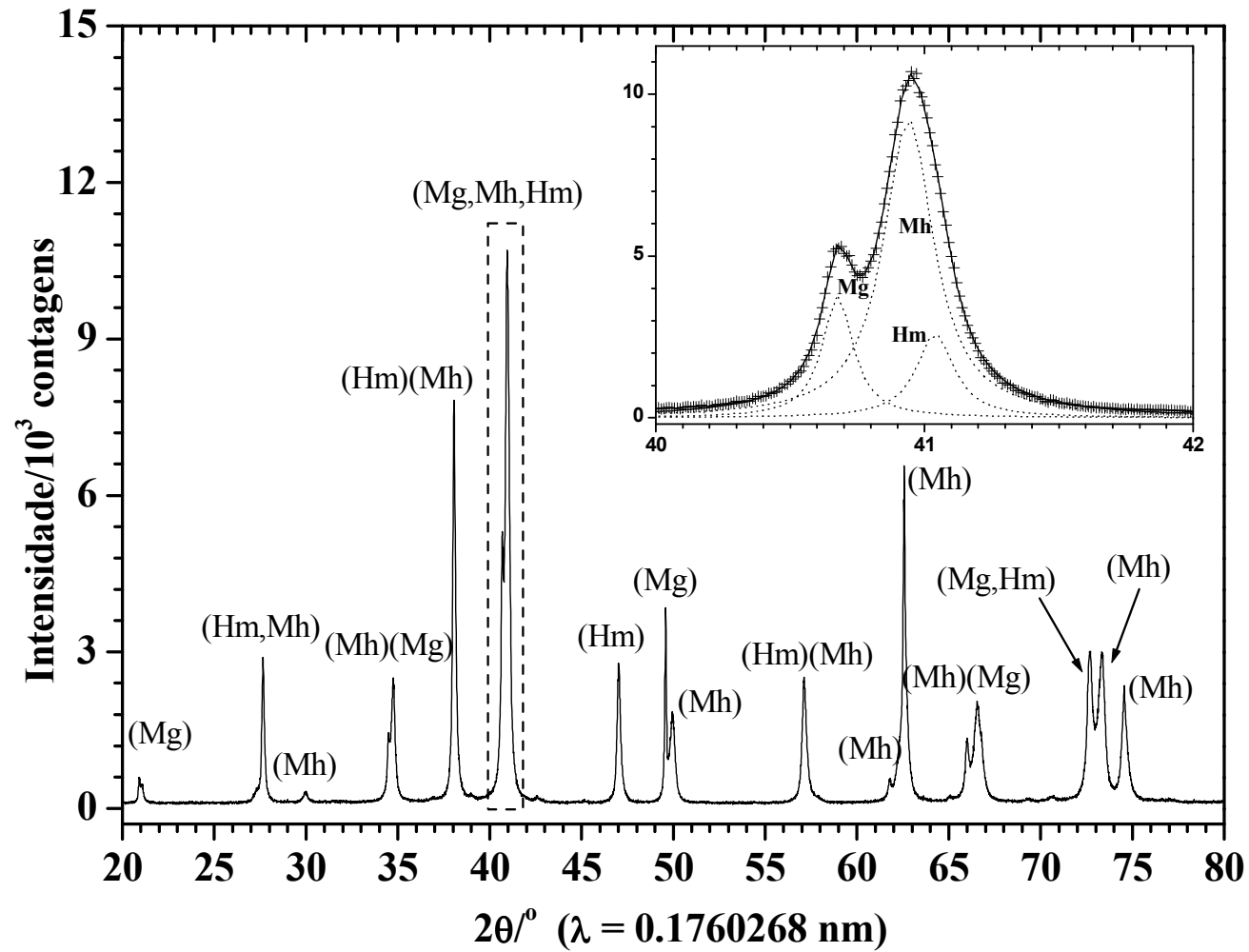


Figura 8 - Difratoograma de raios X da fração magnética do solo derivado de itabirito, em destaque a decomposição da reflexão relativa ao plano (311) da magnetita, (311) da maghemita e (104) da hematita.

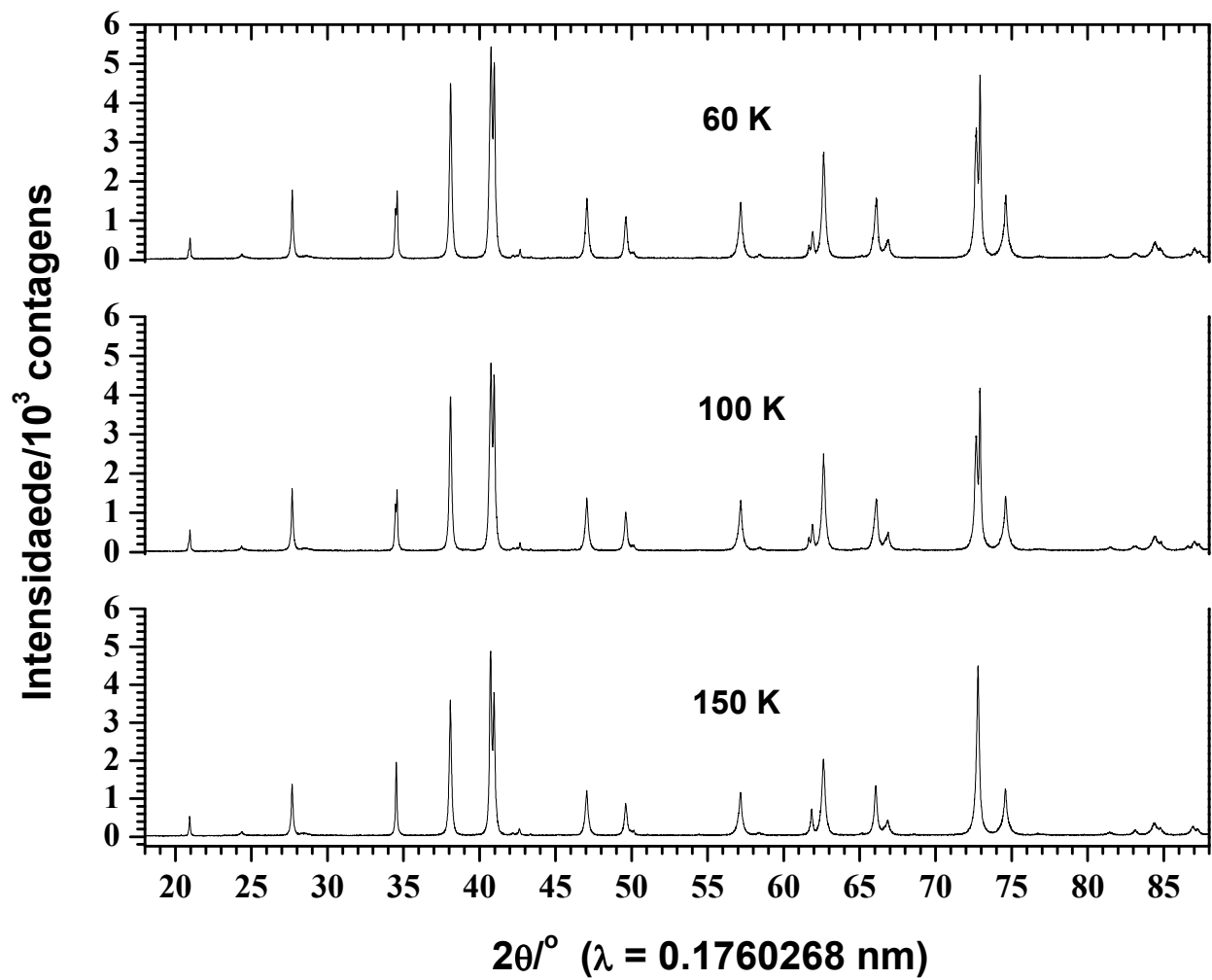


Figura 9 - Difratoformas de raios X da fração magnética da rocha do itabirito obtidos a 60K, 100K e 150K.

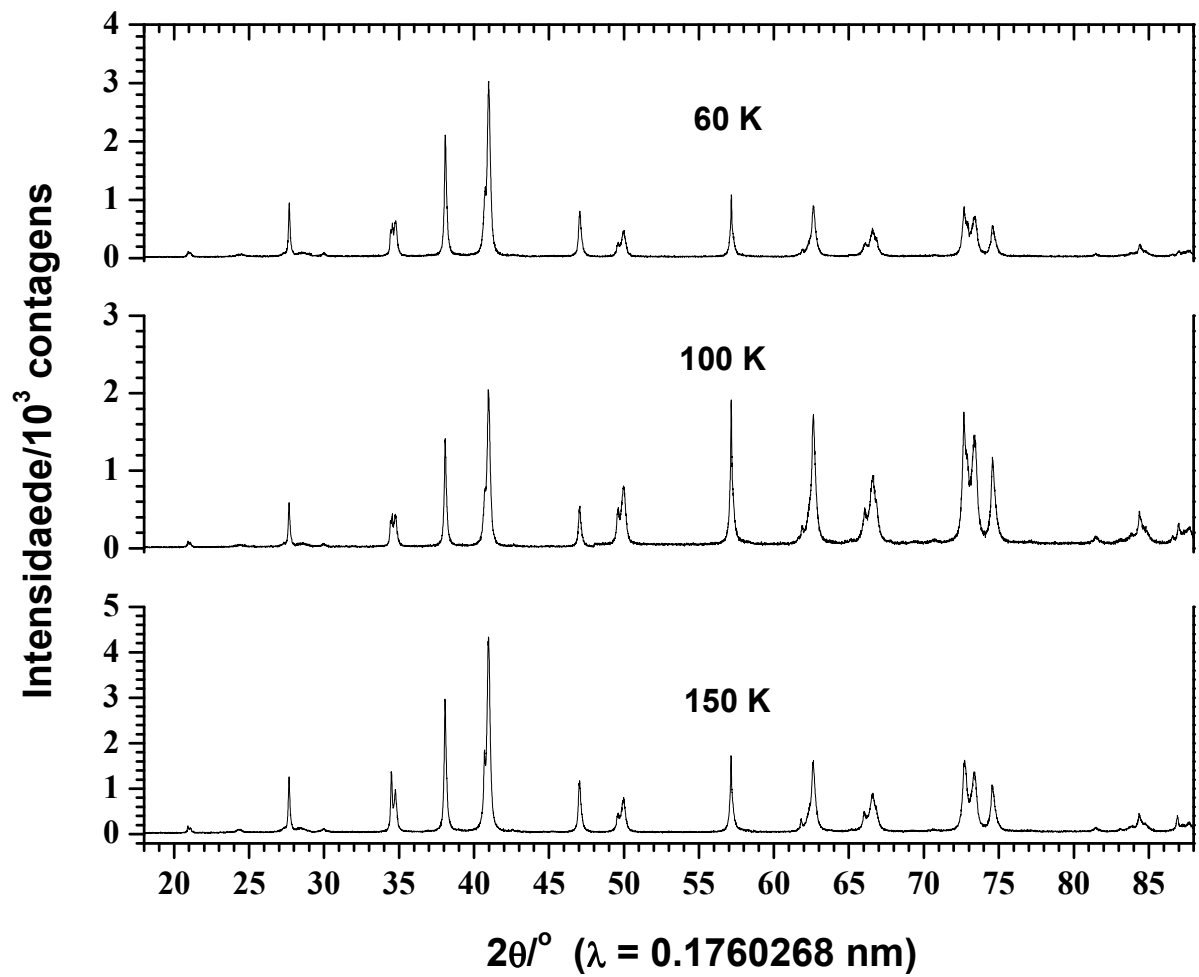


Figura 10 - Difratomogramas de raios X da fração magnética do solo derivado do itabirito obtidos a 60K, 100K e 150K.

3.1.4 Espectroscopia Mössbauer

O espectro Mössbauer da rocha, obtido a 298K (Figura 11), revela a presença de três subespectros: dois sextetos atribuíveis a Fe^{3+} (Tabela 4), um deles com deslocamento isomérico em relação ao αFe , $\delta = 0,24 \text{ mm s}^{-1}$ e campo hiperfino, $B_{hf} = 48,90$ tesla, correspondendo ao sítio de coordenação tetraédrico (sítio A) da magnetita e o segundo com deslocamento isomérico em relação ao αFe , $\delta = 0,37 \text{ mm s}^{-1}$, campo hiperfino, $B_{hf} = 51,49$ tesla e desdobramento quadrupolar, $\Delta = -0,15 \text{ mm s}^{-1}$, atribuído à hematita. O terceiro sexteto com $\delta = 0,66 \text{ mm s}^{-1}$, campo hiperfino, $B_{hf} = 45,77$ tesla é atribuído ao sítio de coordenação octaédrico (sítio B) da magnetita. Para o ajuste do espectro do solo a 298 K (Figura 11), foi proposto um ajuste com um total de quatro subespectros: dois sextetos correspondentes à magnetita, com deslocamentos isoméricos $\delta = 0,34 \text{ mm s}^{-1}$ e $\delta = 0,67 \text{ mm s}^{-1}$ e campos hiperfinos de $B_{hf} = 48,90$ tesla e $B_{hf} = 45,80$ tesla, correspondendo respectivamente aos sítios de coordenação tetraédrico e octaédrico deste mineral. O terceiro sexteto, com $\delta = 0,37 \text{ mm s}^{-1}$, campo hiperfino, $B_{hf} = 51,34$ tesla e $\Delta = -0,17 \text{ mm s}^{-1}$ é característico da hematita. Um quarto subespectro com $\delta = 0,38 \text{ mm s}^{-1}$, campo hiperfino, $B_{hf} = 49,47$ tesla e $\Delta = -0,04 \text{ mm s}^{-1}$ foi atribuído a maghemita. Observa-se uma significativa diminuição no teor de magnetita da rocha em relação ao encontrado no solo. Parte desta magnetita pode estar sendo oxidada a maghemita, o que segundo Cornell and Schuwerthmann (1996), seria a fase intermediária na série de transformação de magnetita para hematita. Essa proposição encontra respaldo nos resultados das análises químicas (Tabela 2) que mostram uma diminuição nos teores de ferro quando se vai da rocha para o solo. Segundo Sidhu (1977), a transformação de magnetita para maghemita se dá com a oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} . Desta forma, ocorre a migração do Fe^{3+} para fora da estrutura, uma vez que ele é mais facilmente ejetado do que Fe^{2+} , devido à diferença entre seus raios iônicos, e ao entrar em contato com o oxigênio do ar, reduz o mesmo, gerando Fe_2O_3 .

A partir dos espectros Mössbauer a 298 K da rocha (Figura 11) e os dados da Tabela 4, foi possível estabelecer a relação de áreas espectrais relativas aos sítios de coordenação tetraédrico e octaédrico para a magnetita. Os valores encontrados, já descontados a fração livre de recuo do sítio octaédrico (O'Neill, 1992), para óxido de

ferro com estrutura de espinélio, foi de $\frac{\{Fe\}}{[Fe]} = 1,36$ para a magnetita da rocha e de $\frac{\{Fe\}}{[Fe]} = 1,14$ para a magnetita do solo. Os valores encontrados para estas relações de áreas espectrais diferem em relação ao proposto por Vandenberghe et al. (2000) para uma magnetita estequiométrica, que seria de $\frac{\{Fe\}}{[Fe]} \cong 1,88$. Diversos fatores podem interferir na estequiometria da magnetita, tais como, substituição isomórfica, condições de formação e oxidação sofrida pelo mineral (Cornell e Schwertmann, 1996).

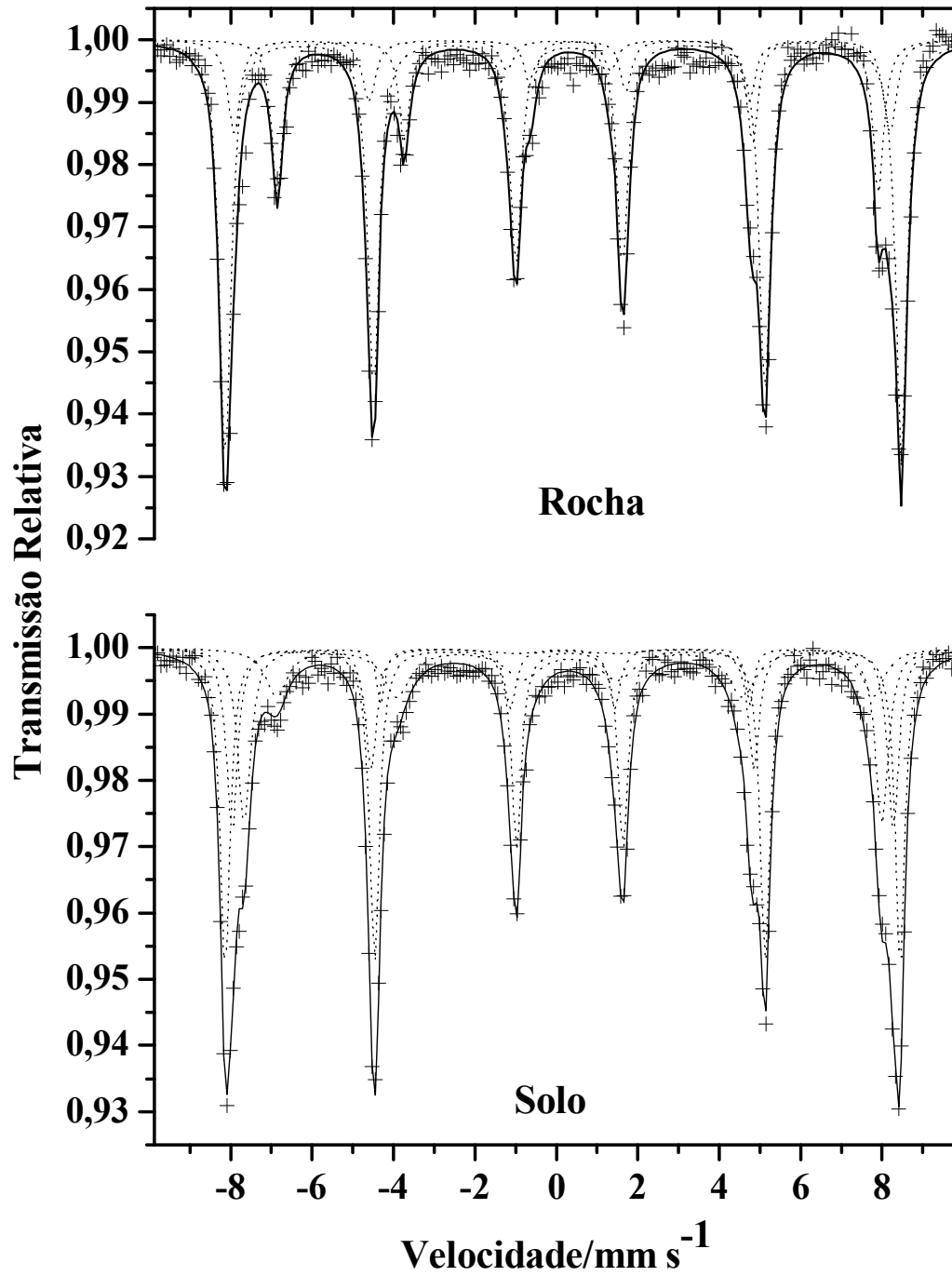


Figura 11 - Espectros Mössbauer das frações magnéticas da rocha e do solo derivado de itabirito, tratados com DCB a 298 K.

Tabela 4 - Parâmetros Mössbauer referentes às medidas a 298K da fração magnética da rocha e do solo derivado de itabirito tratados com DCB.

Sítio do ^{57}Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta, \varepsilon/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	AR/%	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$
Rocha					
{Magnetita}	0,66(1)	-0,01(1)	45,77(2)	19,9(5)	0,32(1)
[Magnetita]	0,24(1)	0,07(1)	48,94(5)	13,8(1)	0,37(2)
Hematita ⁺	0,37(2)	-0,15(2)	51,49(1)	66,3(1)	0,33(1)
Solo					
{Magnetita}	0,60(1)	-0,03(2)	45,5(1)	18,3(1)	0,95(2)
[Magnetita]	0,29(1)	-0,05(1)	48,55(4)	16,1(3)	0,27(2)
Maghemita ⁺	0,29(2)	~0	50,1(3)	21,5(1)	0,32(2)
Hematita ⁺	0,34(0)	-0,18(1)	51,40(1)	44,1(1)	0,29(1)

δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; ε = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; B_{hf} = campo hiperfino e AR = área subspectral relativa, Γ - largura à meia altura da linha experimental. Os símbolos { } e [] representam sítios de coordenação Fe-O em simetrias octaédrica e tetraédrica, respectivamente. Os valores entre parênteses são incertezas, estimadas pelo desvio padrão calculado pelo algoritmo de minimização não linear dos erros quadráticos, para ajuste dos espectros, expressas sobre o último algarismo significativo do valor numérico da quantidade física correspondente.

As medidas a 110 K permitem acessar maiores detalhes das estruturas hiperfinas dos óxidos magnéticos. Com a diminuição da temperatura, observa-se uma variação nos parâmetros hiperfinos do sítio octaédrico da magnetita (Cornell e Schwertmann, 1996, Fabris e Coey, 2002), o que dificulta sua separação espectral daquele da maghemita. São observados outros dois subspectros, com campos hiperfinos de 52,03 e 53,80 tesla devido a ferro nas estruturas da hematita (Fabris e Coey, 2002). Do ponto de vista hiperfino, estes subspectros são devidos a duas populações de hematitas, que aparecem com a diminuição da temperatura, onde, parte desta hematita apresenta a transição de Morin e parte não, como se verifica pelo sinal do gradiente de campo elétrico, medido pelo deslocamento quadrupolar (ϵ , Figura 37). (ver item 1.1.3)

De acordo com os dados das Tabela 5, parte da hematita encontrada na rocha, mesmo a baixa temperatura (110 K), continua apresentando o mesmo valor de $\epsilon = -0,15 \text{ mm s}^{-1}$ encontrado a 298 K, e parte varia de $-0,15 \text{ mm s}^{-1}$, a 298 K, para $+0,26 \text{ mm s}^{-1}$, a 110 K. Comportamento semelhante é verificado para as populações de hematitas presentes no solo, onde, parte da hematita, ϵ varia de $-0,17 \text{ mm s}^{-1}$, a 298 K, para $-0,14 \text{ mm s}^{-1}$, a 110 K; e parte de $-0,17 \text{ mm s}^{-1}$, a 298 K, para $+0,15 \text{ mm s}^{-1}$, a 110 K. Para um melhor ajuste do espectro, foi proposto uma distribuição de probabilidade de campo hiperfino, onde se observou uma variação de campo hiperfino, $B_{hf} = 47,86$ a $50,42$ tesla. Dois campos da distribuição podem ser atribuídos aos sítios de coordenação tetraédrica ($B_{hf} = 50,42$ tesla) e octaédrico ($B_{hf} = 48,96$ tesla) da magnetita e um terceiro campo a maghemita ($B_{hf} = 47,86$ tesla), como já observado para esta amostra à temperatura do ambiente (298 K).

Os espectros Mössbauer obtidos a temperatura do ambiente (298 K) para a rocha sem tratamento químico (Figura 14), apresentam parâmetros hiperfinos (Tabela 6) próximos àqueles obtidos para esta amostra na mesma temperatura após tratamento químico com DCB. No solo (Figura 14), observa-se uma dificuldade de separação do subspectro correspondente do sítio tetraédrico da magnetita do correspondente a maghemita. Isto pode ser explicado, admitindo-se a existência de uma solução sólida, magnetita/maghemita, conforme já reportado por Fabris et. al., 1997 e 1998, Mussel et al., 1999. Metodologicamente, no entanto, um refinamento numérico, como por ajuste de distribuição de campo hiperfino, poderia oferecer mais evidências nesse sentido, ou

novas medidas com aplicação de campo magnético ($B \geq 5$ tesla) poderia confirmar ou não a existência destas fases.

Conforme já observado anteriormente para as amostras de solo e rocha tratadas com DCB, verifica-se também para as amostras sem tratamento químico (Figura 15), a esta temperatura (110 K) duas população de hematitas (Tabela 7). Na rocha, parte da hematita continua apresentando o mesmo valor de $\varepsilon = -0,15 \text{ mm s}^{-1}$ encontrado a 298 K, e parte varia de $-0,15 \text{ mm s}^{-1}$, a 298 K, para $+0,29 \text{ mm s}^{-1}$, a 110 K. No solo, parte da hematita varia $\varepsilon = -0,17 \text{ mm s}^{-1}$ encontrado a 298 K, para -15 mm s^{-1} a 110 K, e parte de $-0,17 \text{ mm s}^{-1}$, a 298 K, para $+0,33 \text{ mm s}^{-1}$, a 110 K.

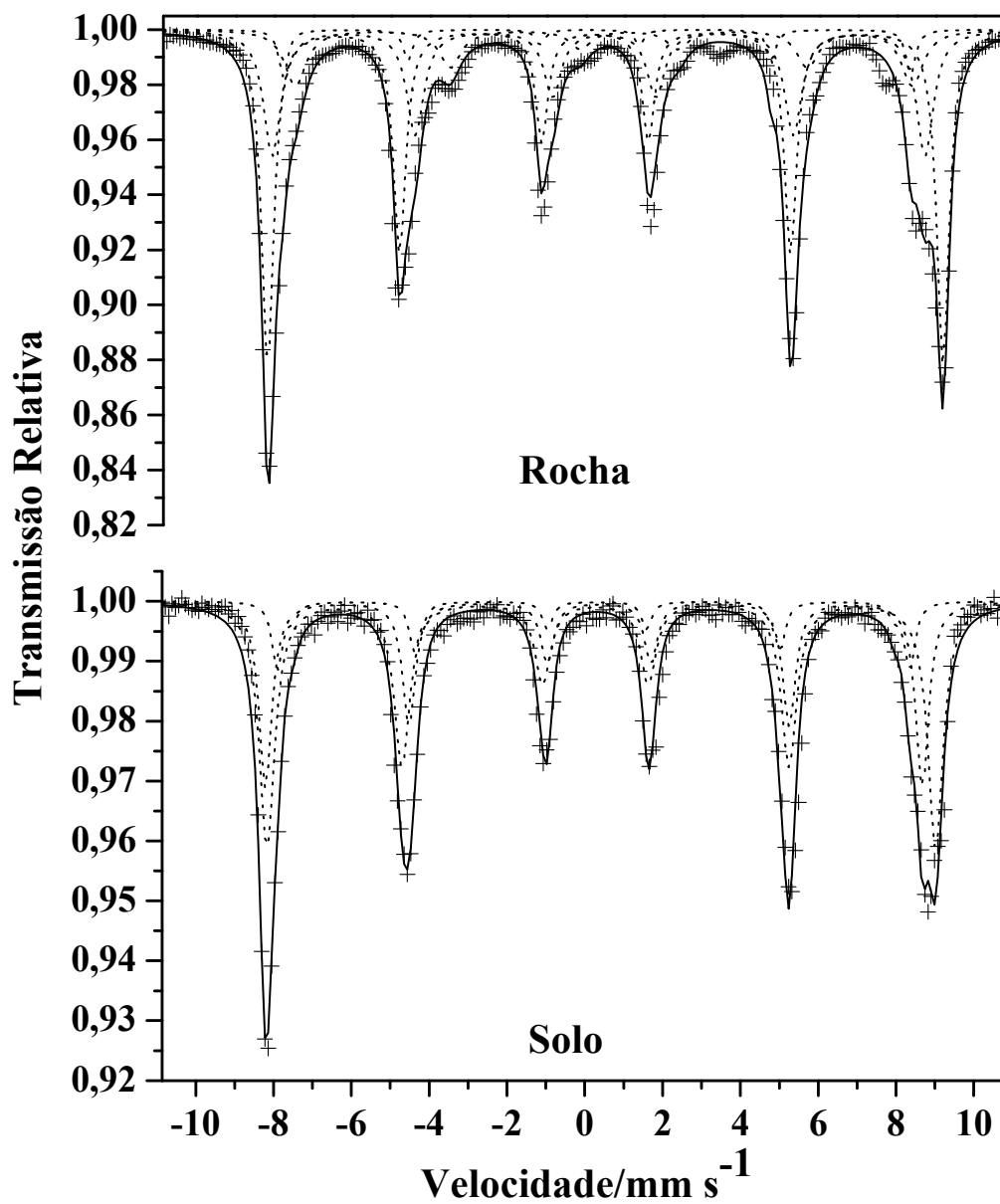


Figura 12 - Espectros Mössbauer da fração magnética da rocha e do solo derivado de itabirito, tratados com DCB, a 110 K.

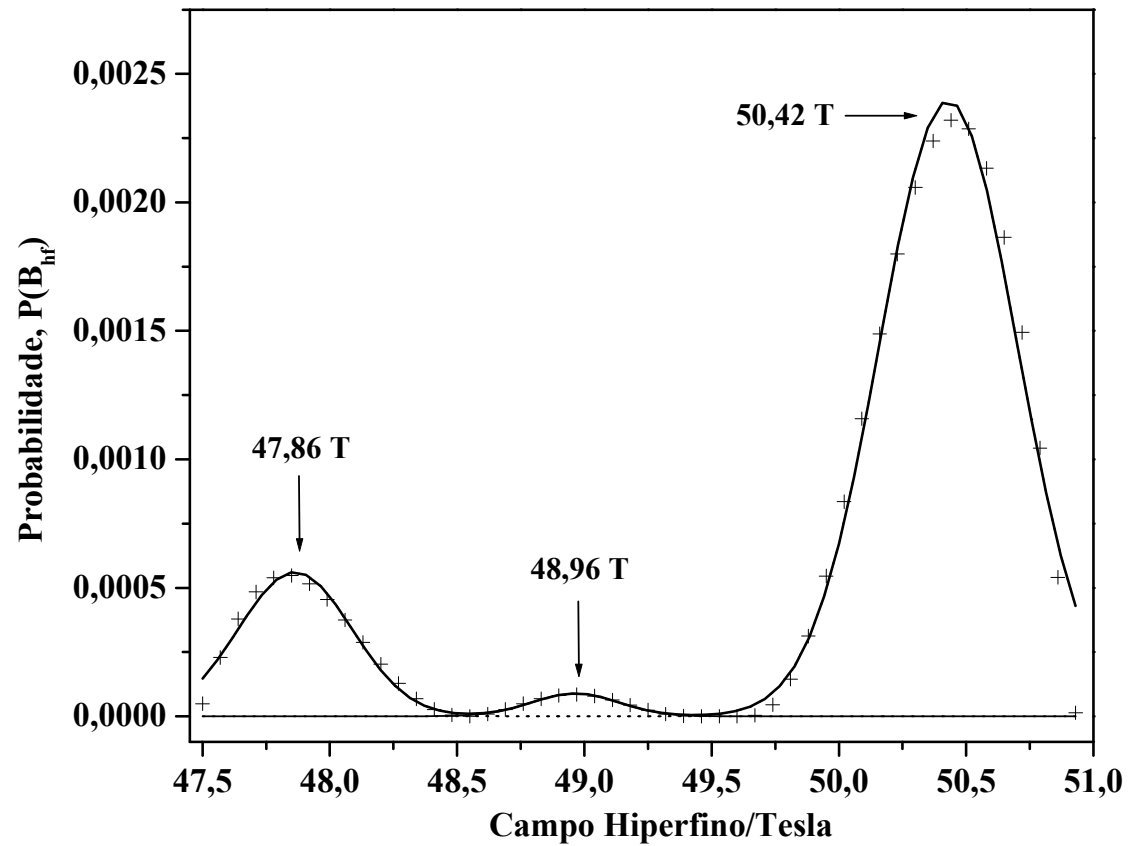


Figura 13 - Curvas de probabilidade de campo hiperfino para o concentrado magnético do solo, obtido a 110 K (Figura 12).

Tabela 5 - Parâmetros Mössbauer referentes às medidas a 110K da fração magnética da rocha e do solo derivado do itabirito, tratados com DCB.

Sítio do ^{57}Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta, \varepsilon/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	AR/%	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	Distribuição B_{hf} Hiperfino
Rocha						
{Magnetita}	0,88(1)	-0,64(1)	49,10(1)	14,6(3)	0,67(2)	
[Magnetita]	0,29(2)	0,19(3)	50,20*	5,1(2)	0,55(1)	
Hematita	0,39(1)-	-0,15(2)*	52,03(1)	30,7(5)	0,34(1)	
Hematita	0,47(2)	0,26(1)	53,80(0)	49,6(3)	0,38(2)	
Solo						
{Magnetita}	0,37(1)	-0,09(1)				48,96
[Magnetita]	0,37(1)	-0,09(1)		11,7(2)		50,42(0)
Maghemita	0,37(1)	-0,09(1)				47,86
Hematita	0,35(2)	-0,14(1)	52,35(5)	34,0(0)	0,35*	
Hematita	0,30(2)	0,15(1)	53,30(2)	54,3(2)	0,35*	

δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; ε = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; B_{hf} = campo hiperfino e AR = área subspectral relativa, Γ - largura à meia altura da linha experimental. Os símbolos { } e [] representam sítios de coordenação Fe-O em simetrias octaédrica e tetraédrica, respectivamente. Os valores entre parênteses são incertezas, estimadas pelo desvio padrão calculado pelo algoritmo de minimização não linear dos erros quadráticos, para ajuste dos espectros, expressas sobre o último algarismo significativo do valor numérico da quantidade física correspondente. *parâmetros fixos durante o ajuste.

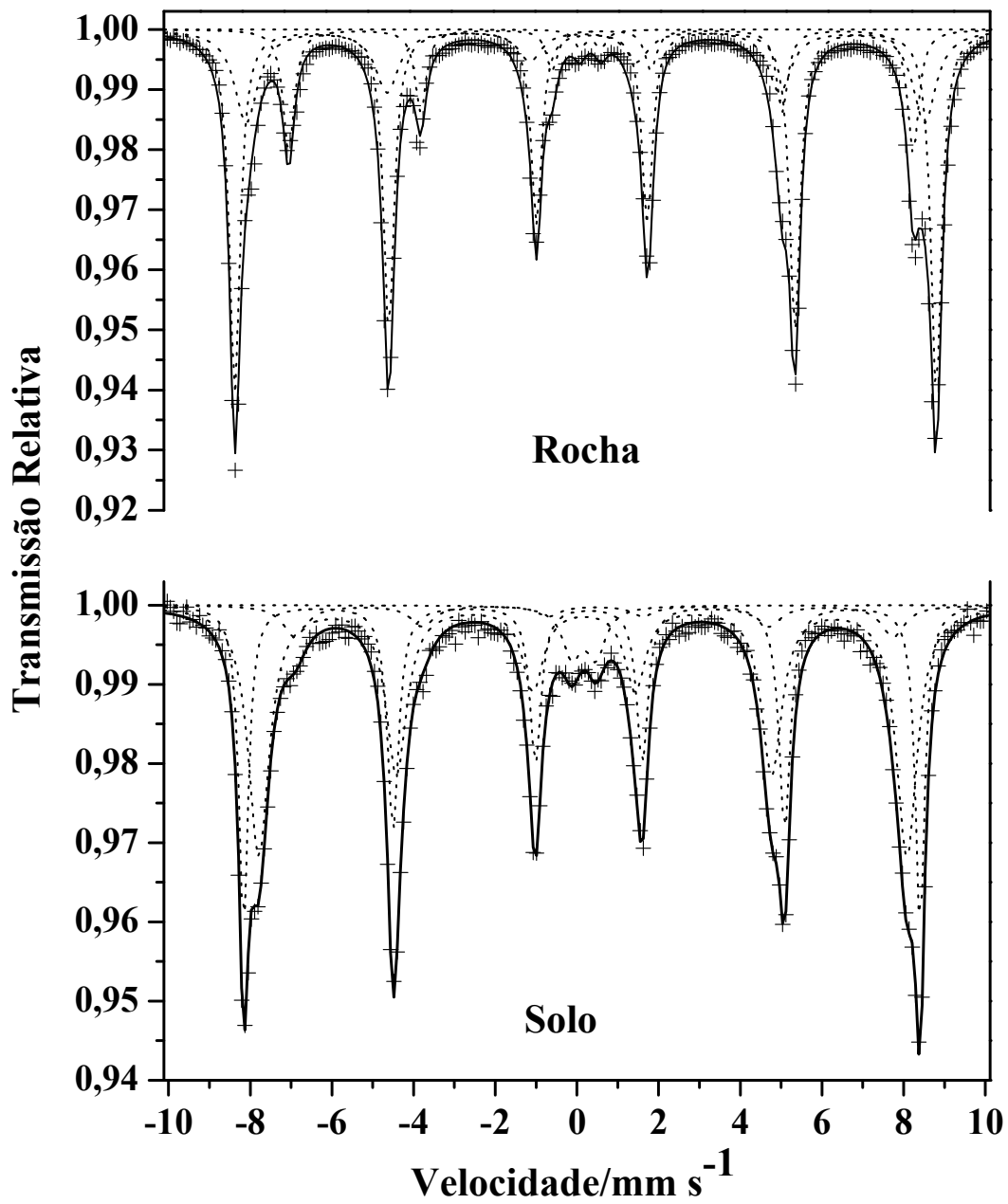


Figura 14 - Espectros Mössbauer da fração magnética da rocha e do solo derivado de itabirito, sem tratamento químico, a 298 K.

Tabela 6 - Parâmetros Mössbauer referentes às medidas a 298K da fração magnética da rocha e do solo derivado de itabirito, sem tratamento químico.

Sítio do ^{57}Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta, \varepsilon/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	AR/%	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$
Rocha					
{Magnetita}	0,58(2)	-0,01(2)	46,26(1)	16,8(1)	0,32(2)
[Magnetita]	0,17(2)	0,04(1)	50,25	26,2(5)	0,55(1)
Hematita	0,38(0)	-0,15(1)	51,97(0)	55,8(4)	0,31(1)
Fe^{3+} Paramagnético	0,32(0)	0,50(0)	0,0(0)	1,2(0)	0,40(2)
Solo					
{Magnetita}	0,41(0)	0,04(4)	45,42(1)	7,4(1)	0,60(3)
[Magnetita] Maghemita	0,17(2)	-0,03(0)	49,21(2)	51,7(1)	0,61(2)
Hematita	0,21(2)	-0,17(0)	51,40(1)	36,5(2)	0,33(1)
Fe^{3+} Paramagnético	0,59(0)	0,0(0)	5,0(2)	4,4(1)	0,55(3)

δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; ε = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; B_{hf} = campo hiperfino e AR = área subspectral relativa, Γ - largura à meia altura da linha experimental. Os símbolos { } e [] representam sítios de coordenação Fe-O em simetrias octaédrica e tetraédrica, respectivamente. Os valores entre parênteses são incertezas, estimadas pelo desvio padrão calculado pelo algoritmo de minimização não linear dos erros quadráticos, para ajuste dos espectros, expressas sobre o último algarismo significativo do valor numérico da quantidade física correspondente.

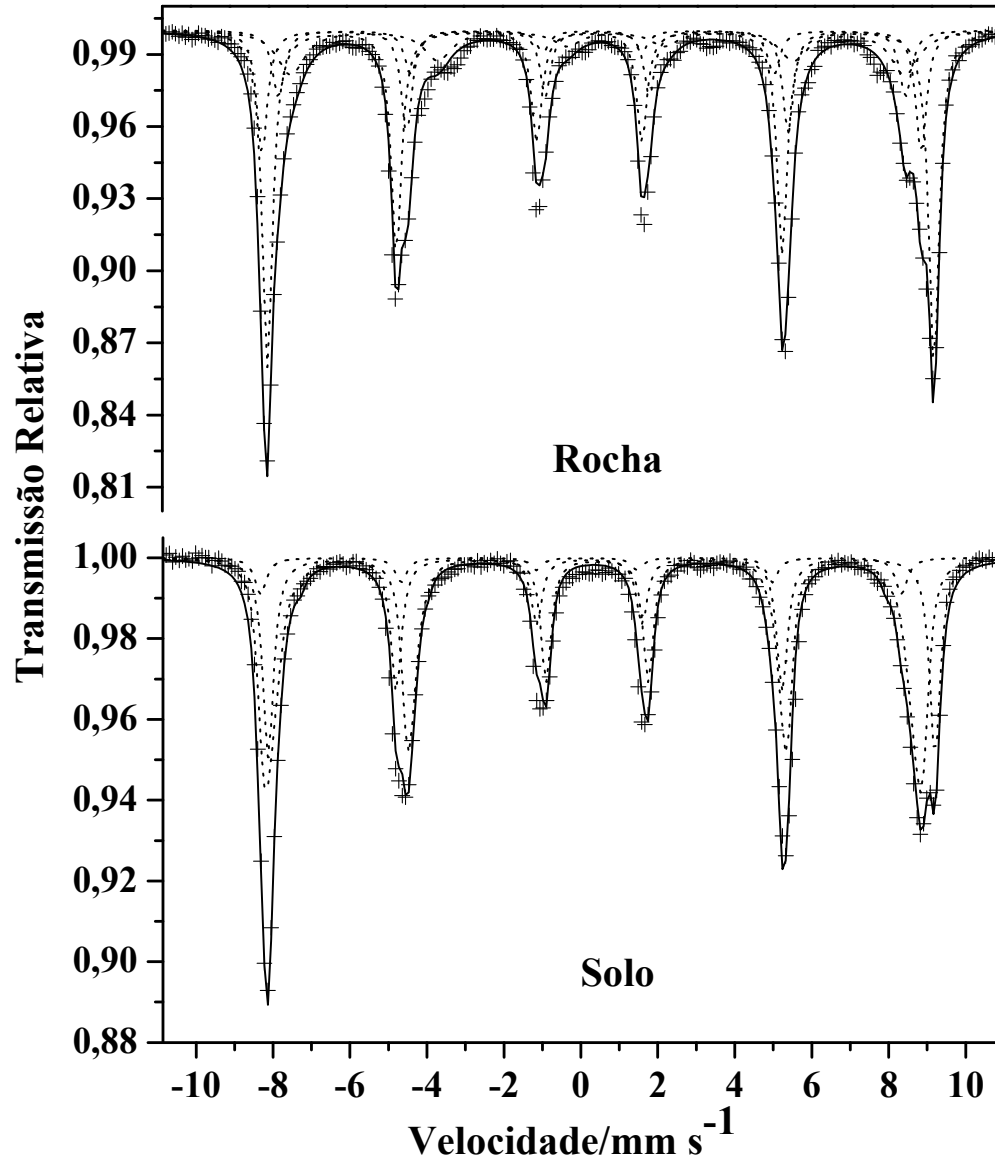


Figura 15 - Espectros Mössbauer da fração magnética da rocha e do solo derivado de itabirito, sem tratamento químico, a 110 K.

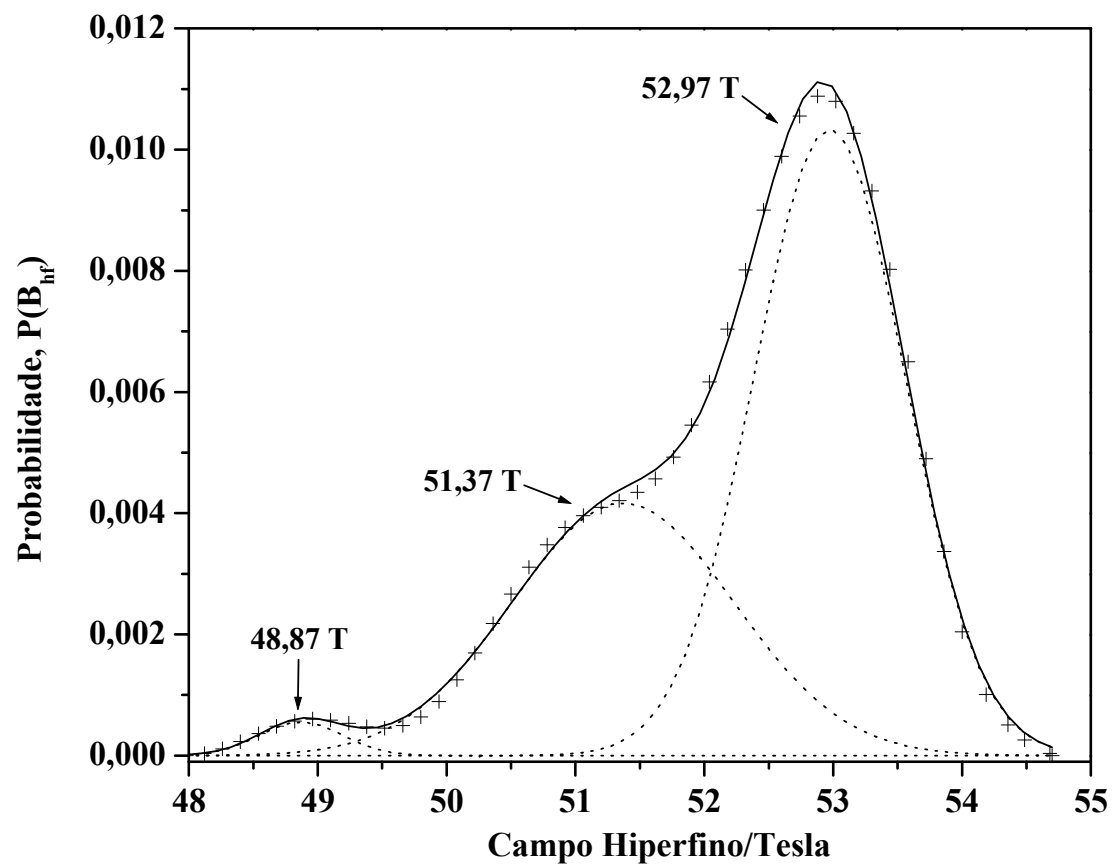


Figura 16 - Distribuição de probabilidade de campo hiperfino (B_{hf}) para o concentrado magnético do solo derivado de itabirito, sem tratamento químico, obtido a 110K(Figura 15).

Tabela 7 - Parâmetros Mössbauer referentes às medidas a 110K da fração magnética da rocha e solo derivado de itabirito, sem tratamento químico.

Mineral	Sítio do ^{57}Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta, \varepsilon/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	AR/%	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	Distribuição B_{hf} Hiperfino
Rocha							
Magnetita	{Magnetita}	0,67(1)	-0,45(1)	48,80(2)	17,5(0)	0,32(1)	
	[Magnetita]	0,30(0)	~0	49,85(2)	11,3(5)	0,36(1)	
Hematita		0,36(1)	-0,15(0)	52,30(1)	22,0(4)	0,32(1)	
Hematita		0,47(0)	0,29(0)	53,00(2)	49,2(3)	0,31(2)	
Solo							
	{Magnetita}						48,87
					57,3(2)		51,37
							52,97
Hematita	Hematita	0,11	-0,15(1)	51,64(6)	9,3(1)	0,35(1)	0,35(1)
	Hematita	0,38(0)	+0,33(0)	53,64(1)	33,4(1)	0,35(1)	0,35(1)

δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; ε = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; B_{hf} = campo hiperfino e AR = área subspectral relativa, Γ - largura à meia altura da linha experimental. Os símbolos { } e [] representam sítios de coordenação Fe-O em simetrias octaédrica e tetraédrica, respectivamente. Os valores entre parênteses são incertezas, estimadas pelo desvio padrão calculado pelo algoritmo de minimização não linear dos erros quadráticos, para ajuste dos espectros, expressas sobre o último algarismo significativo do valor numérico da quantidade física correspondente.

3.1.5 Refinamento Rietveld

A partir dos difratogramas de raios X de pó das amostras de solo e rocha, foram realizados os refinamentos dos dados estruturais pelo método Rietveld, conforme mostrado nas Figura 17 e Figura 18. Foram adotados dados dos modelos estruturais da magnetita e da hematita reportados na literatura (Lindsley, 1976) (os parâmetros finais do ajuste são apresentados nas Tabela 8, Tabela 9 e Tabela 10).

Para se obter um melhor refinamento para o difratograma usou-se a função Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt * Axial divergence asymmetry, o que levou a uma melhor descrição das intensidades das fases individuais, indicadas pelo menor fator de χ^2 global, no valor de 5,15 para a rocha e de 3,56 para o solo. Os desvios do fator R_b e R_f de cada fase e parâmetros finais do ajuste são mostrados na Tabela 8, Tabela 9 e Tabela 10.

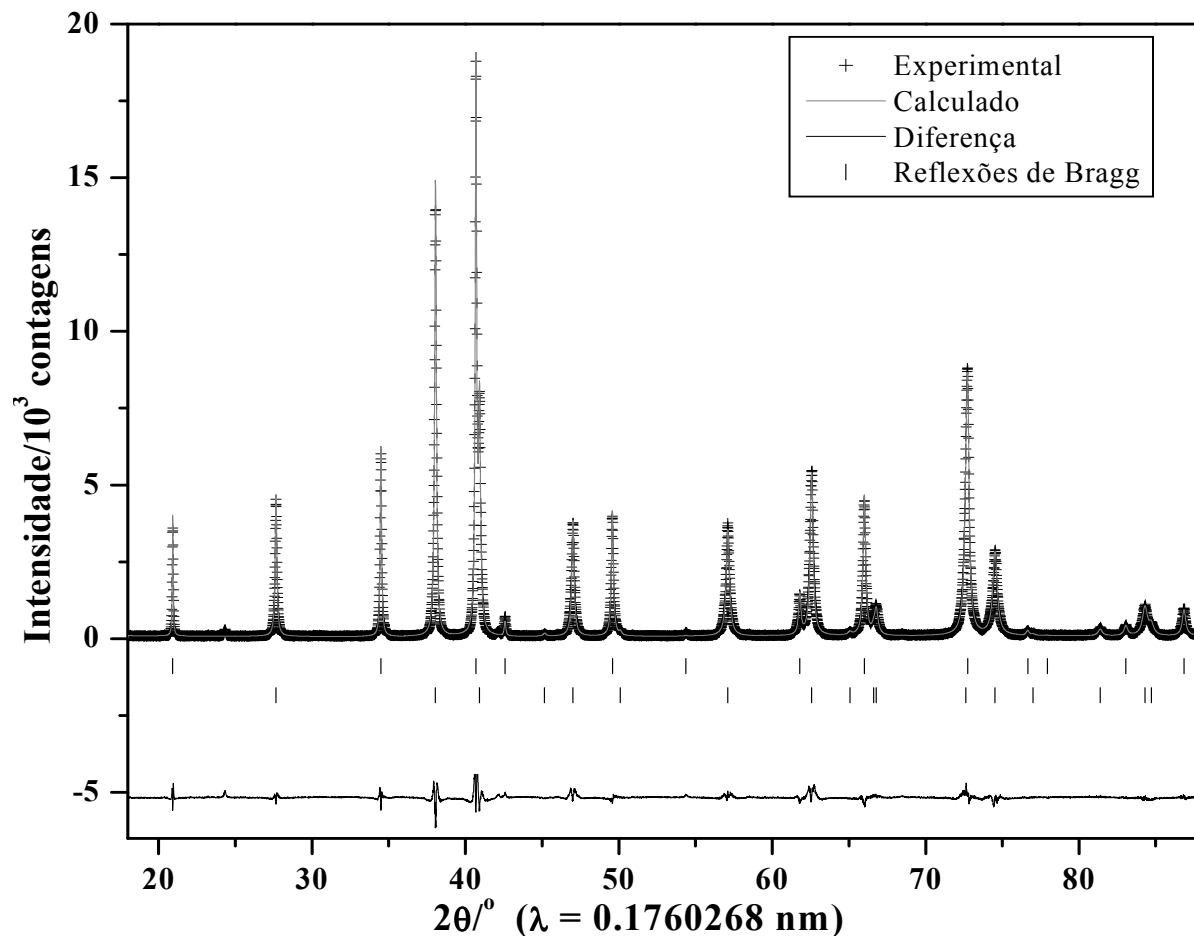


Figura 17 - Difratoograma de raios X (método do pó) da amostra de rocha (concentrado magnético), obtida por refinamento estrutural Rietveld, a partir do difratograma da Figura 7.

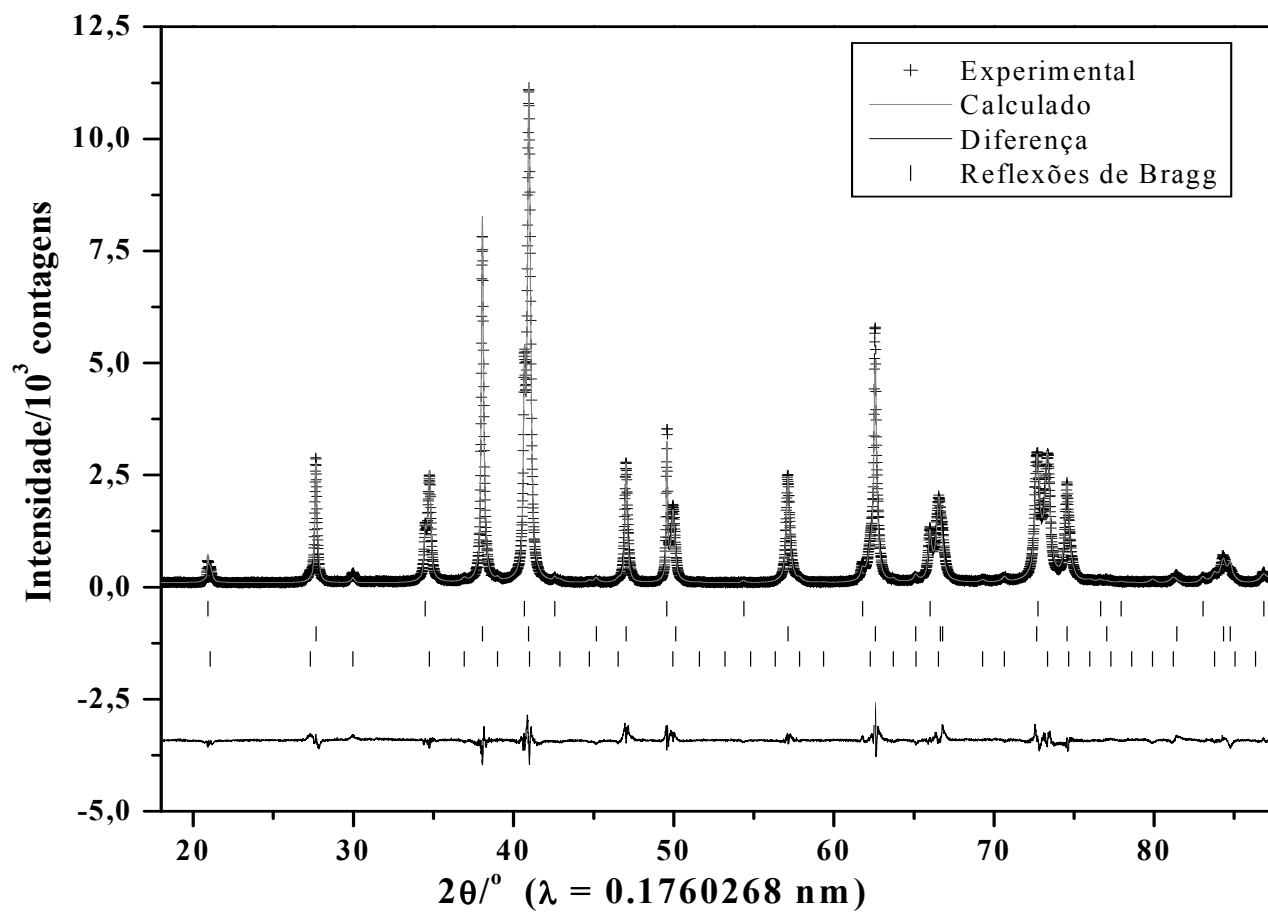


Figura 18 - Difratoograma de raios X (método do pó) da amostra de solo (concentrado magnético), obtida por refinamento estrutural Rietveld, a partir do difratograma da. Figura 8.

Tabela 8 - Dados obtidos do refinamento Rietveld para o concentrado magnético da rocha e do solo derivado de itabirito.

Mineral	Proporção da fase cristalográfica/%	Fator		a/nm	c/nm	V _m /cm ³
		R _b	R _f			
Rocha						
Magnetita	34,5(1)	2,55	2,25	0,83963	-	591,921
Hematita	65,5(4)	3,74	2,96	0,0356	1,3752	302,009
Solo						
Magnetita	11,7(2)	2,88	2,31	0,8397	-	591,985
Maghemita	49,1(1)	4,27	3,81	0,83377	-	301,642
Hematita	39,2(4)	4,96	3,94	0,5033	1,3750	579,588

R_b = fator de Bragg, R_f = fator estrutural; a, c = parâmetros de rede e V_m = volume de célula unitária. Os valores entre parênteses são incertezas do valor numérico, estimado pelo desvio padrão calculado pelo algoritmo de minimização não linear dos erros quadráticos, expressa sobre o último algarismo significativo do valor numérico da quantidade física correspondente.

Tabela 9 - Coordenadas estruturais (x, y, z) e ocupação relativa (OR), obtido para os modelos estruturais dos minerais presentes no concentrado magnético da rocha.

Átomo	X	Y	Z	OR
Magnetita				
[Fe]	0,12500	0,12500	0,12500	0,04167
{Fe}	0,50000	0,50000	0,50000	0,08334
O	0,26098	0,26098	0,26098	0,16680
Hematita				
Fe	0,00000	0,00000	0,35524	0,26000
O	0,30592	0,00000	0,25000	0,50000
{Al ³⁺ }	0,00000	0,00000	0,35524	0,06600

[] = sítio de coordenação tetraédrica; { } = sítio de coordenação octaédrica e O = oxigênio.

Tabela 10 - Coordenadas estruturais (X, Y, Z) e ocupação relativa (OR), obtidos para os modelos estruturais dos minerais presentes no concentrado magnético do solo.

Átomo	X	Y	Z	OR
Magnetita				
[Fe]	0,12500	0,12500	0,12500	0,04167
{Fe}	0,50000	0,50000	0,50000	0,08330
O	0,25158	0,25158	0,25158	0,16667
Maghemita				
[Fe]	-0,00592	-0,00592	-0,00592	0,33333
{Fe}	0,12500	0,36471	-0,11471	0,50000
{Fe}	0,62500	0,62500	0,62500	0,16667
O	0,37540	0,37540	0,37540	0,33333
O	0,12319	0,12398	0,37988	1,00000
Hematita				
Fe	0,00000	0,00000	0,31574	0,33333
O	0,31240	0,00000	0,25000	0,50000

[] = sítio de coordenação tetraédrica; { } = sítio de coordenação octaédrica e O = oxigênio.

A análise quantitativa estimada da fração molar percentual magnetita:hematita na rocha, a partir do refinamento Rietveld, é de 34,5(1):65,5(4), que é próxima àquela obtida pela espectroscopia Mössbauer, de 35,7(3):64,3(1). Fazendo-se a mesma análise para a fração molar percentual magnetita:maghemita:hematita presentes no solo, o valor encontrado através do refinamento Rietveld, é de 11,7:49,1:39,2, sendo próximo aquele obtido a partir da espectroscopia Mössbauer, de 12,6(1):43,8(1):43,4(1).

3.1.6 CONCLUSÕES

A análise por espectroscopia Mössbauer e difração de raios X do concentrado magnético da rocha de itabirito tratado com DCB (magnetização de saturação medida de $\sigma = 36,0 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$) mostra a presença de duas fases mineralógicas: magnetita e hematita. Esta magnetita, já se encontra em estado inicial de intemperização, como observado através dos parâmetros hiperfinos Mössbauer obtidos a 298K. O ajuste do espectro Mössbauer obtido a 110K, revela a presença de duas populações de hematita, uma apresentando a transição de Morin e parte, como se verifica pelo sinal do gradiente de campo elétrico, medido pelo deslocamento quadrupolar. A análise do concentrado magnético do solo tratado com DCB mostra, além das fases encontradas na rocha, a presença de maghemita. Uma vez que é observada uma significativa diminuição no teor da magnetita encontrada no concentrado magnético da rocha em relação àquela encontrada no concentrado magnético do solo, é viável sugerir que parte da magnetita presente na rocha está sendo oxidada a maghemita, que seria a fase intermediária na série de transformação de magnetita para hematita para este tipo de litologia. As medidas Mössbauer realizadas a baixa temperatura (110K) no concentrado magnético da rocha, revelaram do ponto de vista hiperfino, também a presença de duas populações de hematita, onde parte passa pela transição de Morin e parte não.

As análises do concentrado magnético da rocha e de seu solo derivado, sem tratamento químico, à temperatura do ambiente (298K) e à baixa temperatura (110K), mostram pequenas alterações em relação às mesmas amostras tratadas com DCB.

3.2 MINERAIS MAGNÉTICOS DE TUFITO E DE SOLOS DERIVADOS

3.2.1 Composição Química

A composição química das frações magnéticas do tufito e do solo derivado de tufito é apresentada na Tabela 11, expressa como óxidos. Como esperado para a rocha e o solo, foi constatada a presença de materiais com alto teor de ferro, da ordem de aproximadamente 74,6 massa%, para a rocha, e aproximadamente 75,5 massa%, para o solo, em conformidade com valores reportados por Fabris et al., (1994), para esse tipo de litologia. Os teores de alumínio, cromo e titânio sofreram aumentos expressivos em seus teores, quando se vai da rocha para o solo, o que pode sugerir uma concentração relativa destes elementos. Os altos teores de titânio e magnésio podem ser indicativos de minerais com alta substituição isomórfica (Fabris et al., 1994). Não foi detectada a presença Si nas frações magnéticas do solo e da rocha.

Tabela 11 - Composição química total da fração magnética do tufito e do solo derivado.

Amostra	Fe ₂ O ₃	MnO	NiO	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TOTAL
	----- massa% -----							
Rocha	74,6(1)	1,6(3)	1,5(1)	0,25(1)	7,4(3)	1,2(1)	11,7(2)	98,25(2)
Solo	75,50(2)	0,90(1)	0,91(3)	1,34(5)	10,03(2)	1,61(6)	3,95(5)	94,24(3)

3.2.2 Medidas de Magnetização

Na Tabela 12, são apresentados os valores de magnetizações de saturação para os concentrados magnéticos das amostras de rocha e solo sem tratamento e tratadas com DCB (Mehra e Jackson, 1960). Observa-se aumento significativo da magnetização das amostras tratadas com DCB, em relação àquelas sem tratamento, da ordem de 20 % a 30%, para a amostra de tufito e de solo, respectivamente. Estes

resultados são esperados, uma vez que o tratamento químico concentra os óxidos de ferro magneticamente ordenados.

Tabela 12 - Medidas de magnetização

Tratamento Realizado	Magnetização Relativa $\sigma/J T^{-1} kg^{-1}$	
	Rocha	Solo
--	11,6	33,6
DCB	14,0	44,7

3.2.3 Difractometria de Raios X

O difratograma de raios X (método do pó), do concentrado magnético do tufito (Figura 19), apresenta reflexões que permitem caracterizar a presença de óxidos de ferro com estrutura de espinélio, como a magnesioferrita e a maghemita (Silva et al., 2005a; Silva et al, 2005b). Uma vez que as reflexões relativas à maghemita e à magnesioferrita, principalmente a menores ângulos, são bastante coincidentes (ambos os minerais apresentam estrutura cúbica), foi feita a decomposição da reflexão de maior intensidade, relativa ao plano (311) (Figura 19), que permitiu atribuir, a ângulos menores, reflexões correspondentes à magnesioferrita (ficha JCPDS (1980) número 36-0398, dimensão característica da célula unitária cúbica, $a = 0,83873(6)$ nm) e, a ângulos maiores, reflexões correspondentes à maghemita (ficha JCPDS (1980) número 39-1346, dimensão característica da célula unitária cúbica, $a = 0,83512(6)$ nm).

As reflexões do difratograma de raios X do concentrado magnético do solo tratado com DCB foram comparadas com dados das fichas (ficha JCPDS (1980) número 36-0398, para a magnesioferrita e ficha JCPDS (1980) número 39-1346 para a maghemita, indicando somente a presença destas fases. A reflexão que ocorre entre os ângulos 2θ , $34,2^\circ$ a $34,9^\circ$, correspondente aos planos (311) destes minerais, foi decomposta, e os resultados (Figura 20) indica a presença somente destas fases.

Admitindo-se que ambas as espécies magnéticas presentes nas amostras de tufo e do solo apresentem comportamentos idênticos, frente ao ataque com DCB, o enriquecimento relativo, quando se vai da rocha para o solo, permite sugerir ser a magnesioferrita mais estável que a maghemita frente aos processos intempéricos.

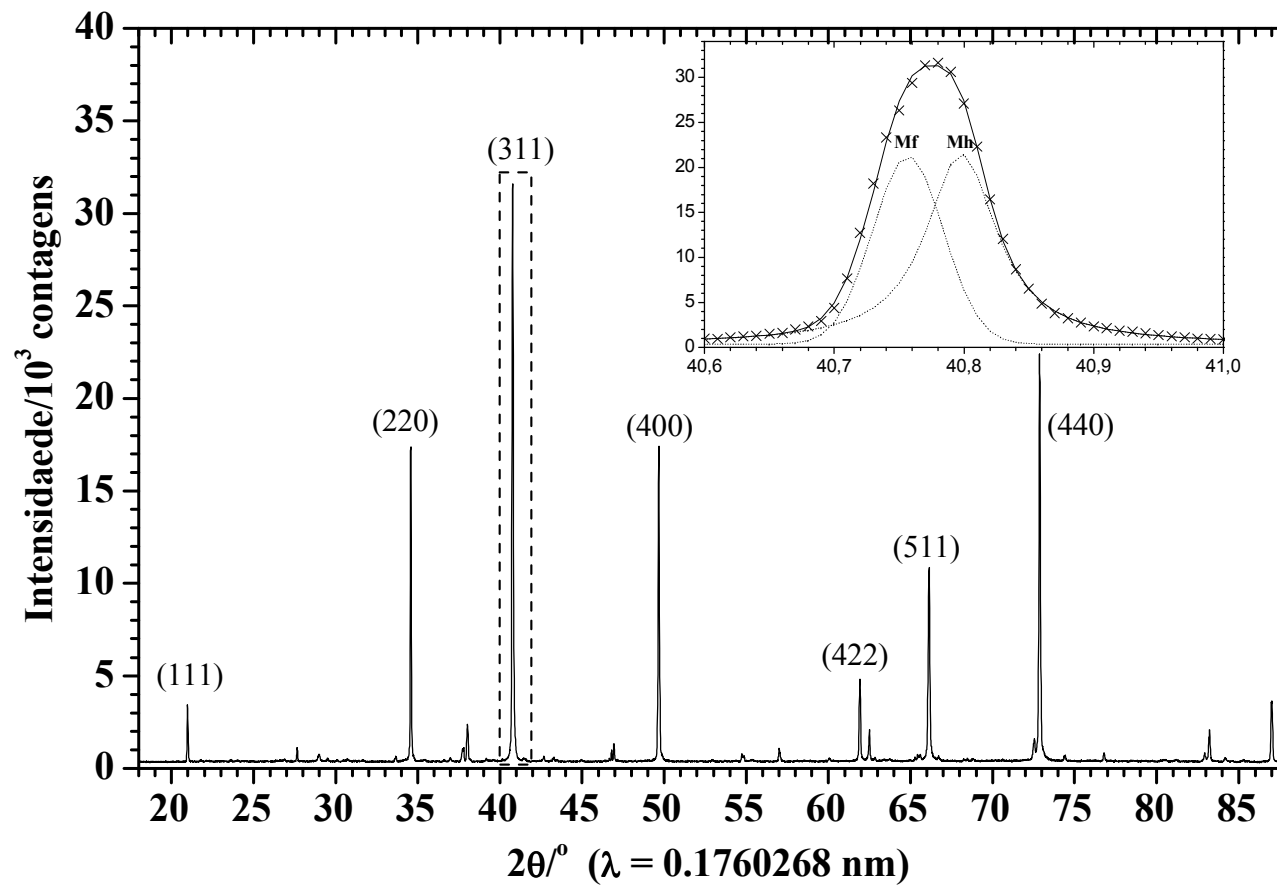


Figura 19 - Difratoograma de raios X da fração magnética do tufito, em destaque a decomposição da reflexão correspondente ao plano (311) das fases maghemita(Mh) e magnesioferrita(Mf).

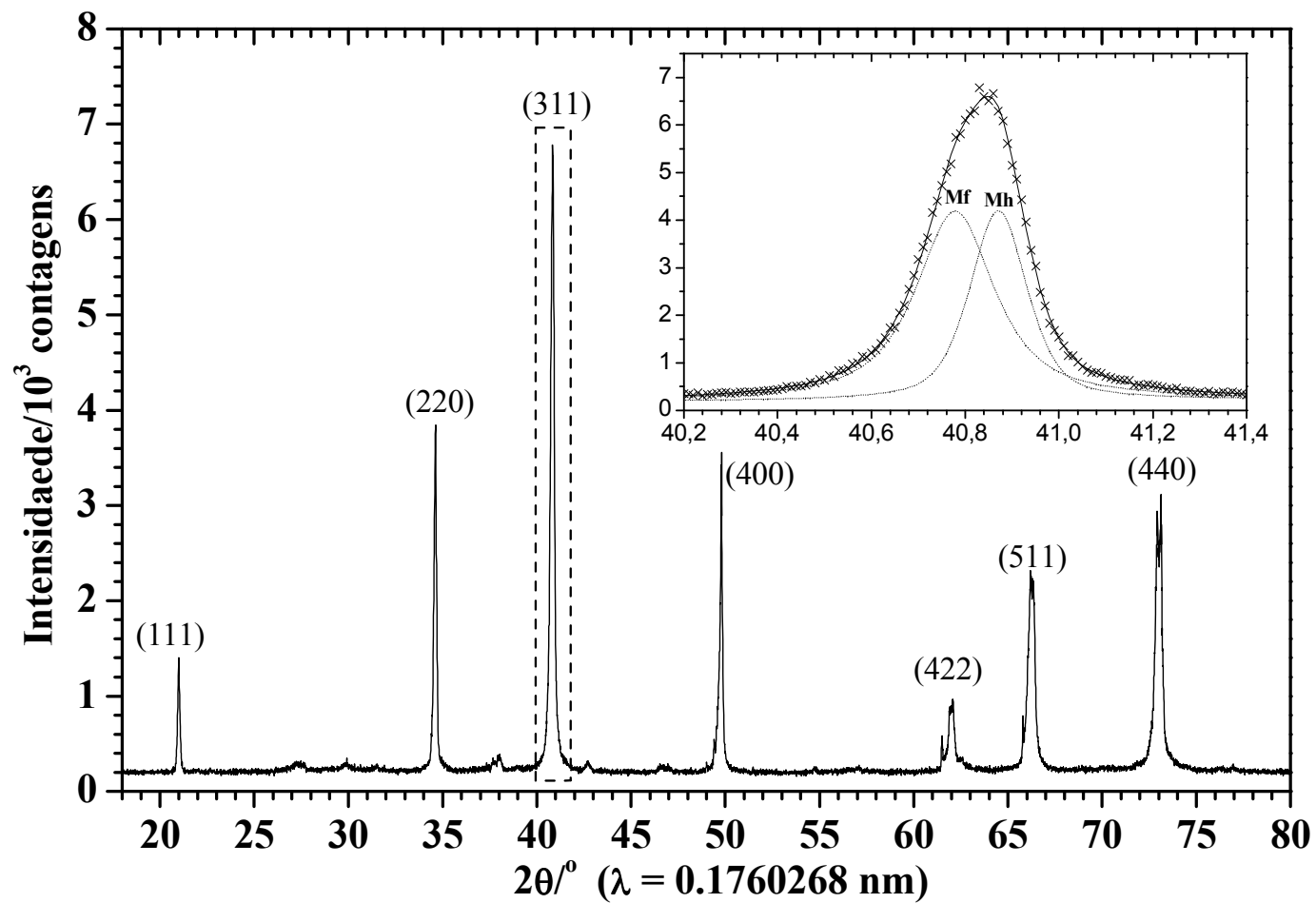


Figura 20 - Difratoograma de raios X da fração magnética do solo derivado do tufito, em destaque a decomposição da reflexão relativa ao plano (311) das fases maghemita(Mh) e magnesioferrita(Mf).

3.2.4 Espectroscopia Mössbauer

O espectro Mössbauer a 298 K (Figura 21) do concentrado magnético do tufito, tratado com DCB foi ajustado com quatro subspectros: três sextetos, devidos a acoplamentos hiperfinos magnéticos, e um duplete, bem menos intenso, devido a Fe^{3+} alto spin, com comportamento (super) paramagnético. Os parâmetros correspondentes às fases são mostrados na Tabela 13. O subspectro com deslocamento isomérico $\delta = 0,34 \text{ mm s}^{-1}$ e campo hiperfino $B_{hf} = 48,90$ tesla é atribuível à maghemita (Murad & Johnston, 1987; Cornell & Schwertman, 1996), enquanto os outros dois, com deslocamentos isoméricos, $\delta = 0,26 \text{ mm s}^{-1}$ e $B_{hf} = 44,5$ e $B_{hf} = 46,6$ tesla, são devidos à magnesioferrita (Hamdeh et al., 1994, Silva et al., 2005a e 2005b). Não foi observada evidência espectral de Fe^{2+} ou de ferro de valência mista, o que exclui a hipótese de ocorrência de magnetita no material magnético.

As medidas Mössbauer realizadas à temperatura do ambiente (298 K) para o concentrado magnético do solo tratado com DCB apresentaram sextetos bastante complexos, com padrão espectral de linhas largas e assimétricas. Para o ajuste do espectro Mössbauer obtido, foi necessária a utilização simultânea de subspectros definidos por linhas de ressonância lorentzianas e por distribuição de campo hiperfino (Figura 21). Os parâmetros hiperfinos, obtidos a partir dos ajustes com lorentzianas são apresentados na Tabela 13. O ajuste foi feito com três subspectros, com $B_{hf} = 47,7$ e $49,06$ tesla, correspondentes respectivamente aos sítios de coordenação octaédrica e tetraédrico da magnesioferrita, e outro, com $B_{hf} = 50,47$ correspondente à maghemita (Sawatzky et al., 1969, De Grave et al., 1979, Silva et al., 2005a, 2005b). Um quarto subspectro (Figura 22), mais largo e assimétrico, para o qual a distribuição de campo hiperfino revela um valor médio provável entre $B_{hf} = 44,4$ e $47,0$ tesla, que pode ser resultante da mistura das fases magnesioferrita e maghemita, de pequenos tamanhos de partículas, a ponto de que não atingirem o completo ordenamento magnético. Murad & Johnston (1987) reportaram que a maghemita, com tamanho médio de partículas $\sim 6,5 \text{ nm}$, é superparamagnética à temperatura do ambiente, mas é magneticamente ordenada, com um espectro Mössbauer constituído de linhas largas e assimétricas, a 80 K. Mesmo para as amostras de solo, não foi encontrada evidência espectral da presença de hematita, que é o produto final, na escala de intemperização dos minerais

encontrados (maghemita e magnetita). Isso pode ser creditado ao tratamento químico com DCB, a que foi submetido o concentrado magnético do tufito e de seu material derivado.

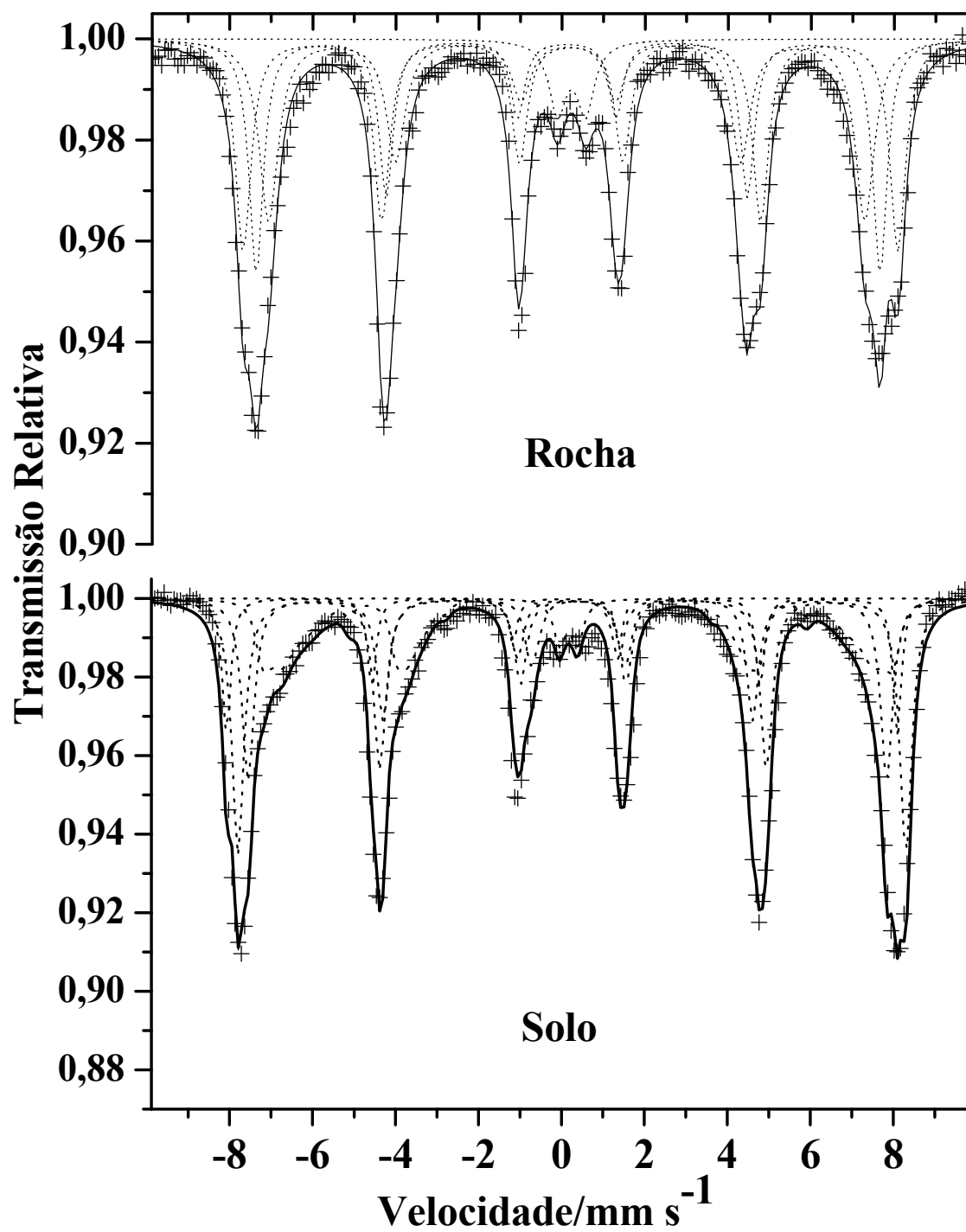


Figura 21 - Espectros Mössbauer da fração magnética do tufito(rocha) e do seu solo derivado, tratados com DCB a 298 K. Os parâmetros hiperfinos correspondentes são apresentados na Tabela 13.

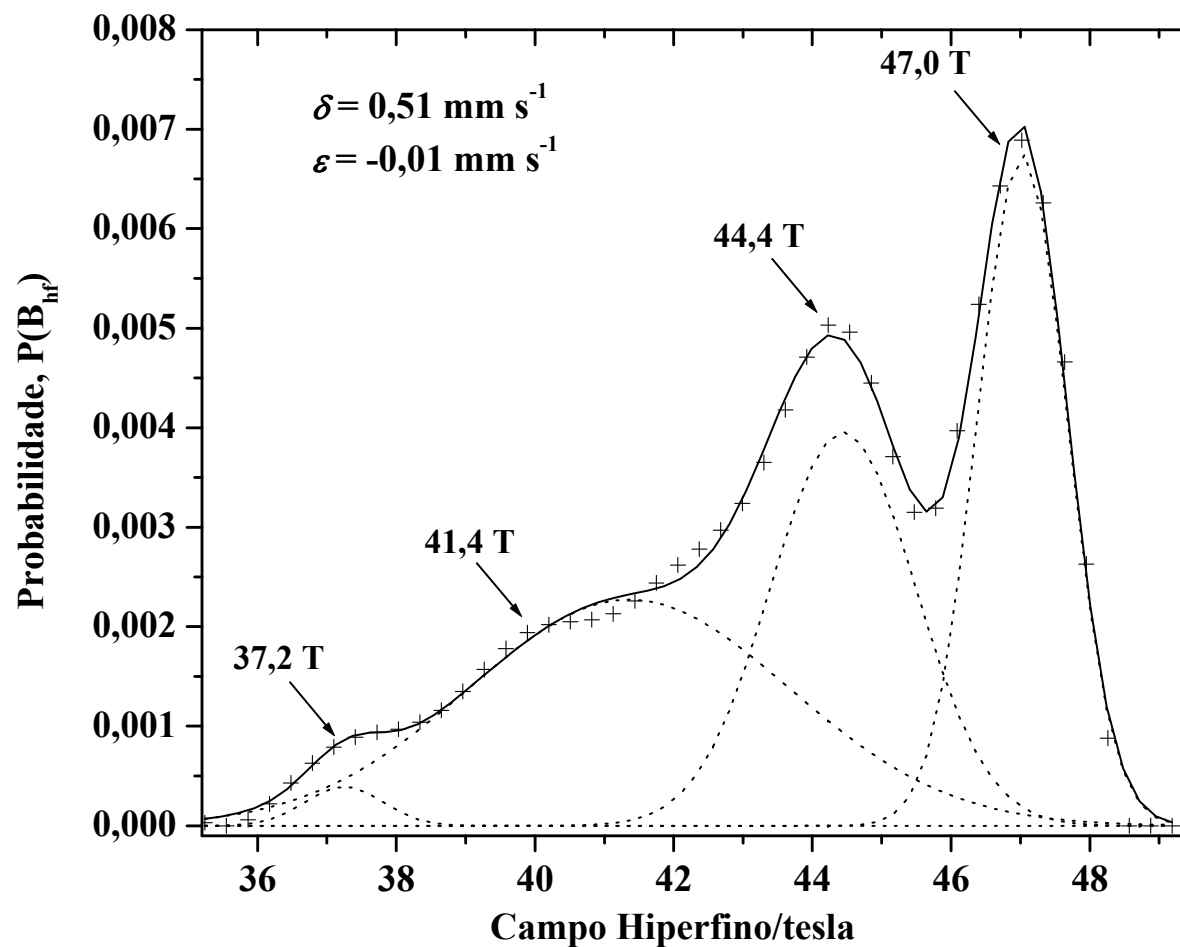


Figura 22 - Distribuição de probabilidade de campo hiperfino (Figura 21) para o concentrado magnético do solo derivado do tufito, obtido a 298K.

Tabela 13 - Parâmetros Mössbauer referentes às medidas a 298K da fração magnética do tufito e do seu solo derivado tratados com DCB.

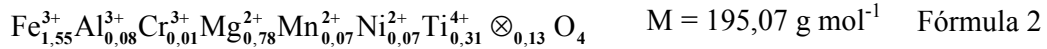
Sítio do ^{57}Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta, \varepsilon/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	AR/%	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	Distribuição B_{hf} Hiperfino
Rocha						
[Magnesioferrita]	0,38(3)	-0,03(1)	44,50(5)	29,0(1)	0,55(2)	
{Magnesioferrita}	0,37(1)	0,03(1)	46,60(2)	35,2(5)	0,40(1)	
Maghemita	0,34(1)	-0,01(1)	48,90(2)	30,3(1)	0,45(2)	
Fe^{3+} paramagnético	0,36(2)	0,68(2)		5,5(2)	0,50(2)	
Solo						
[Magnesioferrita]	0,39(1)	-0,01(2)	47,70(2)	16,2(3)		
{Magnesioferrita}	0,40(1)	-0,03(3)	49,06(2)	25,6(2)		
Maghemita	0,28(2)	-0,02(1)	50,47(2)	27,5(1)		
Fe^{3+} paramagnético	0,30(3)	0,43(1)		2,6(2)		
						36,95
						39,33
	0,51	-0,04		28,1(2)	0,39(2)	42,49
						44,74
						47,04

δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; ε = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; B_{hf} = campo hiperfino e AR = área subspectral relativa, Γ - largura à meia altura da linha experimental. Os símbolos { } e [] representam sítios de coordenação Fe-O em simetrias octaédrica e tetraédrica, respectivamente. Os valores entre parênteses são incertezas, estimadas pelo desvio padrão calculado pelo algoritmo de minimização não linear dos erros quadráticos, para ajuste dos espectros.

As medidas Mössbauer à baixa temperatura dão informações mais detalhadas sobre as estruturas hiperfinas dos óxidos de ferro magnéticos. A análise qualitativa imediata do espectro Mössbauer a 110 K (Figura 23) da amostra de tufito tratada com DCB revela o ordenamento magnético de parte da estrutura superparamagnética, observada à temperatura do ambiente, através da diminuição da intensidade do duplete central. Esse comportamento indica a coexistência de fases de óxidos de ferro com tamanhos de partículas extremamente pequenos (Murad & Johnston, 1987). A essa temperatura, o ajuste foi feito com cinco subspectros: um duplete, atribuído a Fe^{3+} , pouco intenso, (super)paramagnético e dois sextetos atribuíveis a Fe^{3+} na estrutura da magnesioferrita, com deslocamento isomérico em relação ao αFe , $\delta = 0,45 \text{ mm s}^{-1}$ e $B_{hf} = 51,60$ tesla, correspondente ao sítio de coordenação tetraédrico e outro com $\delta = 0,34 \text{ mm s}^{-1}$ e $B_{hf} = 52,98$ tesla, atribuído ao sítio de coordenação octaédrico. Dois outros sextetos são atribuíveis respectivamente aos sítios de coordenação tetraédrico e octaédrico da maghemita, com deslocamentos isoméricos de $\delta = 0,34$ e $0,32 \text{ mm s}^{-1}$ e campos hiperfinos de $B_{hf} = 49,48$ e $50,70$ tesla ; (Cornell and Schwertman, 1996).

Na hipótese de se considerar a ocorrência de magnesioferrita virtualmente estequiométrica nesse tufito, pode-se alocar o ferro e o magnésio nas proporções molares equivalente a estequiometria Fe_2MgO_4 . Para a maghemita, considerando-se as possíveis substituições isomórficas, a composição será correspondente à fórmula $\text{Fe}_{2-x}\text{Y}_x\text{O}_3$, onde Y corresponde aos substituintes isomórficos. Com base nas áreas espectrais Mössbauer e na decomposição da reflexão relativa ao plano (311) dos difratogramas de raios X, distribuiu-se igualmente o teor de ferro, encontrado através da análise química entre as duas espécies. Utilizando-se o programa Formal³ e os teores dos demais elementos, as composições dos óxidos magnéticos corresponderão a:

³Foi utilizado o programa FORMAL (disponível no endereço <http://moss.qui.ufmg.br/~Moss>, em “Available Computer Programs”), para alocação de fórmulas, com dados de composição química.



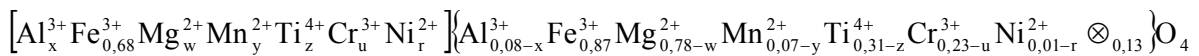
A relação de áreas espectrais relativas aos sítios de coordenação tetraédrica [T] ([AR]) e octaédrica {M} ({AR}) para a magnesioferrita, é de $\frac{\{\text{Fe}\}}{[\text{Fe}]} \approx 1$. No entanto, a fração livre de recuo do sítio octaédrico (f{M}) é 6 % menor do que a do sítio tetraédrico (f[T]), à temperatura do ambiente (O'Neill, 1992), para óxidos de ferro com estrutura do espinélio. A proporção molar de ferro nos dois sítios de coordenação é dada por

$$\frac{\{\text{Fe}\}}{[\text{Fe}]} = \frac{\frac{\{\text{AR}\}}{f_{\{M\}}}}{\frac{[\text{AR}]}{f_{\{T\}}}} \quad \text{Eq. 7}$$

Assim, os dados correspondentes ao concentrado magnético do tufito (Tabela 14) inseridos na Equação 18 levam à razão $\frac{\{\text{Fe}\}}{[\text{Fe}]} = 1,05$, para a magnesioferrita. A partir desta relação, a Fórmula 2 tem a seguinte distribuição iônica:



Os demais cátions da Tabela 11, incluindo a parte residual de Fe^{3+} e de Mg^{2+} , após alocação à magnesioferrita, correspondem à seguinte composição geral da maghemita (Fórmula 3); considerados os valores das áreas espectrais Mössbauer correspondentes (Tabela 14), na Fórmula 7, $\frac{\{\text{Fe}\}}{[\text{Fe}]} = 1,27$, tem-se:



A análise qualitativa do espectro Mössbauer do concentrado magnético do solo derivado de tufito tratado com DCB, a 110 K (Figura 23 e Tabela 14) revela também o ordenamento magnético de parte da estrutura superparamagnética, através da diminuição da intensidade do duplete central e do aumento das áreas dos sítios

crystalinos. Como já observado anteriormente para a amostra de tufito, este comportamento é um indicativo da coexistência de fases de óxidos de ferro com pequenos tamanhos de partículas. O espectro Mössbauer da amostra a essa temperatura exibe cinco subespectros: um duplete, atribuído a Fe^{3+} , pouco intenso, (super)paramagnético, dois sextetos atribuíveis a Fe^{3+} na estrutura da magnetoferrita, com deslocamento isomérico em relação ao αFe , $\delta = 0,45 \text{ mm s}^{-1}$ e $B_{hf} = 51,67 \text{ tesla}$, correspondente ao sítio de coordenação tetraédrico e outro com $\delta = 0,44 \text{ mm s}^{-1}$ e $B_{hf} = 52,95 \text{ tesla}$, atribuído ao sítio de coordenação octaédrico deste mineral e um quarto sexteto, com deslocamento isomérico em relação ao αFe , $\delta = 0,38 \text{ mm s}^{-1}$ e $B_{hf} = 50,35 \text{ tesla}$ correspondente a magnetemita. Observa-se a presença de um quinto subespectro com $B_{hf} = 47,20 \text{ tesla}$, que pode ser atribuído à presença de óxidos de ferro com pequenos tamanhos de partículas. Isso pode ser evidenciado da comparação das áreas desse mesmo espectro a duas temperaturas (298 e 110 K): observa-se com o abaixamento da temperatura, diminuição da área relativa do duplete (super)paramagnético.

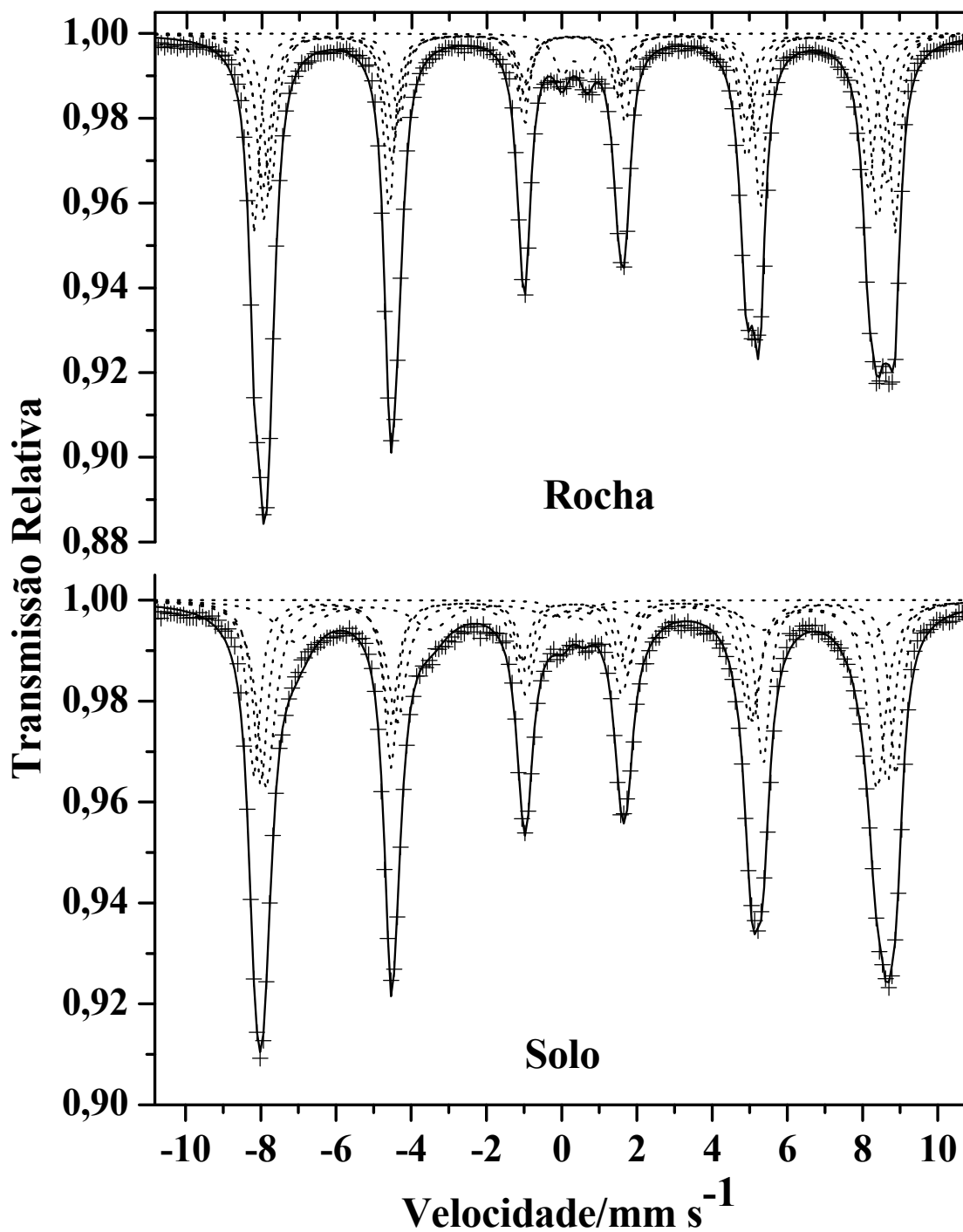


Figura 23 - Espectros Mössbauer da fração magnética do tufito(rocha) e do seu solo derivado, tratados com DCB a 110 K. Os parâmetros hiperfinos correspondentes são apresentados na Tabela 13.

Tabela 14 - Parâmetros Mössbauer referentes às medidas a 110K da fração magnética do tufito e do seu solo derivado tratados com DCB.

Sítio do ^{57}Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta, \varepsilon/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	AR/%	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$
Rocha					
[Magnesioferrita]	0,45(1)	~0	51,60(4)	23,0(1)	0,45(1)
{Magnesioferrita}	0,44(3)	0*	52,98(2)	25,6(5)	0,32(2)
[Maghemita]	0,34(3)	-0,07(1)	49,48(2)	21,3(2)	0,40(1)
{Maghemita}	0,32(1)	-0,05(1)	50,70(2)	27,0(1)	0,42(1)
Fe^{3+} paramagnético	0,43(2)	0,66(1)		3,2(0)	0,50(2)
Solo					
[Magnesioferrita]	0,45(2)	*0,06(1)	51,67(3)	24,6(7)	0,45(1)
{Magnesioferrita}	0,44(1)	-0,05(3)	52,95(2)	25,2(1)	0,40(3)
Maghemita	0,38(1)	-0,06(2)	50,35(1)	34,4(2)	0,58(1)
?	0,83(2)	-0,40(3)	47,20(2)	14,6(1)	1,02(4)
Fe^{3+} paramagnético	0,41(2)	0,55(3)		1,2(1)	0,50(2)

δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; ε = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; B_{hf} = campo hiperfino e AR = área subspectral relativa, Γ - largura à meia altura da linha experimental. Os símbolos { } e [] representam sítios de coordenação Fe-O em simetrias octaédrica e tetraédrica, respectivamente. Os valores entre parênteses são incertezas, estimadas pelo desvio padrão calculado pelo algoritmo de minimização não linear dos erros quadráticos, para ajuste dos espectros, expressas sobre o último algarismo significativo do valor numérico da quantidade física correspondente. * parâmetros fixos durante o ajuste.

Em função da complexidade espectral (linhas largas e assimétricas) observada para a amostra do concentrado magnético do tufito (298 K) sem tratamento químico, a análise numérica do ajuste dos modelos teóricos foi conduzida, simultaneamente, com subspectros definidos por linhas de ressonância lorentzianas e por distribuição de campo hiperfino (Figura 24). A esta temperatura, o ajuste foi conduzido com o auxílio de cinco subspectros, sendo um subspectro atribuído a Fe^{3+} (super)paramagnético, dois subspectros, com deslocamentos em isomérico em relação ao αFe de, $\delta = 0,29$ e $0,30 \text{ mm s}^{-1}$ e de $B_{hf} = 45,61$ e $47,43$ tesla atribuídos, respectivamente, aos sítios de coordenação tetraédrica e octaédrico da magnesioferrita e um quarto subspectro, exibindo $\delta = 0,36 \text{ mm s}^{-1}$ e $B_{hf} = 49,43$ tesla, atribuído a maghemita. Quantitativamente, observa-se uma diminuição das áreas espectrais correspondentes às fases encontradas da amostra sem tratamento químico em relação aquela tratada com DCB. Isto é evidenciado através do aparecimento de um quinto subspectro, mais largo e assimétrico, para o qual a distribuição de campo hiperfino revela um valor médio provável de $B_{hf} = 43,54$ tesla, que pode ser resultante da mistura de fases de óxidos de ferro com pequenos tamanhos de partículas, a ponto de não atingirem o completo ordenamento magnético. Mesmo na amostra de tufito sem tratamento químico, não foi observada evidência espectral da presença de hematita.

Na análise Mössbauer da fração magnética do solo sem tratamento químico, obtido à temperatura do ambiente (298 K), observam-se linhas de ressonância ainda mais largas e assimétricas do que as encontradas para o espectro da fração magnética do tufito. Há, pois, certa dificuldade da separação dos subspectros correspondentes ao sítio de coordenação octaédrico da magnesioferrita e os octaédrico e tetraédrico da maghemita, uma vez que os mesmos se sobrepõem. O melhor ajuste foi feito com cinco subspectros: um subspectro atribuído a presença de Fe^{3+} (super)paramagnético; dois outros subspectros, com campos hiperfinos variando de, $B_{hf} = 47,70$ a $49,37$ tesla e deslocamentos isoméricos em relação ao αFe de, $\delta = 0,23$ e $0,31 \text{ mm s}^{-1}$, correspondendo respectivamente às fases minerais magnéticas magnesioferrita e maghemita. Um quarto subspectro, apresentado $\delta = 0,23 \text{ mm s}^{-1}$, $B_{hf} = 50,70$ tesla e $\varepsilon = -0,10 \text{ mm s}^{-1}$, atribuído à hematita. Há ainda um quinto subspectro, cuja distribuição de campo hiperfino revela um valor médio mais provável entre $B_{hf} \approx 43,3$ e 47 tesla. Para uma maior qualidade do ajuste, é necessário

o abaixamento da temperatura, o que produziria um aumento do ordenamento magnético das partículas de pequenos tamanhos) e/ou a aplicação de campo magnético.

Como já era esperado, com o abaixamento da temperatura (110 K), conseguiu-se melhor separação espectral das linhas de ressonância das amostras. Para o concentrado magnético do tufito sem tratamento, observa-se uma melhor separação entre as linhas correspondentes à magnetoferrita e à maghemita (Tabela 14); uma vez que à temperatura do ambiente os subspectros se sobrepõem, dificultando o ajuste. Para o concentrado magnético do solo, mesma a baixa temperatura, ainda persiste a dificuldade de identificação espectral das linhas da magnetoferrita e da maghemita e do completo ordenamento de parte do material. Isso pode ser minimizado através de medidas realizadas à temperaturas ainda menores (4 K), com a aplicação de campo magnético ou com a busca de tratamentos químicos, para dissolução preferencial de misturas minerais (além do aqui utilizado), como as dessas amostras de solo, com magnetoferrita+maghemita. Observa-se, do ponto de vista hiperfino, nesta amostra, a presença de duas populações de hematitas em proporções praticamente equivalentes: parte passa pela transição de Morin e outra não, como se verifica pelo sinal do gradiente de campo elétrico, medido pelo deslocamento quadrupolar (ϵ) (Tabela 16). De acordo com os dados, para parte da hematita, ϵ varia de $-0,10 \text{ mm s}^{-1}$ a 298 K para $-0,18 \text{ mm s}^{-1}$, a 110 K; e parte de $-0,10 \text{ mm s}^{-1}$, a 298 K, para $0,19 \text{ mm s}^{-1}$ a 110 K.

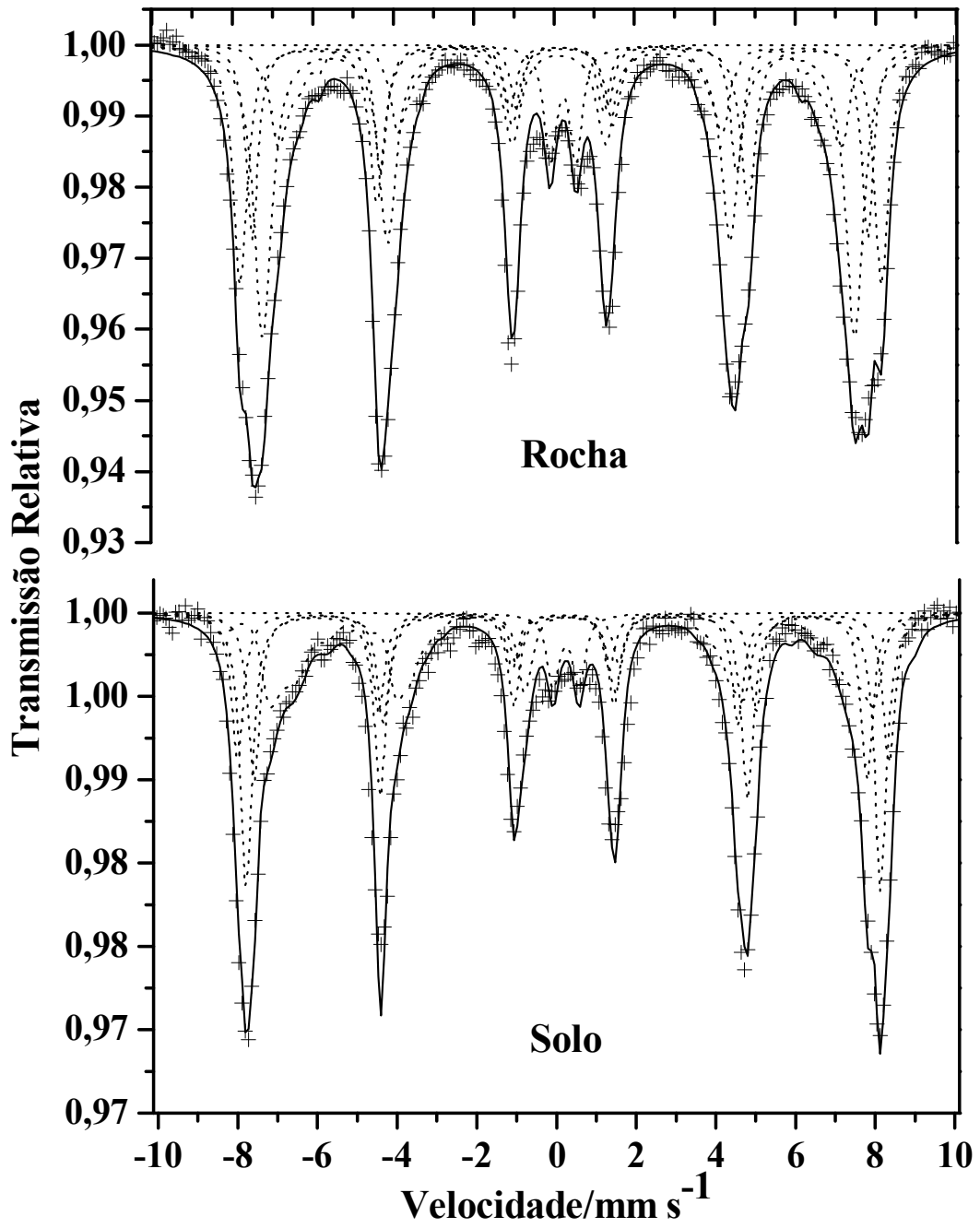


Figura 24 - Espectros Mössbauer da fração magnética do tufito(rocha) e do seu solo derivado, sem tratamento químico, a 298 K.

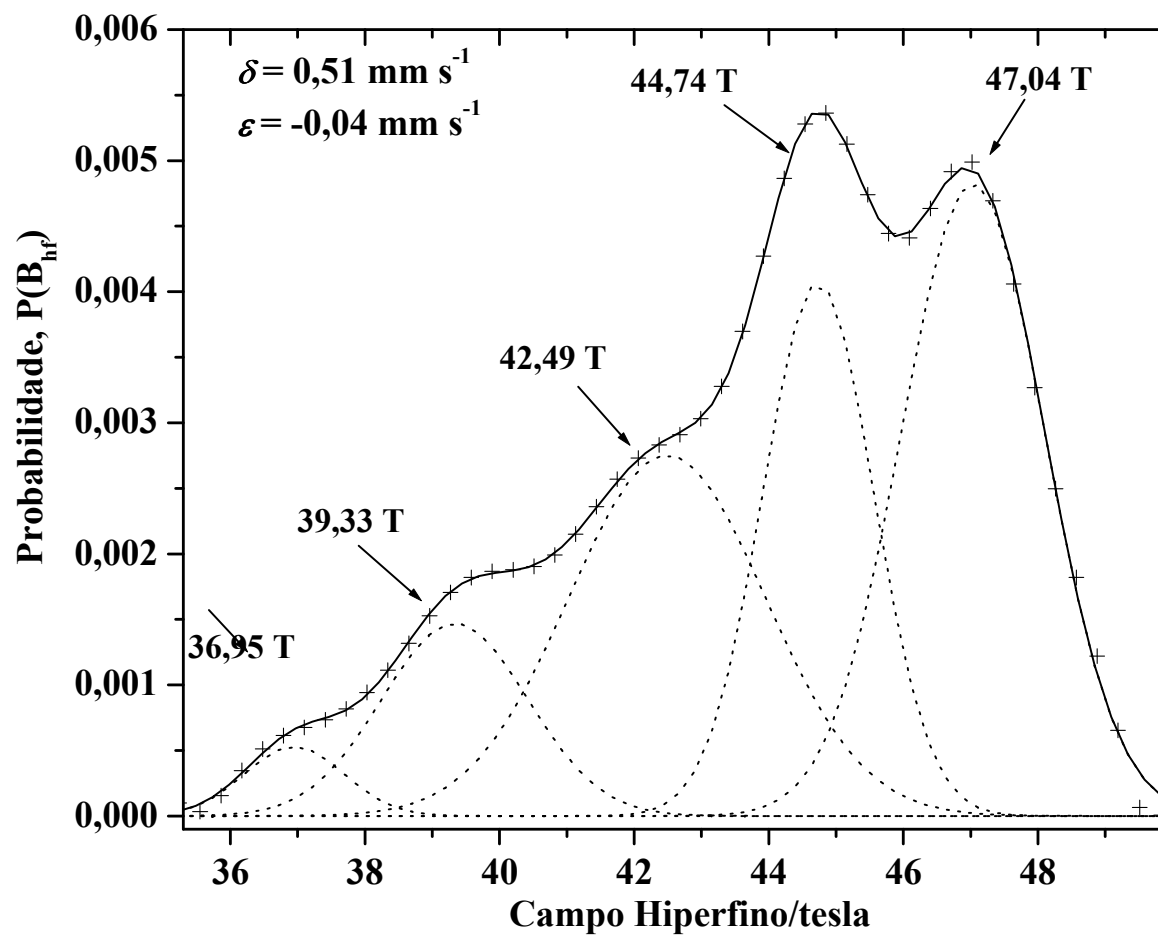


Figura 25 - Distribuição de probabilidade de campo hiperfino do concentrado magnético do tufito, sem tratamento químico, obtido a 298K (Figura 24)

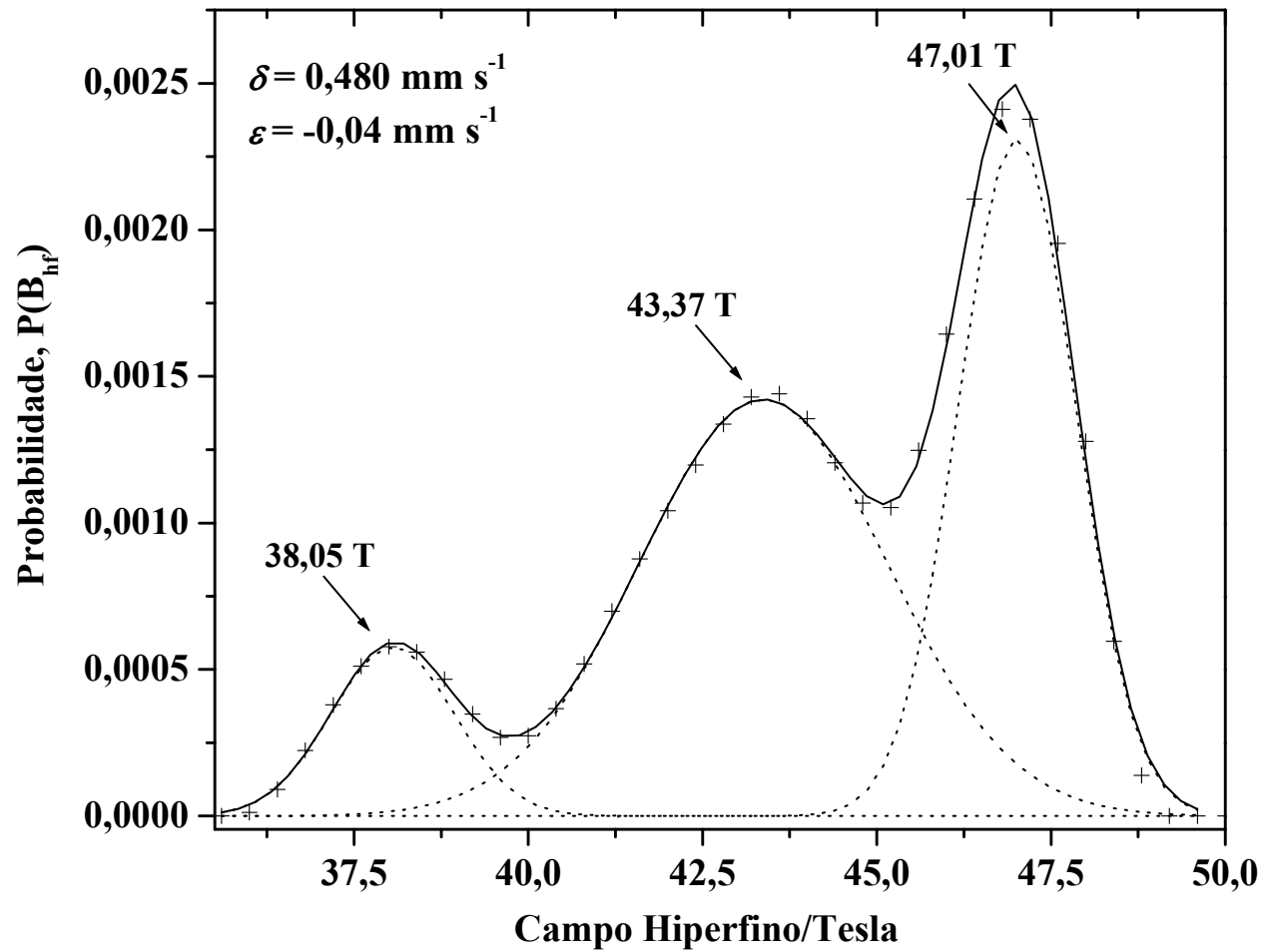


Figura 26 - Curvas de probabilidade da distribuição de campo hiperfino do concentrado magnético do solo, sem tratamento químico, obtido a 298K (Figura 24)

Tabela 15 - Parâmetros Mössbauer referentes às medidas a 298K da fração magnética do tufito e do seu solo derivado sem tratamento químico.

Sítio do ^{57}Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta, \varepsilon/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	AR/%	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	Distribuição B_{hf} Hiperfino
Rocha						
[Magnesioferrita]	0,40(4)	~0	45,61(4)		0,52(2)	
{Magnesioferrita}	0,410(2)	0,03(3)	47,43(2)		0,35(1)	
Maghemita	0,36(2)	-0,03(2)	49,43(1)		0,42(2)	
Fe ³⁺ paramagnético	0,40(2)	0,64(3)			0,45(2)	
	0,318	~0				40,19
						42,68
						43,54
						44,12
Solo						
{Magnesioferrita}	0,23(1)	0,00(1)	47,70(1)	18,9(2)	0,35(2)	
Maghemita	0,31(2)	-0,01(3)	49,37(1)	31,1(1)	0,42(1)	
Hematita	0,34(1)	-0,10(2)	50,70(7)	17,0(3)	0,35(1)	
Fe ³⁺ paramagnético	0,41(1)	0,59(3)		4,1(2)	0,50(2)	
	0,48	0,04		28,9(2)		38,05
						43,37
						47,01

δ = deslocamento isomérico relative ao αFe ; ε = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; B_{hf} = campo hiperfino e AR = área subspectral relativa, Γ - largura à meia altura da linha experimental. Os valores entre parênteses são incertezas do valor numérico, estimadas pelo desvio padrão calculado pelo algoritmo de minimização não linear dos erros quadráticos, para ajuste dos espectros, expressas sobre o último algarismo significativo do valor numérico da quantidade física correspondente, * parâmetros fixos durante o ajuste.

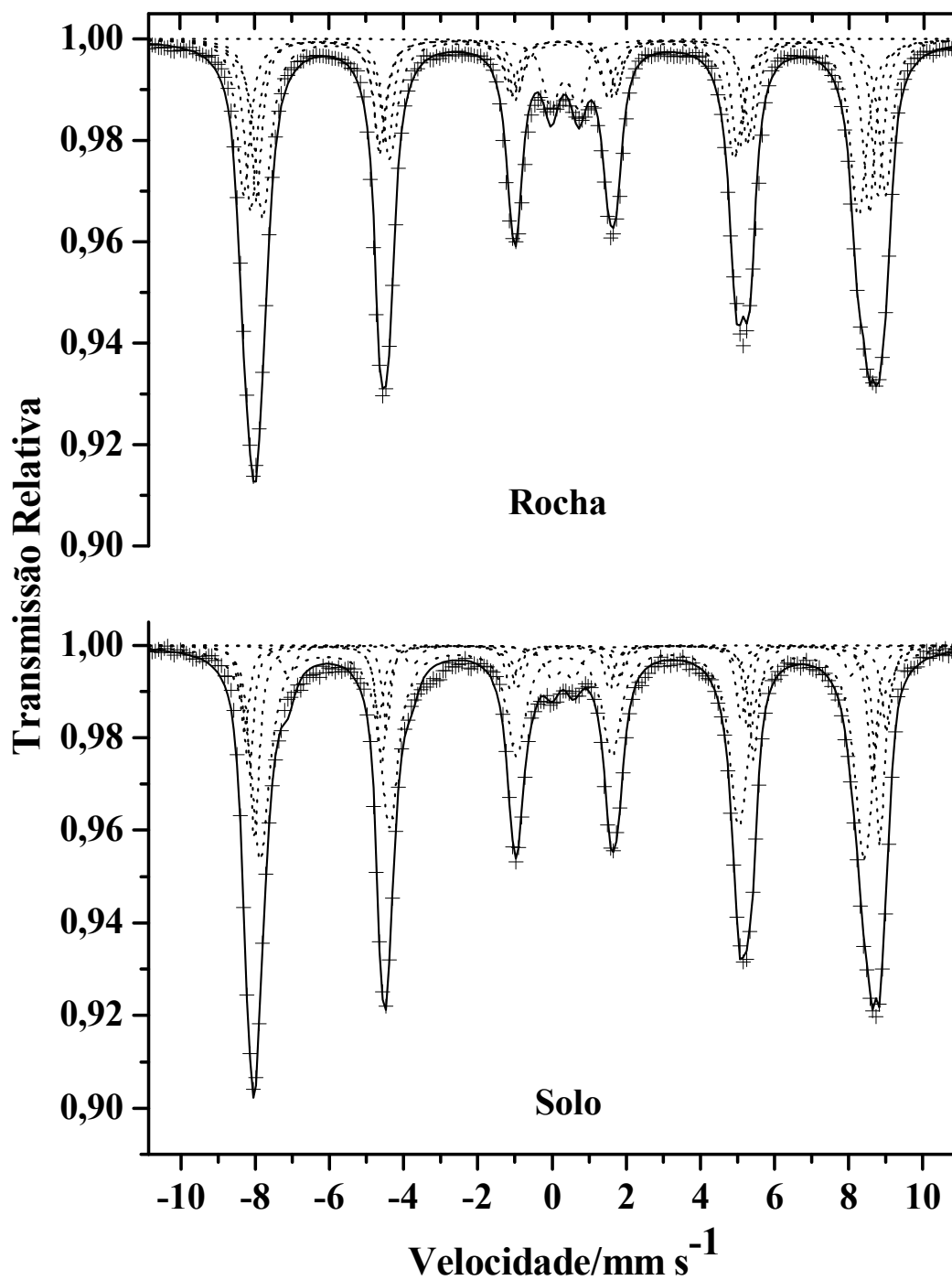


Figura 27 - Espectros Mössbauer da fração magnética do tufito (rocha) e do seu solo derivado, sem tratamento químico, obtido a 110 K.

Tabela 16 - Parâmetros Mössbauer referentes às medidas a 110K da fração magnética do tufito e do seu solo derivado sem tratamento químico.

Sítio do ^{57}Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta, \varepsilon/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	AR/%
Rocha					
[Magnesioferrita]	0,41(3)	~0	51,82(1)	0,36(4)	19,4(1)
{Magnesioferrita}	0,35(1)	-0,02(1)	53,52(1)	0,41(3)	21,5(3)
{Maghemita}	0,25(2)	-0,04(1)	49,67(2)	0,51(4)	31,0(1)
[Maghemita]	0,21(2)	0,02(1)	51,54(1)	0,39(2)	22,7(4)
Fe^{3+} paramagnético	0,34(1)	0,73(2)		0,50(2)	5,4(2)
Solo					
{Magnesioferrita}	0,46(2)	-0,05(2)	53,70(2)	0,31(4)	12,0(1)
Maghemita + Magnesioferrita	0,39(3)	-0,05(6)	50,47(1)	0,59(2)	50,7(2)
?	0,65(6)	-0,14(7)	47,07(2)	0,45(1)	4,6(2)
Hematita	0,39(2)	-0,18(2)	52,11(2)	0,46(2)	13,4(1)
Hematita	0,39(2)	0,19(8)	52,28(2)	0,31(2)	16,8(1)
Fe^{3+} paramagnético	0,39(1)	0,57(1)		0,50(1)	2,5(1)

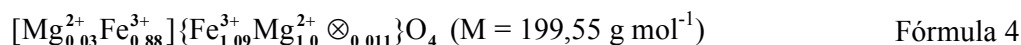
δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; ε = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; B_{hf} = campo hiperfino e AR = área subspectral relativa, Γ - largura à meia altura da linha experimental. Os símbolos { } e [] representam sítios de coordenação Fe-O em simetrias octaédrica e tetraédrica, respectivamente. Os valores entre parênteses são incertezas, estimadas pelo desvio padrão calculado pelo algoritmo de minimização não linear dos erros quadráticos, para ajuste dos espectros, expressas sobre o último algarismo significativo do valor numérico da quantidade física correspondente. * parâmetros fixos durante o ajuste.

3.2.5 Refinamento Rietveld

O refinamento estrutural pelo método de Rietveld para a amostra de tufito tratada com DCB, leva ao difratograma de raios X numericamente ajustado da Figura 28. Foram adotados dados dos modelos estruturais da magnesioferrita e da maghemita reportados na literatura (Sawatzky, 1969).

Para um melhor refinamento do difratograma usou-se a função Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt * Axial divergence asymmetry, o que levou a uma melhor descrição das intensidades das fases individuais, indicadas pelo menor fator de χ^2 global, 3,96, para o concentrado magnético do solo. Os desvios dos fatores R_b e R_f de cada fase e os parâmetros finais do ajuste são mostrados na Tabela 17.

O refinamento estrutural permite finalmente estabelecer a distribuição iônica na magnesioferrita, bem como as proporções das fases magnéticas presentes na amostra. A fórmula estimada para a magnesioferrita é



Este resultado é similar ao obtido a partir de dados de análises químicas e de espectroscopia Mössbauer (Fórmula 5), exceto quanto a um pequeno desequilíbrio de cargas, provavelmente devido a uma deficiência de Fe^{3+} , no sítio octaédrico, levando à relação $\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Mg}^{2+}} = 1,98$, e não a ideal, $\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Mg}^{2+}} = 2$ esperada para uma estrutura estequiométrica. Como consequência surgem vacâncias, aqui alocadas no sítio octaédrico.

O parâmetro de rede da célula cúbica da magnesioferrita, presente no concentrado magnético do solo, obtidos por meio do refinamento Rietveld, é igual a $a = 0,837563$ nm. Silva et al (2005), estudando o concentrado magnético de um tufito (material de origem do solo estudado), caracterizou neste material pela primeira vez a magnesioferrita, obtendo através do refinamento Rietveld, parâmetros de rede da ordem de $a = 0,83793(3)$ nm. A dimensão de uma célula unitária cúbica para uma magnesioferrita sintética é, $a = 0,8387(6)$ nm (ficha JCPDS (1980) número 36-0398). Observa-se uma diferença de 0,14% quando se compara a magnesioferrita sintética

com aquela encontrada no solo estudado e de 0,09% quando se comparado à magnetoferrita encontrada no tufito (Silva et al., 2005) para aquela encontrada no solo. Comparando-se os parâmetros de rede da magnetoferrita com os da maghemita (ficha JCPDS (1980) número 39-1346, dimensão característica da célula unitária cúbica, $a = 0,83512(6)$ nm), ambas estequiométricas, observa-se uma diferença de 0,4% quando se compara a magnetoferrita com a maghemita. Da magnetoferrita encontrada no solo, para a maghemita estequiométrica, os dados mostram uma diferença de 0,2%. Estes valores sugerem que durante os processos intempéricos, a magnetoferrita tende à uma maghemita com alto teor de substituição do ferro por magnésio ($\text{MgFe}_2\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{Mg}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$), chamada mg-magemita, conforme já reportado por Fabris (1994 e 1995). Silva et al (2005), estudando um perfil de solo desenvolvido de tufito, observou uma diminuição no tamanho de partículas e nas áreas espectrais Mössbauer da magnetoferrita quando se vai da base para o topo do perfil, com conseqüente aumento das áreas espectrais da maghemita, sugerindo também, a transformação da magnetoferrita como proposto anteriormente.

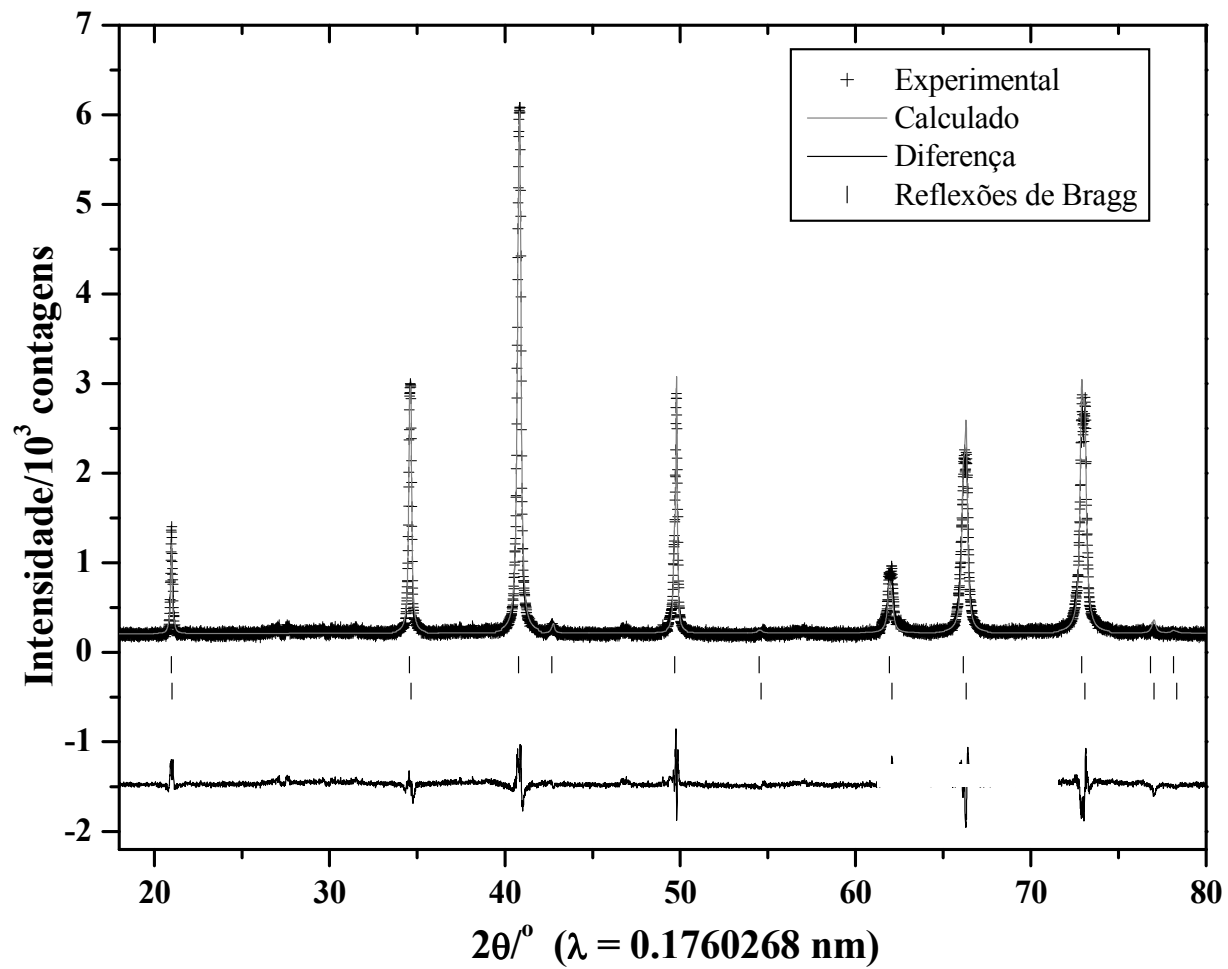


Figura 28 - Figura de difratometria de raios X (método do pó) da amostra de solo derivado de tufito (concentrado magnético), obtida por refinamento Estrutural Rietveld, a partir do difratograma da Figura 21

Tabela 17 - Dados obtidos do refinamento Rietveld para o concentrado magnético do solo derivado de tufito.

Mineral	Proporção da fase cristalográfica/%	Fator		a/nm	V _m /cm ³
		R _b	R _f		
Magnesioferrita	51,37(1)	6,56	7,75	0,83756(3)	587,56(0)
Maghemita	48,63(1)	5,77	8,01	0,83575(2)	583,80(0)

R_b = fator de Bragg, R_f = fator estrutural; a = parâmetro de rede e V_m = volume de célula unitária. Os valores entre parênteses são incertezas do valor numérico, estimado pelo desvio padrão calculado pelo algoritmo de minimização não linear dos erros quadráticos, expressa sobre o último algarismo significativo do valor numérico da quantidade física correspondente.

Tabela 18 - Coordenadas estruturais (x, y, z) e ocupação relativa (OR), obtido para os modelos estruturais dos minerais presentes no concentrado magnético do solo derivado de tufito.

Átomo	X	Y	Z	OR
Magnesioferrita				
[Fe]	0,12500	0,12500	0,12500	0,03799
{Fe}	0,50000	0,50000	0,50000	0,04767
{Mg}	0,50000	0,50000	0,50000	0,02361
O	0,26116	0,26116	0,26116	0,15563
Maghemita				
[Fe]	0,12500	0,12500	0,12500	0,04251
{Fe}	0,50000	0,50000	0,50000	0,05942
O	0,26775	0,26775	0,26775	0,16667
{Mn ²⁺ }	0,50000	0,50000	0,50000	0,00053
{Ni ²⁺ }	0,50000	0,50000	0,50000	0,00064
{Cr ²⁺ }	0,50000	0,50000	0,50000	0,00072
{Ti ⁴⁺ }	0,50000	0,50000	0,50000	0,00517

[] = sítio de coordenação tetraédrica; { } = sítio de coordenação octaédrica e O = oxigênio.

3.2.6 Conclusões

A análise mineralógica do concentrado magnético do tufito tratado com DCB (magnetização de saturação medida de $\sigma = 14,0 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$) revela que a presença de uma maghemita rica em magnésio e da magnesioferrita, em proporção aproximadamente equimolar, respondem pela magnetização deste material. A partir dos parâmetros de rede obtidos através do refinamento estrutural Rietveld para a magnesioferrita ($a = 0,83756(3) \text{ nm}$) e a maghemita ($a = 0,83575(2) \text{ nm}$) presentes nesta amostra, propõe-se um modelo geral de transformação dos óxidos de ferro, em que a magnesioferrita tende a uma maghemita com alto teor de substituição do ferro por magnésio ($\text{MgFe}_2\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{Mg}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$). Esta magnesioferrita é possivelmente o precursor pedogenético da maghemita, até a hematita, nesses pedossistemas derivados de tufito: $\text{MgFe}_2\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$. A magnesioferrita presente nesta amostra teve sua fórmula geral proposta através de análises químicas, espectroscopia Mössbauer e refinamento Rietveld como $[\text{Mg}_{0,03}^{2+}\text{Fe}_{0,88}^{3+}]\{\text{Fe}_{1,09}^{3+}\text{Mg}_{1,0}^{2+} \otimes_{0,011}\}\text{O}_4$. A análise do concentrado magnético do solo derivado de tufito magnetização de saturação medida de $\sigma = 44,7 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$), tratado com DCB, revelou a presença somente de magnesioferrita e maghemita. Observa-se um aumento expressivo na magnetização de saturação do solo tratado com DCB em relação tufito tratadado. Este fato, reforça o mecanismo de transformação anteriormente proposto, pois a maghemita (magnetização de saturação para o óxido puro, $\sigma = 60,0 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$) apresenta maior magnetização que a magnesioferrita (magnetização de saturação para o óxido puro, $\sigma = 21,0 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$). Não houve evidência espectral de hematita.

As análises do concentrado magnético do tufito e de seu solo derivado, sem tratamento químico, mostram além de magnesioferrita e de maghemita, a presença de hematita, que na escala de intemperização dos óxidos de ferro magneticos, seria o produto final ($\text{MgFe}_2\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$). As medidas Mössbauer realizadas a baixa temperatura (110K) revelaram, do ponto de vista hiperfino, a presença de duas populações de hematita, onde parte passa pela transição de Morin e parte não, como verificado pelo sinal do gradiente de campo elétrico, medido pelo deslocamento quadrupolar.

3.3 MINERAIS MAGNÉTICOS DE ESTEATITO E DE SOLOS DERIVADOS

3.3.1 Composição Química

A composição química é expressa em dag kg^{-1} (\equiv massa%) dos óxidos dos elementos representativos. Os resultados das análises químicas (Tabela 19) das frações magnéticas da rocha (FMR_{DCB}) e do solo (FMS_{DCB}) tratadas com DCB, como esperado, revelaram tanto para a rocha quanto para o solo, presença de materiais com alto teor de ferro, da ordem de 97,15 massa% (rocha) e 98,53 massa % (solo). Os teores de Cr e Ni são maiores, em cerca de 50 e 70%, respectivamente, para a amostra FMS_{DCB} , em relação à amostra FMR_{DCB} ; os de Al e Mg são menores, em aproximadamente 80 %, na amostra FMS_{DCB} , em relação à amostra FMR_{DCB} . A ocorrência de Si nas amostras ficou abaixo do limite de detecção do método.

Tabela 19 - Composição química total das amostras FMR_{DCB} e FMS_{DCB} .

Amostra	Fe_2O_3	NiO	Cr_2O_3	Al_2O_3	MgO	TOTAL
	----- massa% -----					
FMR_{DCB}	97,15 (7)	0,87(8)	2,07(1)	1,01(3)	1,10(5)	102,20(3)
FMS_{DCB}	98,53 (3)	1,47(5)	3,02(2)	0,19 (1)	0,18(1)	102,55(2)

Os números entre parênteses são incertezas dos valores numéricos, estimados pelo desvio padrão de resultados de procedimentos analíticos, desde a abertura, em triplicata e expressas sobre o último algarismo significativo da quantidade física correspondente.

3.3.2 Medidas de Magnetização

As medidas de magnetizações de saturação para as amostras FMR_{DCB} e FMS_{DCB} e para a fração magnético da rocha (FMR_{ST}) e solo (FMS_{ST}) sem tratamento

químico são apresentadas na Tabela 20. Observa-se aumento da já relativamente alta magnetização de saturação das amostras, após tratamento químico com ditionito-citrato-bicarbonato (DCB), uma vez que, o tratamento remove óxidos de ferro de pequeno tamanho de partícula e ou aqueles que possuem alguma imperfeição que os torne mais susceptível ao ataque químico (Mehra and Jackson, 1960).

Tabela 20 - Valores de magnetização de saturação, para as amostras de rocha (FMR) e de solo (FMS), não-tratadas (ST) e tratadas (DCB) com DCB.

Tratamento Realizado	Magnetização Relativa $\sigma/J T^{-1} kg^{-1}$	
	FMR	FMS
ST	79,8(1)	58,9 (1)
DCB	95,0(2)	88,0(1)

O alto valor de magnetização encontrado para a amostra FMR_{DCB} , sugere a existência de magnetitas com alto grau de cristalização e conservação, uma vez que, segundo Murad e Johnston (1987), a magnetização de saturação para a magnetita pura e estequiométrica seria de aproximadamente $\sigma \approx 100,0 J T^{-1} kg^{-1}$.

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 29 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra FMR_{DCB} . De modo geral, observa-se (Figura 29a) domínio de ocorrência de grãos de hábito octaédrico, de tamanho médio de aproximadamente 200 μm , distribuídos aleatoriamente, característico de óxidos de ferro com a estrutura do espinélio. Na Figura 29b, observa-se em destaque um monocristal octaédrico característico, de aproximadamente 290 μm , na direção do eixo entre vértices.

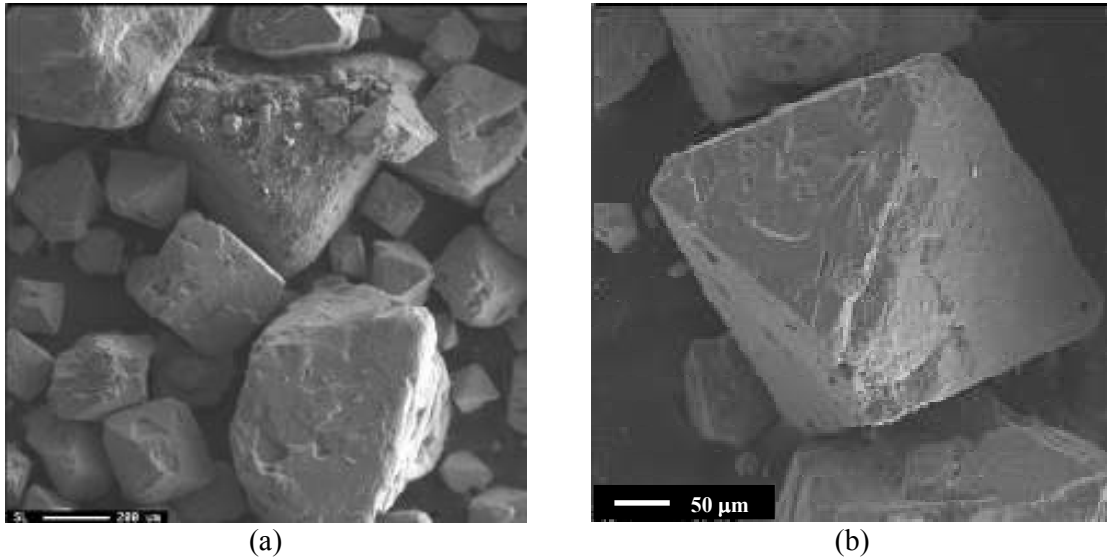


Figura 29 - Imagem por microscópio eletrônico de varredura de grãos da fração magnética da rocha.

3.3.4 Difratomia de Raios X

Os padrões de difração de raios X, obtidos no Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS; Campinas, SP) (Figura 30), exibem reflexões relativamente estreitas (largura de linha a meia altura = $0,0832 \ 2\theta^\circ$, relativo à reflexão devida ao plano (311)), para a FMR_{DCB} . As reflexões foram comparadas com dados da ficha JCPDS (1980) número 07 - 0322, para a magnetita cúbica ($a = 0,8390 \text{ nm}$). Como as dimensões de rede cristalina dos óxidos de ferro magnéticos isoestruturais ao espinélio são muito próximas, a existência de mais de uma fase cristalina leva à sobreposição das reflexões e dificulta a caracterização cristalográfica segura de mistura de óxidos de ferro do tipo espinélio. A reflexão de maior intensidade, correspondente ao plano (311), foi numericamente decomposta, usando-se a função pseudo-Voigt modificada (Thompson, 1987). O resultado é mostrado em detalhes na Figura 30, em que o ajuste foi realizado com a contribuição de duas curvas. Um ajuste similar é melhor evidenciado pela decomposição da reflexão correspondente ao plano (553), a maiores ângulos, que permite uma melhor observação destas duas contribuições. Não há evidência de hematita.

O difratograma obtido para a amostra FMS_{DCB} (Figura 32) mostra reflexões um pouco mais largas (largura de linha a meia altura = 0,0960 °/2θ, relativo ao plano (311)), quando comparados às da amostra FMR_{DCB}. As reflexões diagnósticas foram comparadas com dados das fichas JCPDS (1980) número 07 - 0322, para a magnetita, e JCPDS (1980) número 03 – 0812 e para a hematita (sistema de cristalização hexagonal, $a = 0,50380$ nm e $c = 1,37720$ nm), indicando a presença das duas fases. A reflexão que ocorre entre os ângulos 72,4° 2θ a 73,2° 2θ, que correspondem aos planos (440) da magnetita e (214) da hematita, foi decomposta. O resultado é mostrado em detalhes na Figura 32. Para o ajuste da curva da reflexão, foi necessária a utilização de duas componentes: uma, a menores ângulos, correspondendo à magnetita, e, outra, à hematita.

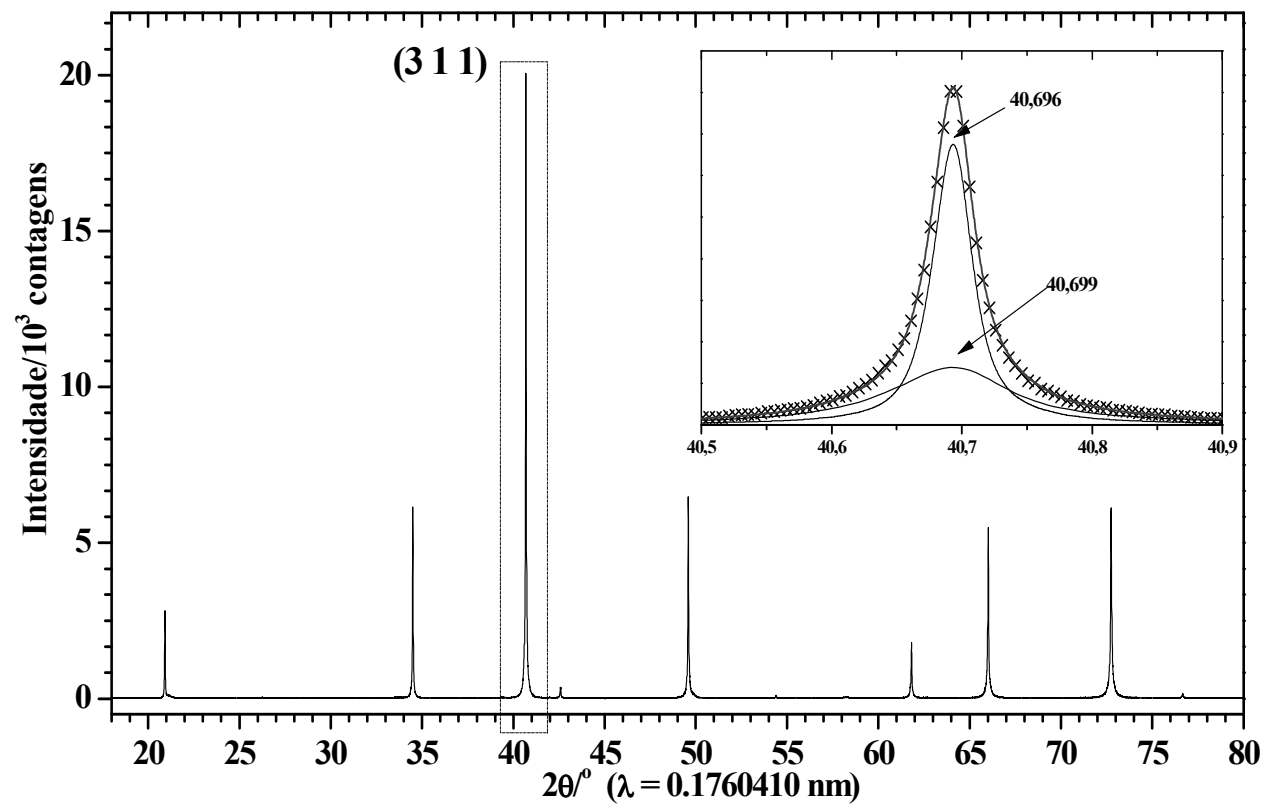


Figura 30 - Difratoograma de raios X da amostra FMR_{DCB}. Em destaque a decomposição da reflexão relativa ao plano (311) da magnetita.

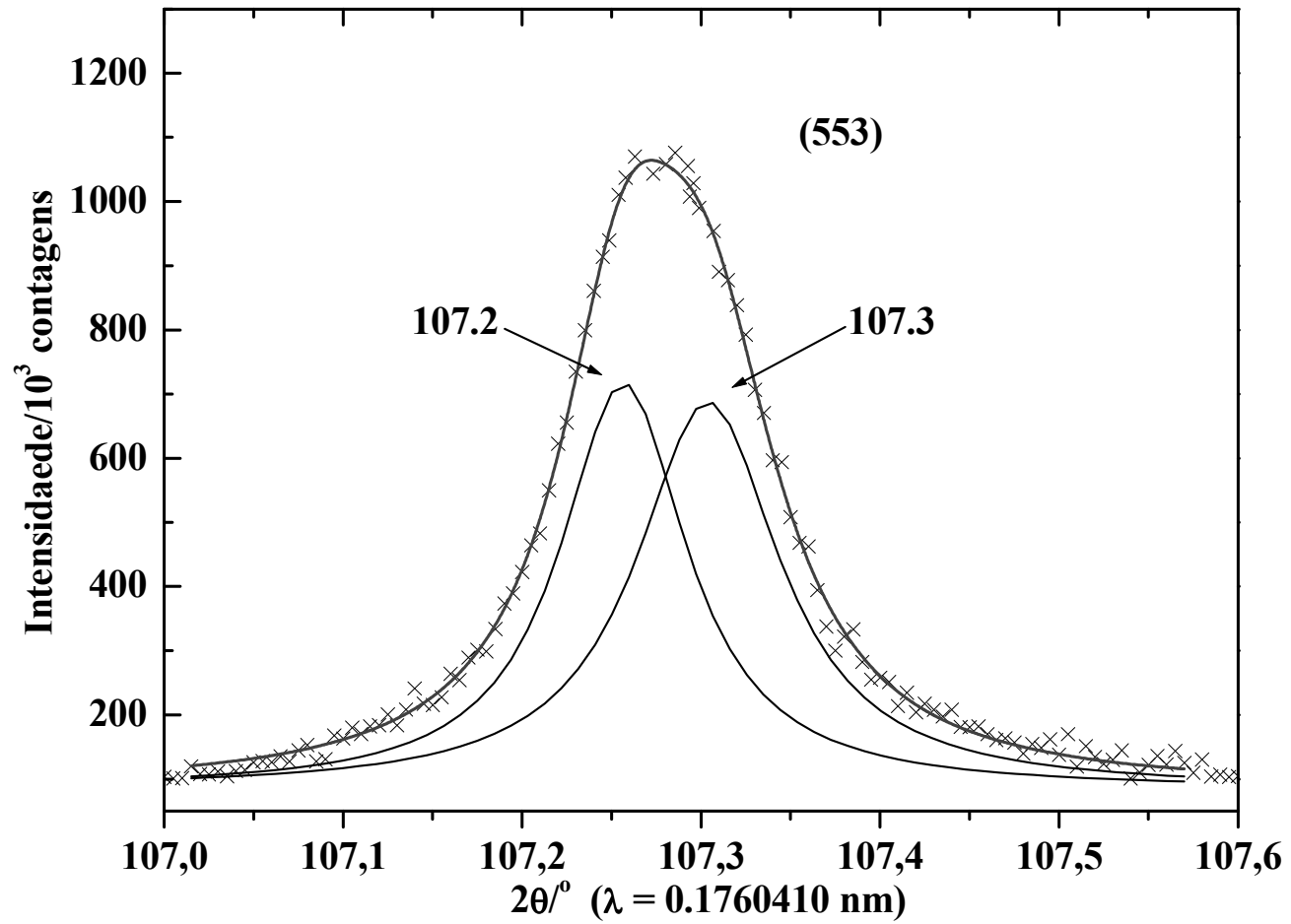


Figura 31 - Decomposição da reflexão relativa ao plano (311) da magnetita

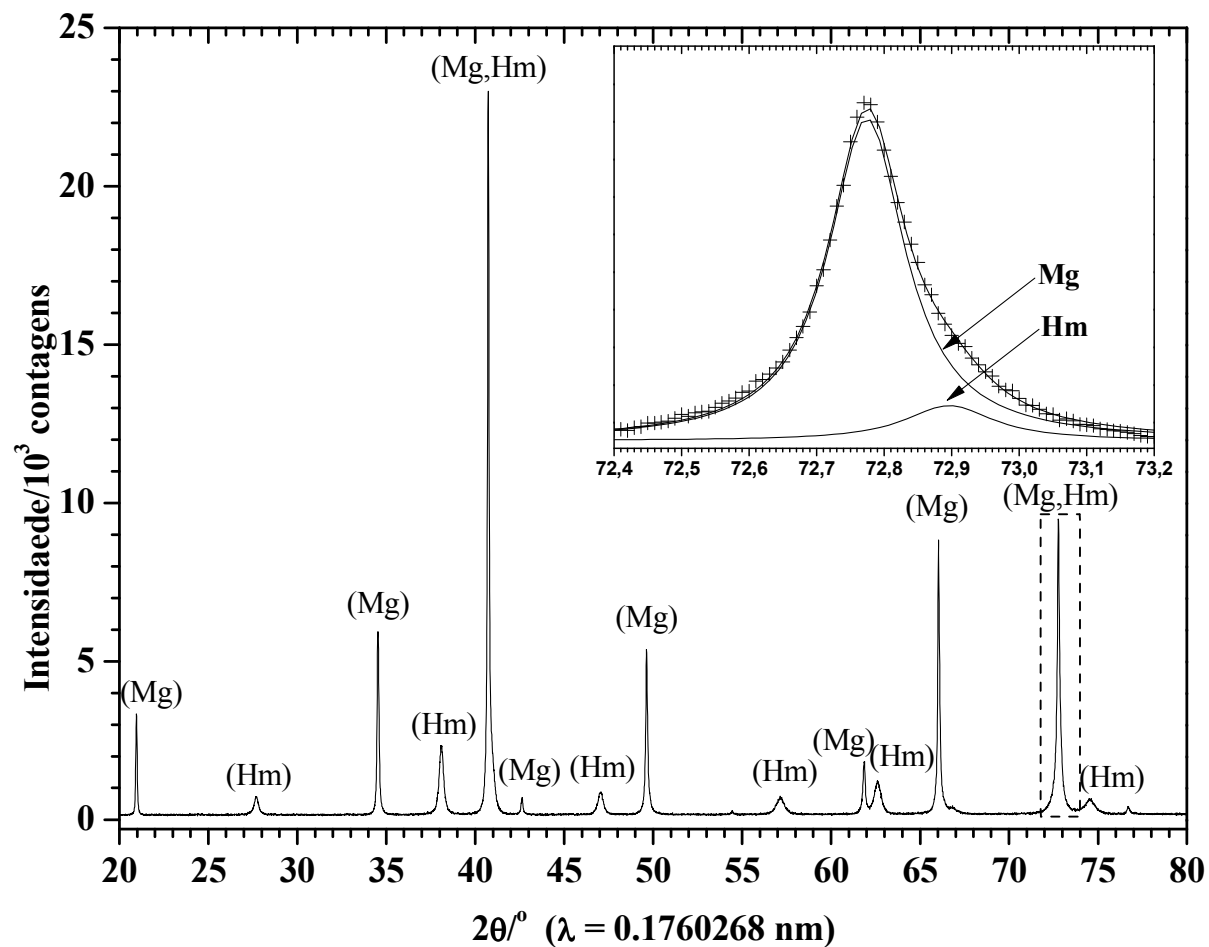


Figura 32 - Difratoograma de raios X da amostra FMS_{DCB}. Em destaque, a decomposição da reflexão relativa ao plano (440) da magnetita e (214) da hematita.

Foram realizadas medidas de difração de raios X a temperaturas variadas, visando a observação da transição de Verwey, que é uma transição múltipla (cristalográfica, elétrica, magnética), sofrida pela magnetita, a $T_v \approx 120$ K (Ihle and Lorenz, 1980; Iida, 1980; Cullen, 1980). Segundo Verwey (1939, 1947), do ponto cristalográfico, a estrutura cúbica ($T > T_v$) altera-se para ortorrômbica ($T < T_v$) e a alta condutividade elétrica da magnetita acima da temperatura de transição é devida à rápida transferência de elétrons entre os íons $\{\text{Fe}^{3+}$ e $\text{Fe}^{2+}\}$ presentes no sítio octaédrico. A transição para a fase a baixa temperatura estaria então associada à cessação da transferência de elétrons acompanhada do ordenamento dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} (García e Subías, 2004). A T_v é sensível a pequenos desvios na estequiometria causada pela oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} (Özdemir, Dunlop e Moskowitz, 1993). Existe divergência na literatura quanto à transição cristalográfica. Alguns autores afirmam que a magnetita passa espontaneamente da simetria cúbica para a ortorrômbica (Verwey e Haayman, 1941; Mitra, 1992), enquanto outros afirmam que é de cúbica para monoclinica (Zuo et al., 1990; Özdemir et al., 1993; Wright et al., 2002). A não-estequiometria diminui a temperatura T_v (Kakol e Honig, 1989), mas, por outro lado, a presença de impurezas (substituição isomórfica por outros cátions) faz com que T_v aumente (Kronmüller e Walz, 1980; Brabers et al., 1998)). Todos esses relatos referem-se a magnetitas sintéticas. Não há registro de evidências da transição de Verwey em amostras de magnetitas naturais (rochas e solos), por difração de raios X (Doriguetto, 2003).

Na tentativa de se evidenciar a transição de Verwey em amostras de magnetitas naturais, foram realizadas, no presente trabalho, medidas de difração de raios X (Figura 33) de fonte síncrotron, a temperaturas variadas ($\sim 298, 150, 100, 50$ e 15 K) para a amostra FMR_{DCB} pulverizada. Para melhor visualização do fenômeno, diversas reflexões foram numericamente expandidas e agrupadas, considerando-se distorções observadas com a variação da temperatura (Figura 34). Os dados obtidos abaixo da T_v apresentam deslocamento das posições angulares das reflexões. Isso era esperado, pois, com o abaixamento da temperatura e a conseqüente contração térmica, há diminuição dos parâmetros de rede. Observa-se também distorção do perfil gráfico em função da variação da temperatura, com surgimento de novas reflexões, em determinados segmentos, o que caracteriza uma quebra da simetria cúbica.

A reflexão relativa ao plano (400) é mostrada nas Figura 35 e Figura 36. Os dados apresentados na Figura 35, obtidos a diferentes temperaturas, mostram uma distorção no perfil gráfico, mantendo-se parte da reflexão (400) no centro, e o surgimento de novas reflexões à esquerda e à direita, indicando pelo menos duas novas componentes. Essa característica confirma a distorção parcial da célula unitária cúbica. O ajuste da reflexão, sem imposição de condição de contorno, correspondente ao plano (400) (Figura 36) revela que mesmo a 15 K ainda persistem as duas fases de magnetitas cúbicas, observadas à temperatura do ambiente, indicando que somente parte da estrutura cúbica sofre transição. Sabe-se que a transição é sensível ao tamanho das partículas, oxidação do mineral e substituição dos íons ferros presentes por outros cátions (Özidemir, Dunlop e Moskowitz, 1993).

Os presentes resultados são comparáveis aos de Wright e colaboradores (2002), que acompanharam a evolução dos perfis de difração por variação da temperatura e mostraram a transição estrutural de primeira ordem, de uma simetria cúbica ($F\bar{d}3m$) para monoclinica ($P2/c$), de uma amostra de magnetita sintética, pura e estequiométrica.

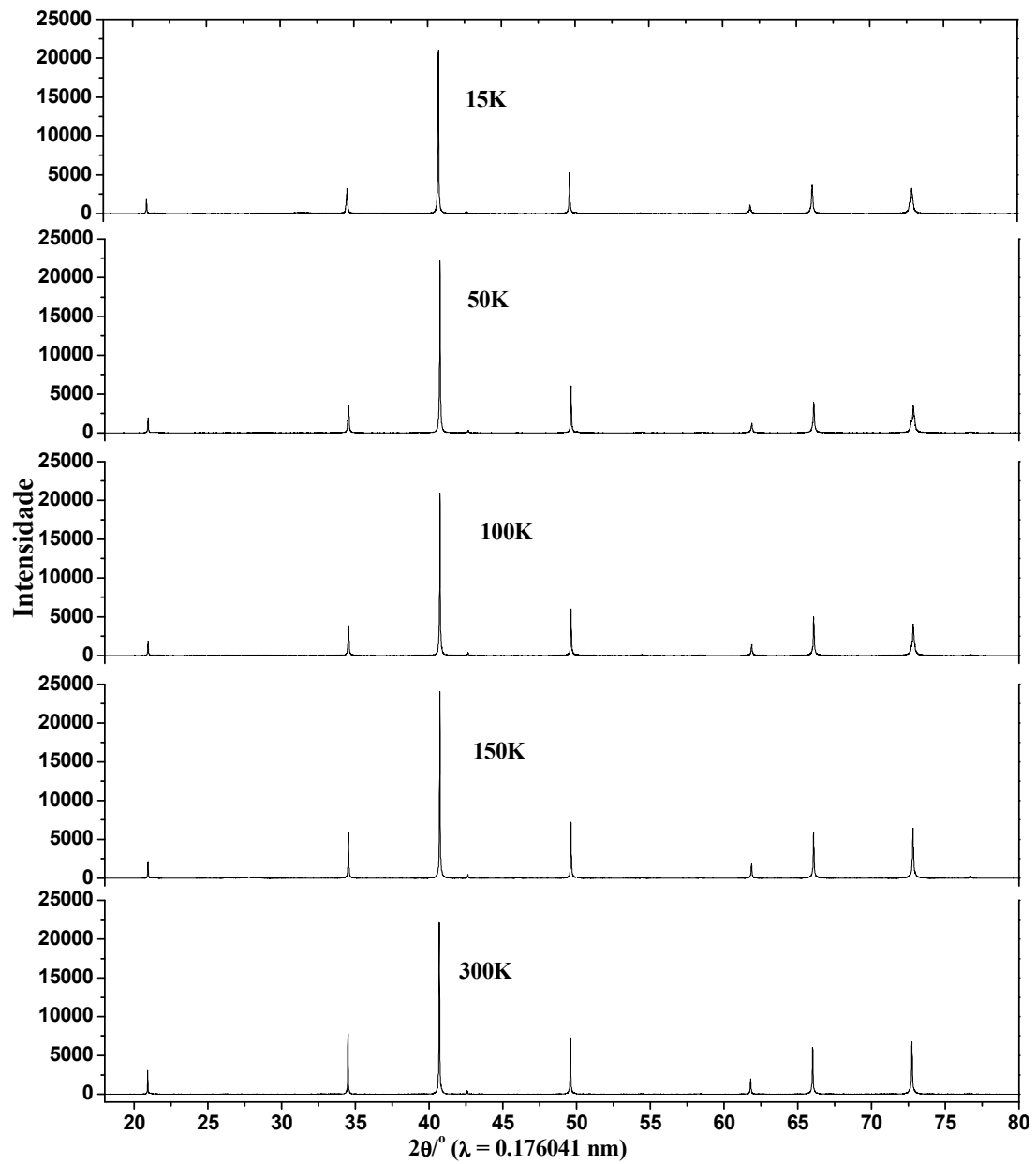


Figura 33 - Difratoigramas de raios X da amostra FMR_{DCB} obtidos a 15, 50, 100, 150 e 298K.

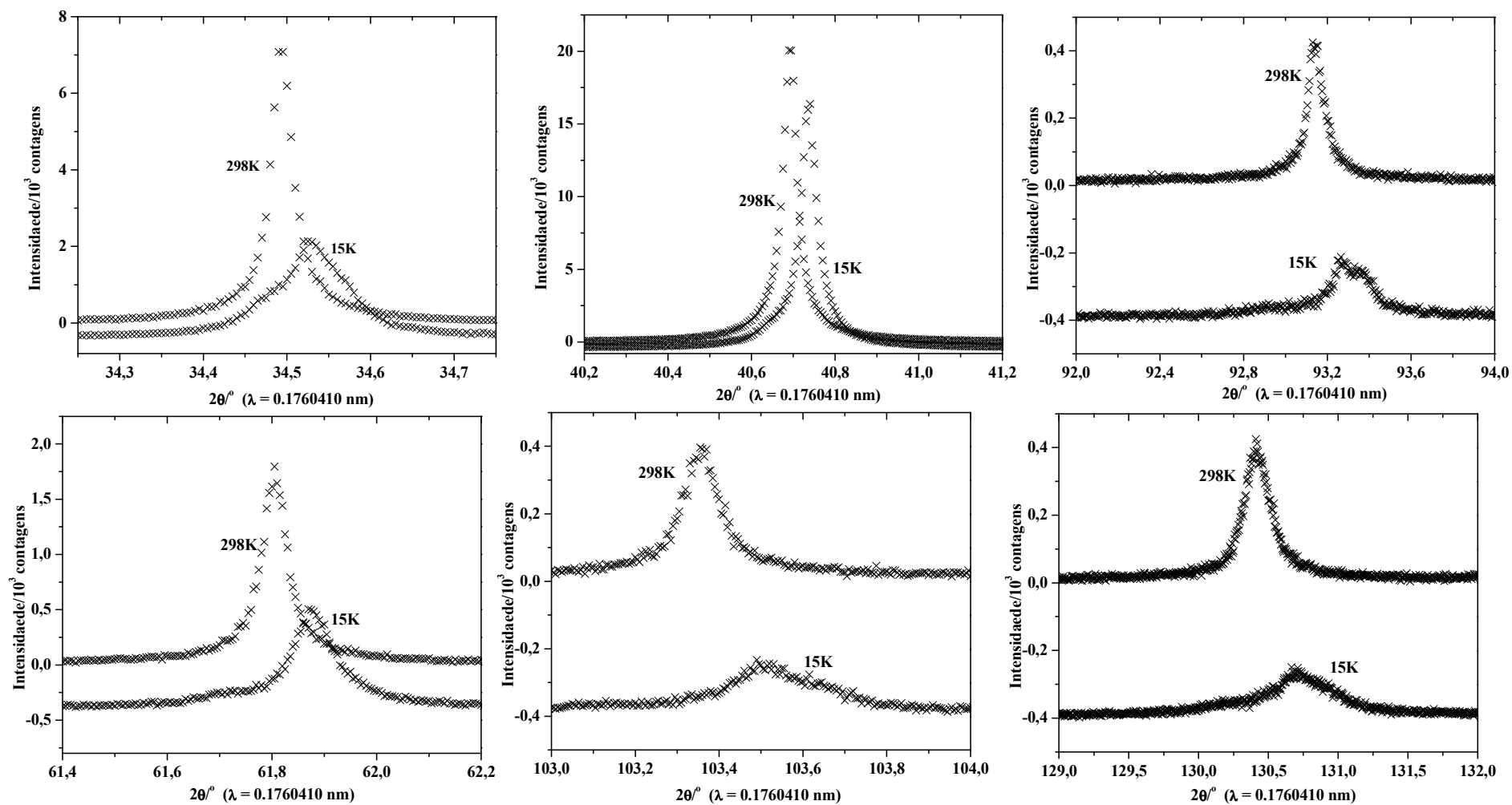


Figura 34 - Reflexões obtidas a partir dos difratogramas de raios X de fonte síncrotron, para a amostra FMR_{DCB}, a 298 K e a 15K.

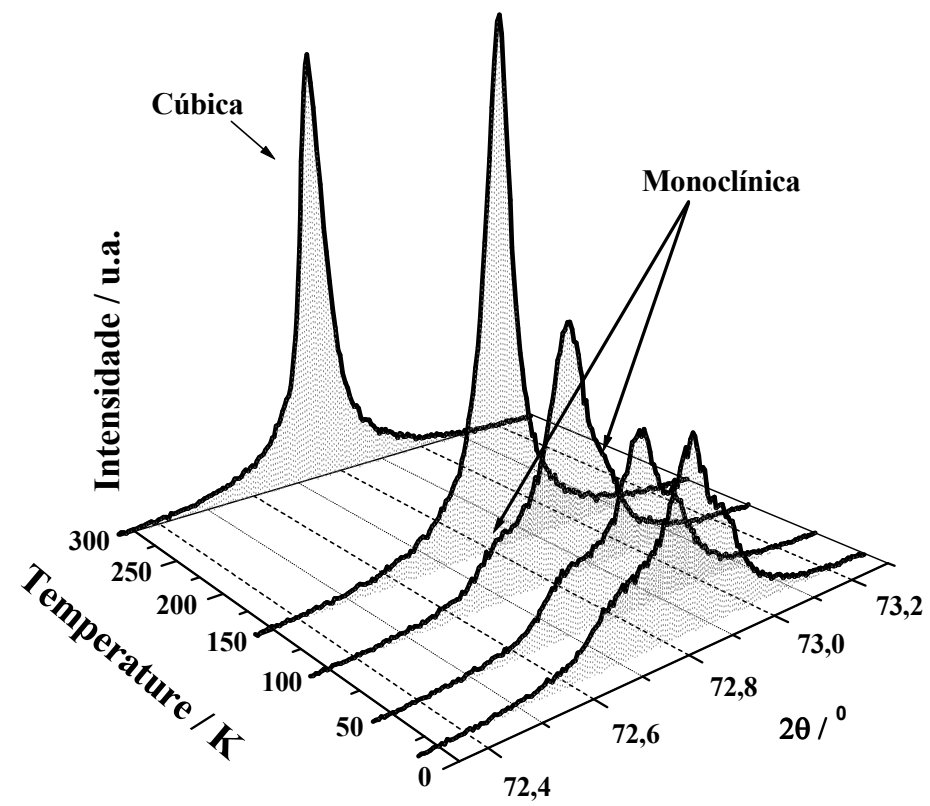


Figura 35 - Reflexão relativa ao plano (400), dos difratogramas de raios X de fonte síncrotron, para a amostra FMR_{DCB} , abaixo e acima da temperatura de Verwey

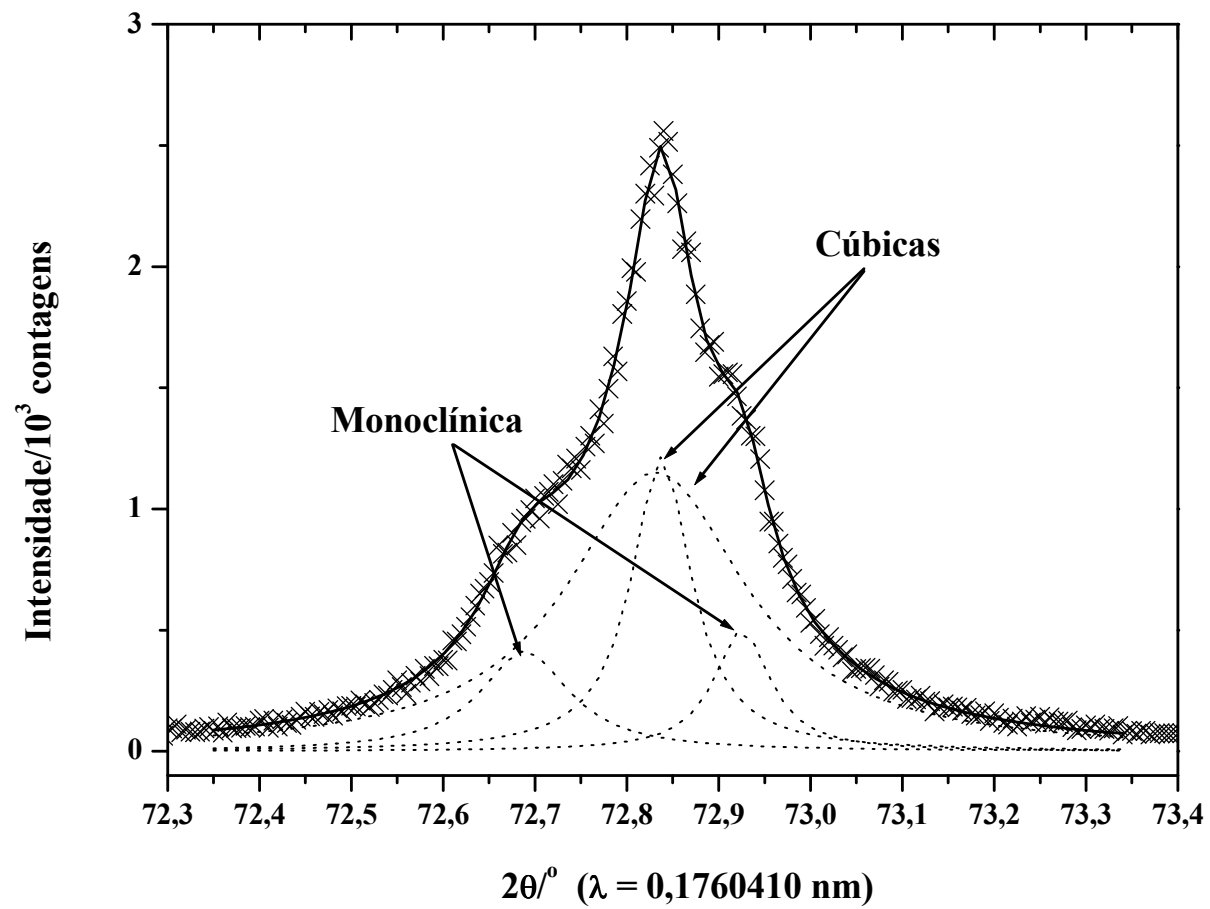


Figura 36 - Ajuste da reflexão relativa ao plano (400), do difratograma de raios X de fonte sincrotron, para a amostra FMR_{DCB} a 15 K.

A Figura 37 e a Figura 38 mostram os difratogramas à temperaturas variadas para a amostra FMS_{DCB} . Observam-se somente as reflexões características das fases cúbica, da magnetita, e da fase hexagonal, da hematita, conforme já observado nos difratogramas obtidos para a mesma amostra a temperatura do ambiente (Figura 32). Mesmo a 15 K, não foi observado o aparecimento de novas reflexões referentes à transição cristalográfica sofrida pela magnetita na T_v . Dorigueto et al. (2003) também não verificou qualquer mudança apreciável na dimensão de célula cúbica de um monocristal de magnetita resfriado até 80 K. Uma possibilidade para o fato, seria a presença de hematita, que pode ser considerada um indicativo de que a amostra se encontra em processo de intemperização, que viria interferir na observação da transição.

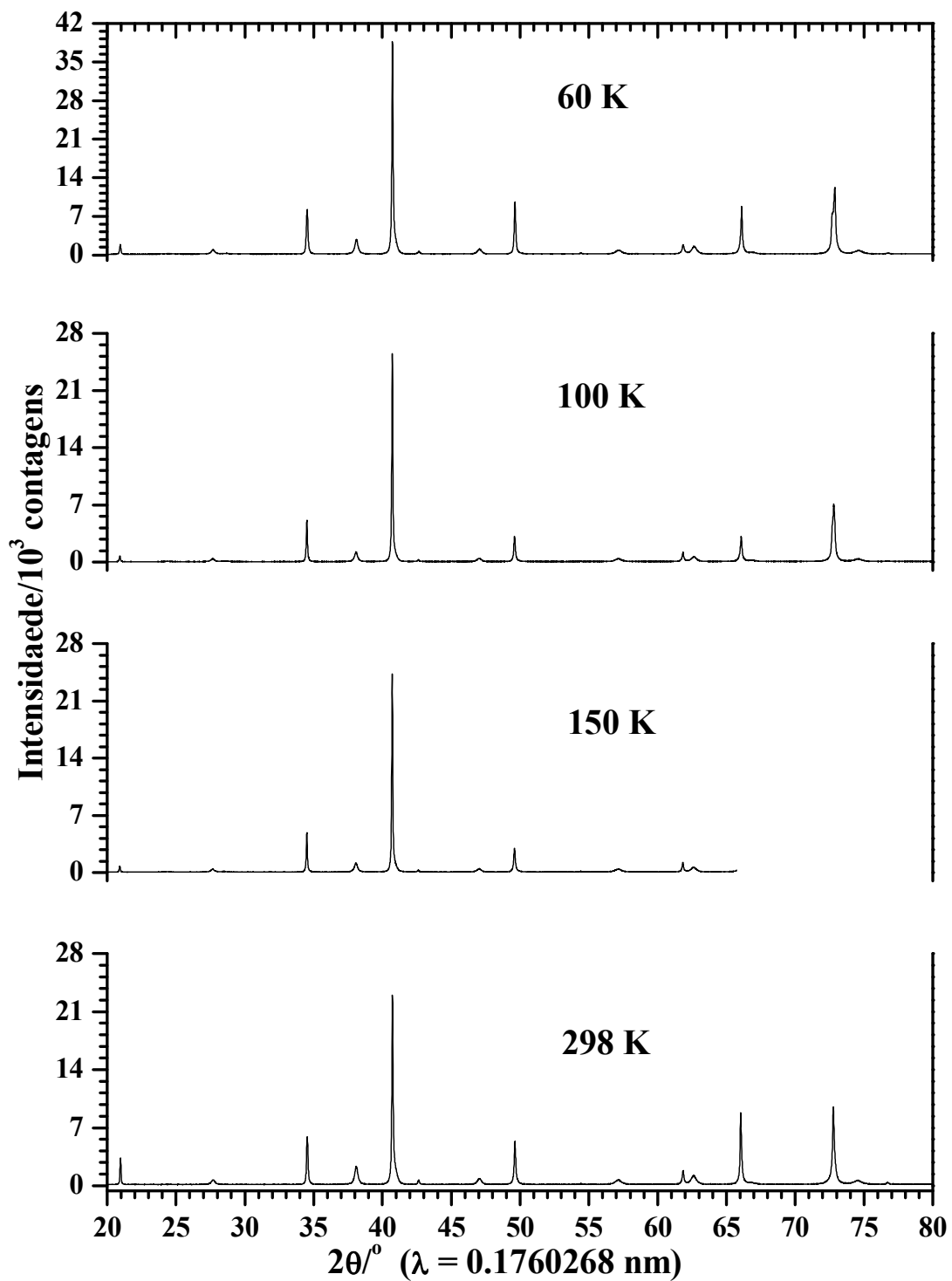


Figura 37 - Difratoformas de raios X de fonte síncrotron, para a amostra FMS_{DCB} obtidos a 60, 100, 150 e 298 K.

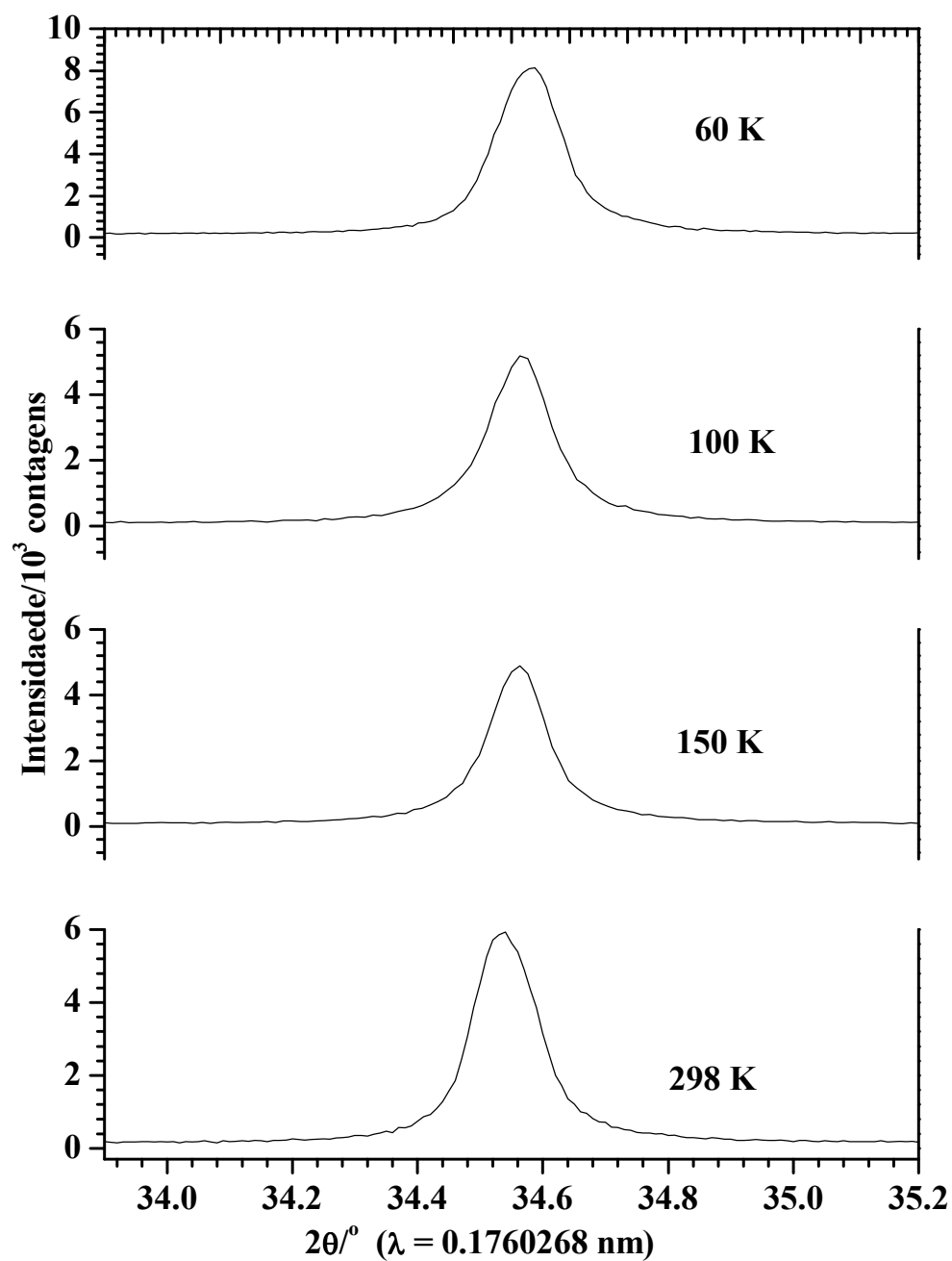


Figura 38 - Reflexão relativa ao plano (311) da magnetita e (110) da hematita, dos difratogramas de raios X de fonte síncrotron, para a amostra FMS_{DCB}, a temperaturas abaixo e acima da temperatura de Verwey.

3.3.5 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer, com dados coletados para a amostra FMR_{DCB} a 298 K, mostrou um padrão espectral com contribuição de dois subspectros de seis linhas, cada, característico da magnetita. Os parâmetros correspondentes ao sexteto mais externo (Tabela 21) são atribuíveis a Fe³⁺ alto spin, com valor de deslocamento isomérico, em relação ao α Fe, $\delta = 0,28 \text{ mm s}^{-1}$, e campo hiperfino, $B_{hf} = 49,42 \text{ tesla}$, devidos ao sítio A (coordenação tetraédrica), da estrutura do espinélio. O subspectro assimétrico e de menor campo hiperfino (B, coordenação octaédrica) da magnetita (Fe²⁺ e Fe³⁺ ou valência mista Fe^{5+/2+}) foi, primeiramente, ajustado por distribuição de campo (Figura 39), encontrando-se dois valores de maior probabilidade para o campo hiperfino magnético, $B_{hf} = 45,2$ e $46,2 \text{ tesla}$. A partir do resultado da distribuição, foi feito novo ajuste, com modelo de dois subspectros de seis linhas (Figura 40), para este sítio. Os parâmetros hiperfínicos resultantes são mostrados na Tabela 21, em que dois subspectros com $B_{hf} = 45,2$ e $46,5 \text{ tesla}$, de deslocamento isomérico em relação ao α Fe, $\delta(\alpha\text{Fe}) = 0,67$ e $0,66 \text{ mm s}^{-1}$, e de deslocamento quadrupolar, $\varepsilon = -0,04$ e $0,01 \text{ mm s}^{-1}$, respectivamente, foram atribuídos aos sítios de coordenação octaédrica (sítio B) de duas fases cristalográficas de magnetita. O terceiro subspectro, com $B_{hf} = 49,5 \text{ T}$, foi atribuído ao sítio A (coordenação tetraédrica) da magnetita.

A área relativa (AR) do sítio tetraédrico da magnetita estequiométrica (Mt_E) foi estimada conforme O'Neill e colaboradores (1992), em que a fração livre de recuo do sítio octaédrico ($f_{\{B\}}$) é 6 % menor que a do sítio tetraédrico ($f_{[A]}$) levando a seguinte equação:

$$\left(\frac{f_{\{B\}}}{f_{[A]}} \right) = \left(\frac{AR_{\{B\}}}{Fe_{\{B\}}} \right) \times \left(\frac{Fe_{[A]}}{AR_{[A]}} \right) = \left(\frac{AR_{\{B\}}}{AR_{[A]}} \right) \times \left(\frac{Fe_{[A]}}{Fe_{\{B\}}} \right) = 0,94 \quad \text{Eq. 8}$$

Ajustando-se a equação 20 e considerando-se que a razão de núcleos de ⁵⁷Fe nos sítios octaédrico e tetraédrico, $Fe_{\{B\}}/Fe_{[A]}$, é 2, pode-se obter o valor provável da área relativa do sítio tetraédrico ($AR_{[A]}$) da magnetita estequiométrica :

$$Mt_E \ AR_{[A]} = \frac{AR_{\{B\}}}{0,94} \times \left(\frac{Fe_{[A]}}{Fe_{\{B\}}} \right) = \frac{35,1}{0,94} \times \frac{1}{2} \approx 18,7 \% \quad \text{Eq. 9}$$

Uma vez determinada a área relativa do sítio tetraédrico da magnetita estequiométrica (Mt_E), a área relativa do sítio tetraédrico da magnetita não-estequiométrica (Mt_N) pode ser determinada por diferença, resultando no valor de

16,9 %, com $\frac{AR_{\{B\}}}{AR_{[A]}} \approx 1,73$. Esta diferença em relação ao valor já reportado por

O'Neill et al. (1992), de $\left(\frac{AR_{\{B\}}}{AR_{[A]}}\right) = 2 \times 0,94 = 1,88$, pode ser devido a uma oxidação

parcial da magnetita, que pode ocorrer via oxidação de $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ no sítio octaédrico, que como consequência leva a criação de vacâncias ou a entrada de cátions diferentes na rede (Al, Cr, Mg e Ni) (Santana, 2001), conforme observado através das análises químicas (Tabela 19) e do espectro Mössbauer a 298K (Figura 40). Não houve evidência espectral de maghemita ou hematita.

Esta ligeira alteração observada nos dois sítios hiperfinos octaédricos, deverá vir acompanhada de uma pequena distorção cristalográfica por um deles ($\varepsilon = -0,04(1)$), e um segundo, com característica de alta simetria ($\varepsilon = -0,01(1)$) no poliedro octaédrico da magnetita, conforme observado através da difração de raios X (Figura 30 e Figura 31).

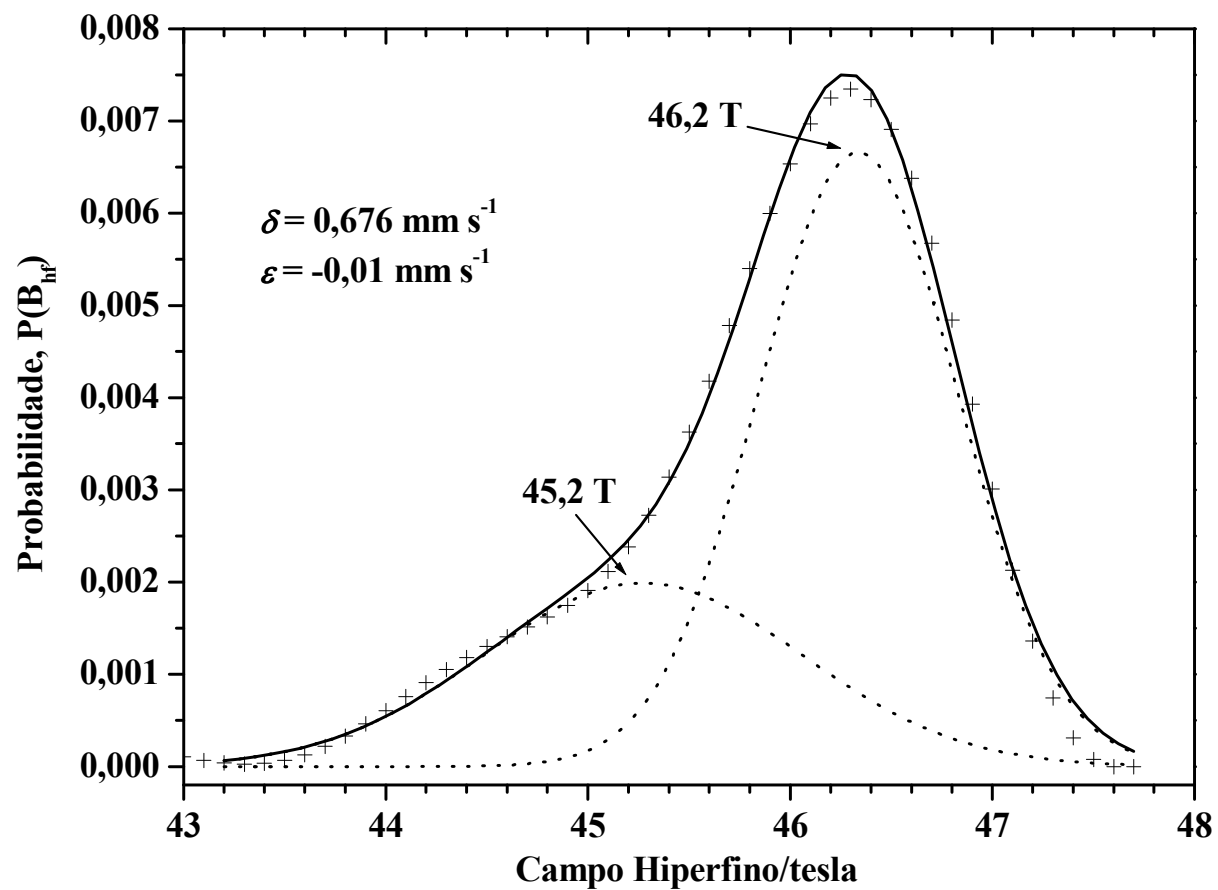


Figura 39 - Distribuição de probabilidade de campo hiperfino do sitio octaédrico da magnetita, para a amostra FMR_{DCB} (sítio B), obtido a 298 K.

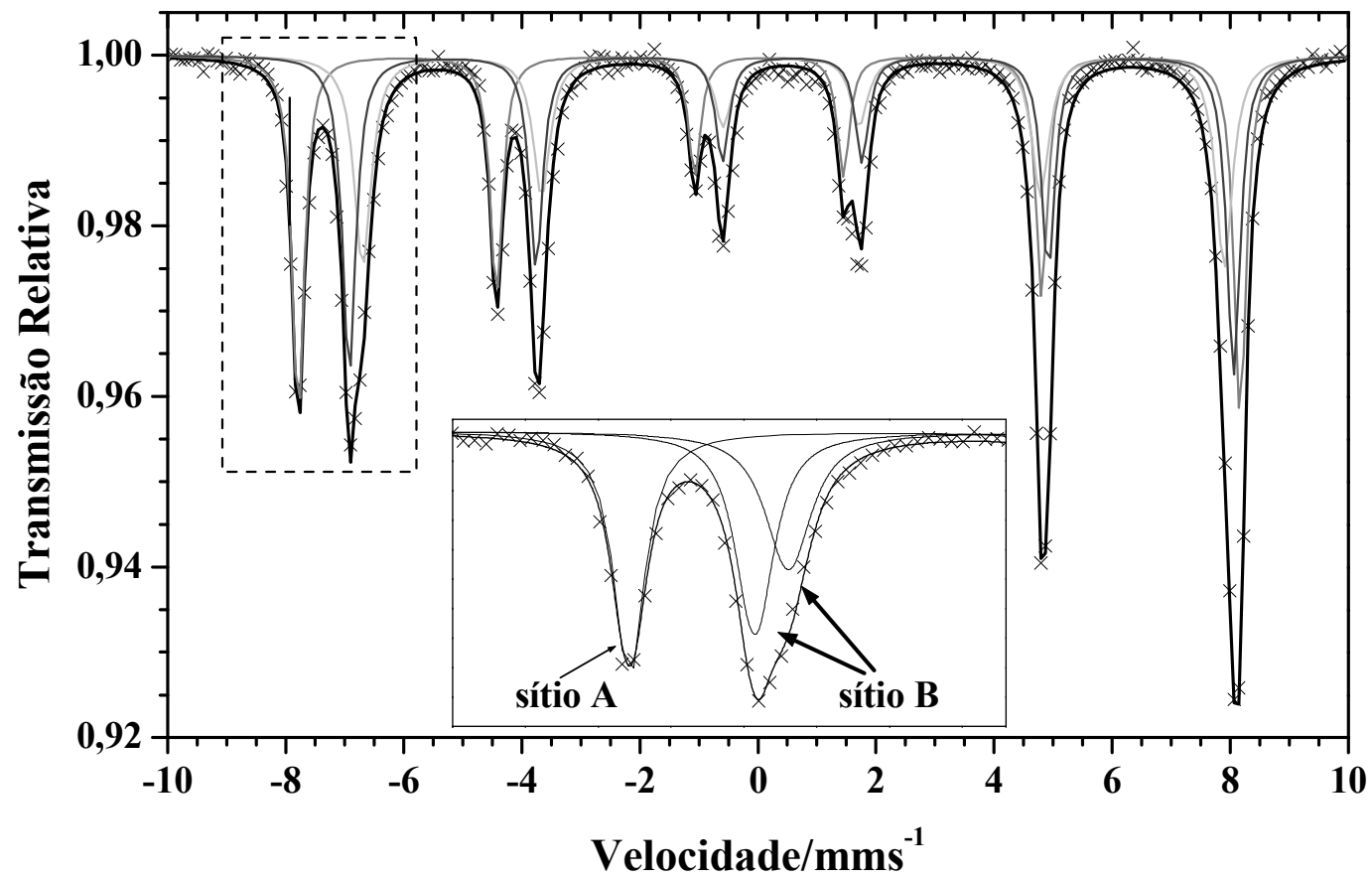


Figura 40 - Espectro Mössbauer da amostra FMR_{DCB}, obtidos com a amostra a 298 K.

Tabela 21 - Parâmetros Mössbauer referentes às medidas a 298 K para a amostra FMR_{DCB}.

Sítio ⁵⁷ Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	$AR/\%$	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$
Octédrico	0,66(1)	0,01(1)	46,5(2)	35,1(1)	0,28(1)
Octédrico	0,67(2)	-0,04(1)	45,2(1)	29,3(2)	0,34(1)
Tetraédrico	0,27(3)	-0,03(1)	49,5(1)	35,6(1)	0,25(3)

δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; ε = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; B_{hf} = campo hiperfino e AR = área subspectral relativa, Γ - largura à meia altura da linha experimental. Os valores entre parênteses são incertezas, estimadas pelo desvio padrão calculado pelo algoritmo de minimização não linear dos erros quadráticos, para ajuste dos espectros, expressas sobre o último algarismo significativo do valor numérico da quantidade física correspondente.

Para a amostra FMS_{DCB}, o espectro Mössbauer obtido a 298 K (Figura 40), foi ajustado com quatro subespectros: três sextetos devidos ao acoplamento hiperfino em estruturas magneticamente ordenadas e um duplete, bem menos intenso, Fe³⁺ (super) paramagnético. Dois sextetos são atribuídos a Fe³⁺ (Tabela 21), um com deslocamento isomérico, em relação ao α Fe, $\delta = 0,27 \text{ mm s}^{-1}$, campo hiperfino, $B_{hf} = 48,9$ tesla e desdobramento quadrupolar, $\Delta = -0,02 \text{ mm s}^{-1}$ correspondendo ao sítio de coordenação tetraédrico (sítio A) da magnetita e o segundo atribuído à hematita, com deslocamento isomérico em relação ao α Fe, $\delta = 0,36 \text{ mm s}^{-1}$, campo hiperfino, $B_{hf} = 51,3$ tesla e desdobramento quadrupolar, $\Delta = -0,16 \text{ mm s}^{-1}$. O terceiro sexteto com $\delta = 0,67 \text{ mm s}^{-1}$, campo hiperfino, $B_{hf} = 45,5$ tesla e desdobramento quadrupolar, $\Delta = -0,03 \text{ mm s}^{-1}$ é atribuído ao sítio de coordenação octaédrico (sítio B) da magnetita. O produto final da oxidação da magnetita é a hematita (Cornell e Schuwertmann 1996). Assim, a hematita encontrada na amostra FMS_{DCB} provavelmente teve sua origem como resultado da oxidação da magnetita, (formação diagênica).

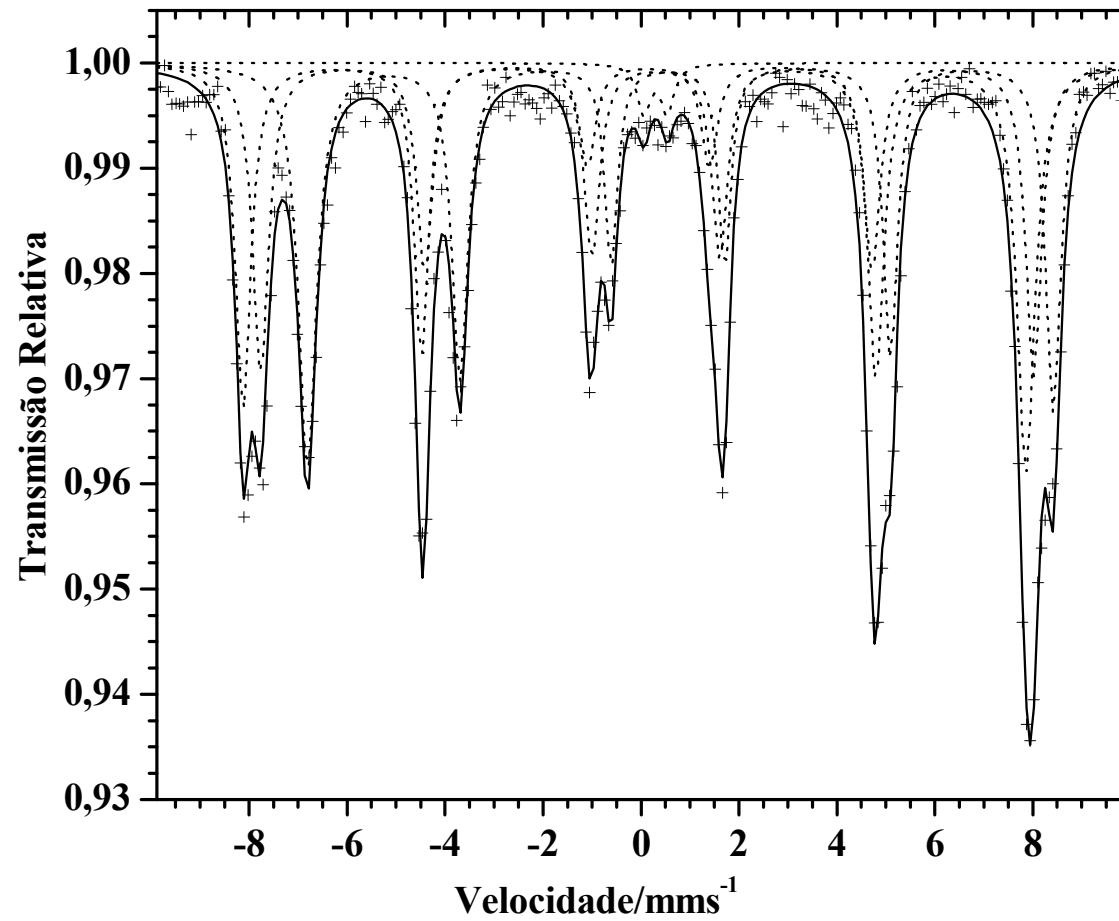


Figura 41 - Espectro Mössbauer da amostra FMS_{DCB}, obtido a 298 K.

Tabela 22 - Parâmetros Mössbauer referentes às medidas a 298K da amostra FMS_{DCB}.

Sítio do ⁵⁷ Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta, \varepsilon/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	AR/%	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$
{Magnetita}	0.67(2)	-0.02(1)	45.5(1)	40(0)	0,40(2)
[Magnetita]	0.27(3)	-0.03(1)	48.9(1)	25(1)	0,40(2)
Hematita	0.36(2)	-0.16(2)	51.3(1)	33(1)	0,35(1)
Fe ³⁺ paramagnético	0.43(1)	0.48(2)		2(0)	0,35(3)

δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; ε = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; B_{hf} = campo hiperfino e AR = área subspectral relativa, Γ - largura à meia altura da linha experimental. Os símbolos { } e [] representam sítios de coordenação Fe-O em simetrias octaédrica e tetraédrica, respectivamente. Os valores entre parênteses são incertezas, estimadas pelo desvio padrão calculado pelo algoritmo de minimização não linear dos erros quadráticos, para ajuste dos espectros, expressas sobre o último algarismo significativo do valor numérico da quantidade física correspondente.

Os espectros Mössbauer das amostras FMR_{DCB} e FMS_{DCB} obtidos a 110 K, são mostrados na Figura 42. Observa-se em ambos, um desdobramento do sítio octaédrico da magnetita, em dois outros subespectros, um característico de Fe^{2+} e outro de Fe^{3+} . Provavelmente, a temperaturas menores (4 K) e sob aplicação de campo magnético externo contribuiriam para uma melhor separação dos sextetos relativos aos sítios tetraédricos e octaédricos da magnetita, conforme já mostrado por Berry et al., (1998), onde o espectro foi ajustado com 5 sextetos após o uso de campo aplicado e do abaixamento da temperatura. Os parâmetros Mössbauer são apresentados na Tabela 23. Medidas realizadas a 77 K por Dorigueto (2003), para magnetitas de esteatitos, apresentaram parâmetros hiperfinos similares aos encontrados nas medidas realizadas neste trabalho a 110 K.

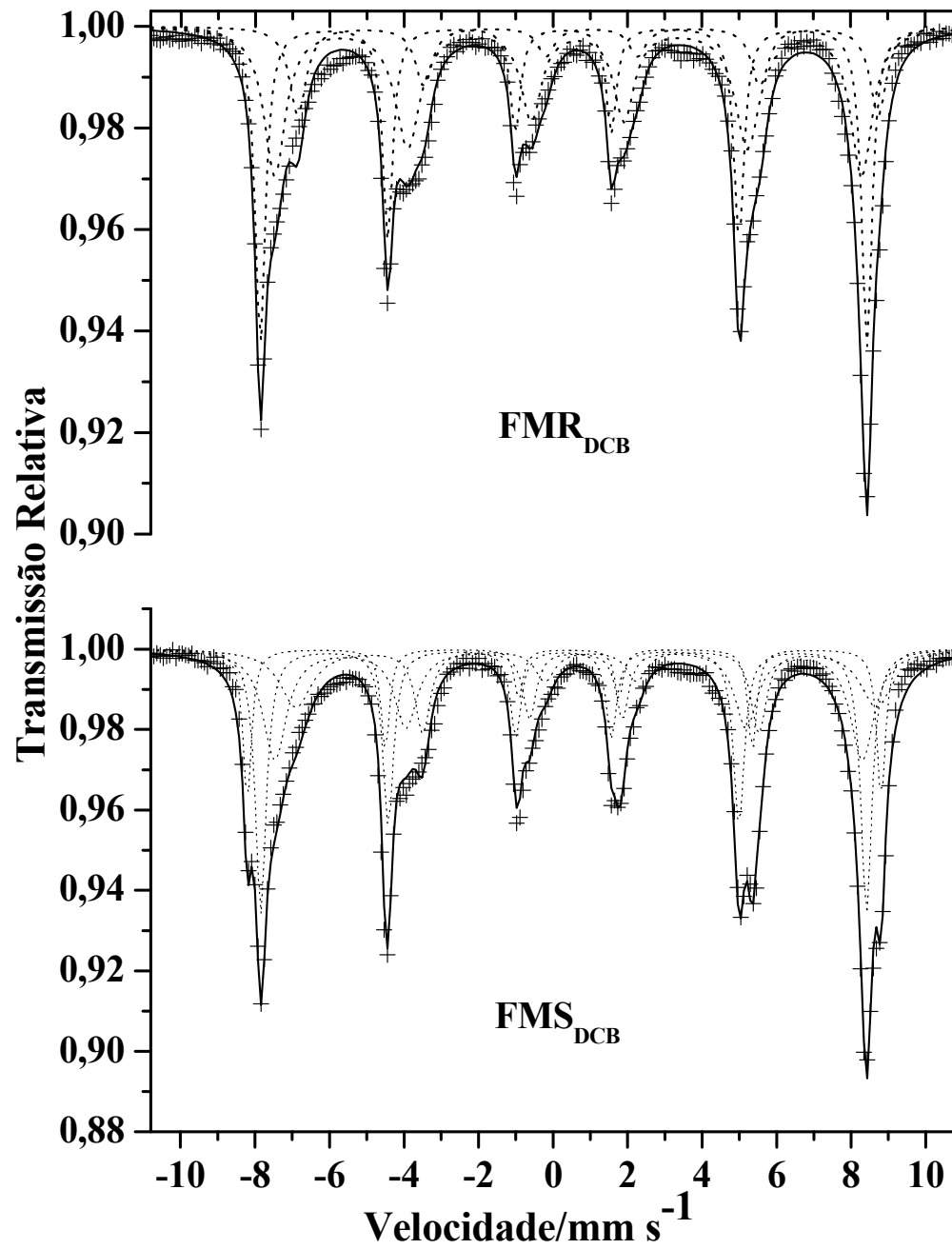


Figura 42 - Espectros Mössbauer das amostras FMR_{DCB} e FMS_{DCB} obtidos a 110 K.

Tabela 23 - Parâmetros Mössbauer referentes às medidas a 110K das amostras FMR_{DCB} e FMS_{DCB}.

Sítio do ⁵⁷ Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta, \varepsilon/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	AR/%	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$
FMR_{DCB}					
{Magnetita}	0,99(2)	-0,10(1)	48,40(2)	16,8(7)	0,54(1)
{Magnetita}	0,53(2)	-0,25(2)	48,93(1)	45,8(1)	0,66(2)
[Magnetita]	0,28(1)	~0	50,60(1)	37,3(5)	0,33(3)
FMS_{DCB}					
{Magnetita}	0,95(2)	-0,11(1)	48,30(3)	21,4(2)	0,64(2)
{Magnetita}	0,51(4)	-0,20(1)	48,9(1)	30,6(3)	0,41(1)
[Magnetita]	0,29(1)	~0	50,40(1)	33,0(1)	0,35(4)
Hematita	0,37(1)	-0,15(0)	52,76(1)	15,0(1)	0,28(1)

δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; ε = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; B_{hf} = campo hiperfino e AR = área subspectral relativa, Γ - largura à meia altura da linha experimental. Os símbolos { } e [] representam sítios de coordenação Fe-O em simetrias octaédrica e tetraédrica, respectivamente. Os valores entre parênteses são incertezas, estimadas pelo desvio padrão calculado pelo algoritmo de minimização não linear dos erros quadráticos, para ajuste dos espectros, expressas sobre o último algarismo significativo do valor numérico da quantidade física correspondente.

O espectro Mössbauer obtido a partir dos dados coletados para a fração magnética da rocha sem tratamento químico (FMR_{ST}), a 298 K (Figura 43), mostra um padrão espectral semelhante àquele obtido para a amostra FMR_{DCB} . Os parâmetros correspondentes ao sexteto mais externo (Tabela 24) são atribuíveis a Fe^{3+} alto spin, com valor de deslocamento isomérico, em relação ao αFe , $\delta = 0,28 \text{ mm s}^{-1}$; campo hiperfino $B_{hf} = 48,79$ tesla e de deslocamento quadrupolar $\epsilon = -0,02$, devidos ao sítio A (coordenação tetraédrica), da estrutura do espinélio. O ajuste numérico do subspectro de menor campo hiperfino (sexteto mais interno), correspondente ao sítio de coordenação octaédrica, da magnetita, foi realizado com distribuição de campo (Figura 44). Observa-se uma variação no campo hiperfino, de $B_{hf} = 44,9$ a $46,1$ tesla, sendo, o máximo de probabilidade em $B_{hf} = 45,7$ tesla. O deslocamento isomérico médio encontrado, em relação ao αFe , foi de $\delta = 0,66 \text{ mm s}^{-1}$. Admitindo-se que o tratamento químico com DCB ataque oxihidróxidos de ferro de pequeno tamanho de partículas, pode-se explicar a variação dos parâmetros hiperfinos e das proporções encontradas das fases do ajuste FMR_{DCB} , em relação à FMR_{ST} . Os parâmetros hiperfinos (Tabela 24) encontrados para a fração magnética do solo (FMS_{ST}) sem tratamento, à temperatura do ambiente, mostram pequenas variações, em relação aos encontrados para a amostra tratada com DCB (FMS_{DCB}), conforme observado na Tabela 21.

Os espectros Mössbauer obtidos a 110 K (Figura 45) para as amostras FMR_{ST} e FMS_{ST} mostram somente pequenas variações, quando comparados com os encontrados para as amostras tratadas com DCB (FMR_{DCB} e FMS_{DCB}).

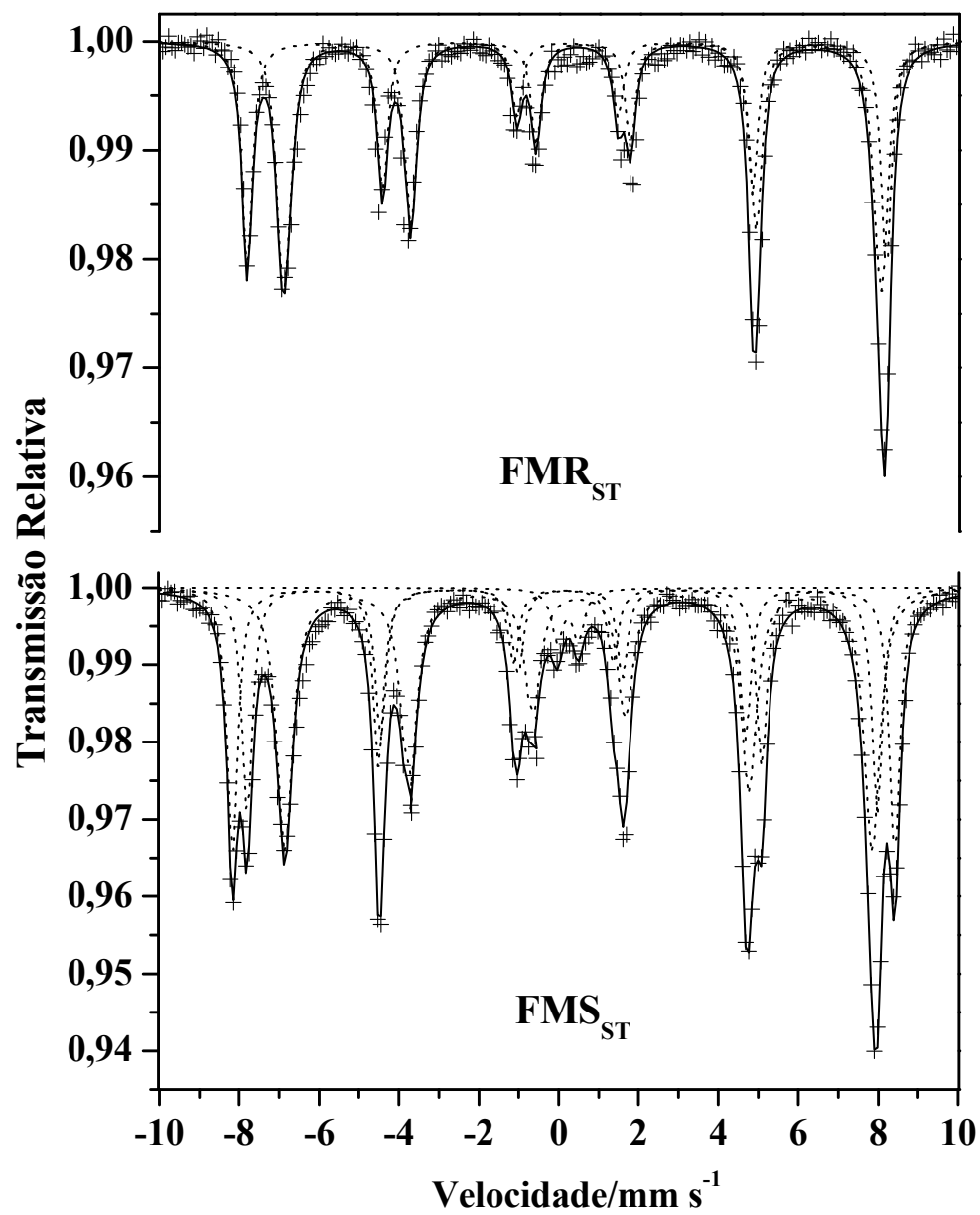


Figura 43 - Espectros Mössbauer das amostras FMR_{ST} e FMS_{ST}, obtidos a 298 K.

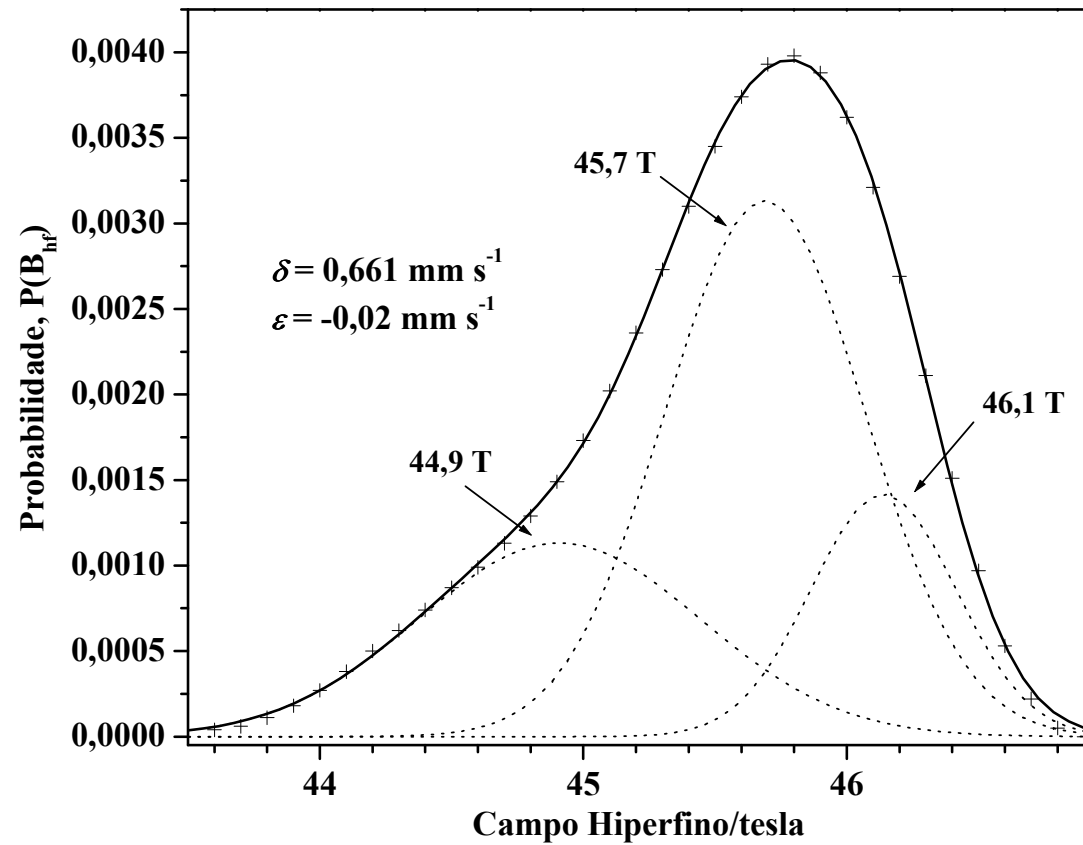


Figura 44 - Distribuição de probabilidade de campo hiperfino do sitio octaédrico da magnetita, para a amostra FMR_{ST} (sítio B), obtido a 298 K.

Tabela 24 - Parâmetros Mössbauer referentes às medidas a 298K das amostras FMR_{ST} e FMS_{ST}.

Sítio do ⁵⁷ Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta, \varepsilon/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	AR/%	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$
FMR_{ST}					
{Magnetita}	0,661(2)	-0,02(3)	45,7(2)*	42,0(0)	
[Magnetita]	0,281(2)	-0,02(4)	48,79(1)	58,0(0)	0,30(1)
FMS_{ST}					
{Magnetita}	0,666(1)	-0,01(1)	45,60(1)	45,7(4)	0,46(2)
[Magnetita]	0,276(1)	-0,02(1)	48,90(1)	23,7(5)	0,32(3)
Hematita	0,366(1)	-0,17(0)	51,38(1)	27,6(5)	0,31(1)
Fe ³⁺ paramagnético	0,396(1)	0,52(2)	0	3(0)	0,35(3)

δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; ε = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; B_{hf} = campo hiperfino e AR = área subspectral relativa, Γ - largura à meia altura da linha experimental. Os símbolos { } e [] representam sítios de coordenação Fe-O em simetrias octaédrica e tetraédrica, respectivamente. Os valores entre parênteses são incertezas, estimadas pelo desvio padrão calculado pelo algoritmo de minimização não linear dos erros quadráticos, para ajuste dos espectros, expressas sobre o último algarismo significativo do valor numérico da quantidade física correspondente. *campo hiperfino de maior probabilidade.

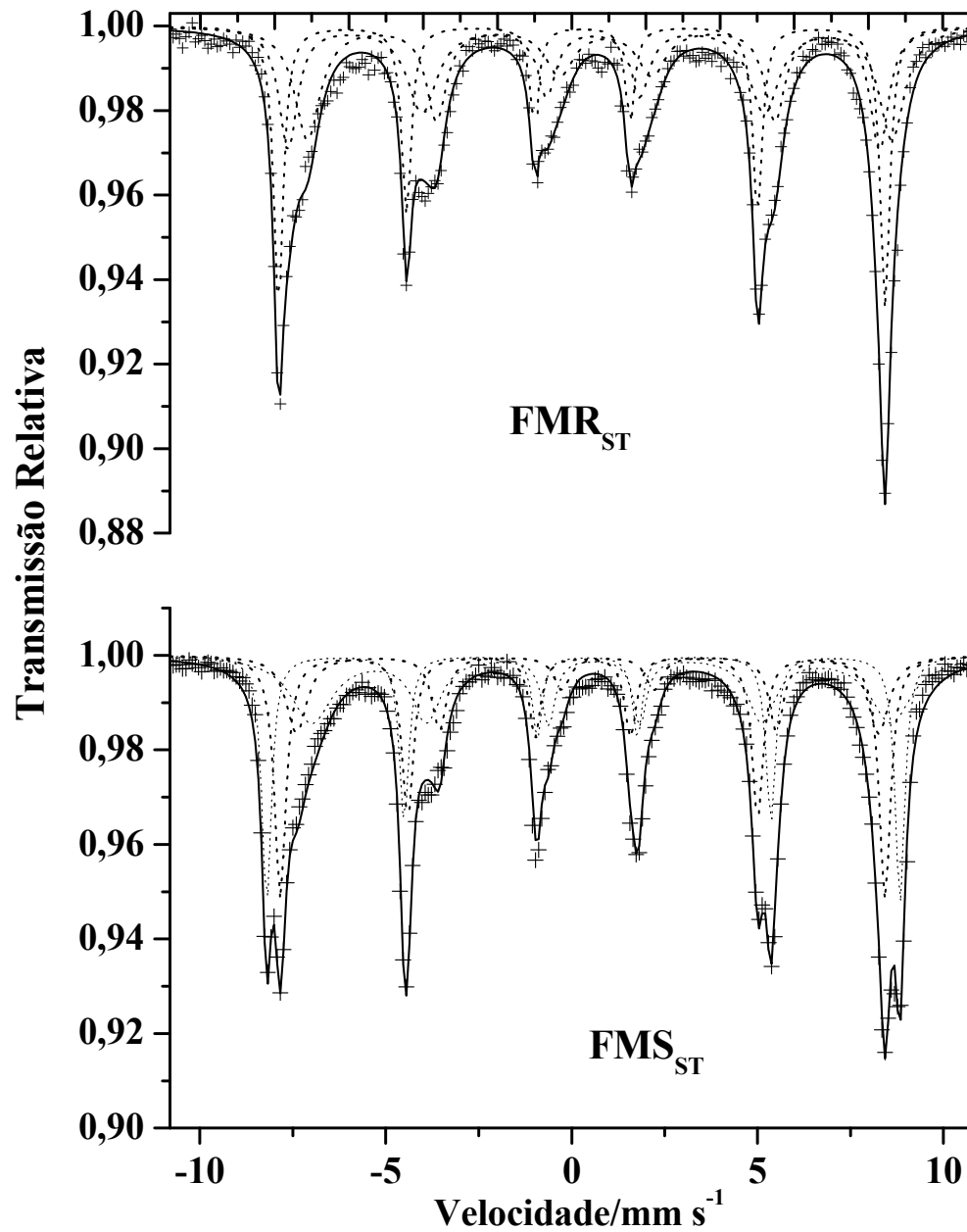


Figura 45 - Espectros Mössbauer das amostras FMR_{ST} e FMS_{ST}, obtidos a 110 K.

Tabela 25 - Parâmetros Mössbauer das amostras FMR_{ST} e FMS_{ST} obtidos a 110K.

Sítio do ⁵⁷ Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta, \varepsilon/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	AR/%	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$
FMR_{ST}					
{Magnetita}	0,83(1)	-0,16 (2)	48,82(5)	34,7(1)	0,92(5)
{Magnetita}	0,45(1)	-0,25(2)	49,40(1)	34,6(4)	0,63(1)
[Magnetita]	0,28(1)	-0,01(20)	50,67(2)	30,7(1)	0,31(2)
FMS_{ST}					
{Magnetita}	0,70(3)	0,20(4)	48,30(1)	28,9(3)	0,44(3)
{Magnetita}	0,70(2)	-0,54(3)	48,54(2)	17,0(1)	0,52(1)
[Magnetita]	0,30(1)	~0	50,41(1)	29,3(1)	0,37(3)
Hematita	0,37(1)	-0,12(2)	52,82(1)	24,8(4)	0,37(1)

δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; ε = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; B_{hf} = campo hiperfino e AR = área subspectral relativa, Γ - largura à meia altura da linha experimental. Os símbolos { } e [] representam sítios de coordenação Fe-O em simetrias octaédrica e tetraédrica, respectivamente. Os valores entre parênteses são incertezas, estimadas pelo desvio padrão calculado pelo algoritmo de minimização não linear dos erros quadráticos, para ajuste dos espectros, expressas sobre o último algarismo significativo do valor numérico da quantidade física correspondente.

3.3.6 Refinamento Estrutural Rietveld

O refinamento Rietveld dos dados de DRX das amostras foram realizados utilizando-se o programa de ajuste FullProf (Carvajal, 1990). Para o refinamento da amostra FMR_{DCB} a 298K, foram introduzidos os parâmetros referentes a duas fases de magnetita, conforme observados pela espectroscopia Mössbauer e a análise preliminar dos de difração de raios X, sendo uma estequiométrica (Mt_E) e outra não-estequiométrica (Mt_N), onde nesta última foram inseridos os substituintes isomórficos observados nas análises químicas. Foram primeiramente refinados os parâmetros instrumentais: o fator de escala, o fator de deslocamento da amostra, a linha de base (background), o parâmetro W da função de Cagliotti (Cagliotti, 1958), $FWHM^2 = Utg^2\theta + Vtg\theta + W$ e o fator de assimetria. Em seguida, foram refinados os parâmetros estruturais: célula unitária, as posições atômicas, as agitações térmicas anisotrópicas e por fim os parâmetros V e U da $FWHM$ e as ocupações atômicas (incluindo os átomos de substituição isomórfica do ferro), tudo nesta ordem. Os melhores resultados foram obtidos usando a função pseudo-Voigt modificada por Thompson-Cox-Hastings (Thompson, 1987) conhecida como TCH e definida por:

$$TCHZ(x) = \eta L(x) + (1 - \eta)G(x) \text{ e } 0 \leq \eta \leq 1,$$

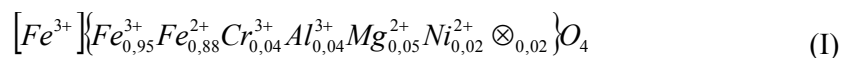
sendo que $L(x)$ e $G(x)$ são as funções Lorentziana e Gaussiana, respectivamente, já normalizadas na unidade de área e η é o parâmetro de forma de perfil calculado pelo programa de domínio público FULLPROF.

Na Figura 46 é mostrado o ajuste da intensidade (calculado) feito com o programa FULLPROF, aplicado nos pontos experimentais (pontos em cruces) dos dados de DRX, com um valor de χ^2 global igual a 2,18. Os desvios dos fatores R_b e R_f de cada fase e os parâmetros de rede são mostrados na Tabela 26.

Os parâmetros de rede refinados das duas fases apresentaram ligeiras variações ou oscilações em comparação com os dados da literatura (JCPDS, 1980), o que sugere pequenas distorções na rede cristalina, possivelmente associada a substituições isomórficas e/ou vacâncias catiônicas em diferentes proporções.

A partir do refinamento Rietveld foi estimada a fração molar percentual de cada magnetita, para a Mt_E = 52,9 % e Mt_N = 47,1 %, que são virtualmente os valores obtidos pela espectroscopia Mössbauer (Tabela 21).

Para se estimar a fórmula química da Mt_N a partir do refinamento estrutural, todos os substituintes isomórficos foram alocados no sítio octaédrico (Santana, 2001), desta forma foi estabelecida a sua provável distribuição iônica (Figura 48):



$$M = 227,73 \text{ g mol}^{-1}$$

Dos resultados obtidos do refinamento Rietveld foi estimado o tamanho dos domínios cristalinos (\bar{D}) para cada magnetita, através da fórmula de Scherrer (Klug, 1974):

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}}$$

onde k é uma constante de proporcionalidade que depende da forma dos cristais (neste trabalho $k = 0,9$), β é a largura a meia altura da reflexão de difração corrigida e θ é a posição da reflexão no plano hkl .

Os tamanhos médios dos domínios cristalinos de 253 nm e 78 nm, para a Mt_E e Mt_N , respectivamente, confirmam ser mais cristalina a fração de Mt_E .

Para o refinamento Rietveld da amostra de magnetita a 150K (Figura 47), usou-se a mesma rotina adotada para a amostra a 298K. O refinamento também foi conduzido introduzindo-se duas fases de magnetita, uma estequiométrica e outra não. A proporção das fases permanece praticamente inalterada e os parâmetros de rede (Tabela 26) sofreram pequenas alterações com a diminuição da temperatura.

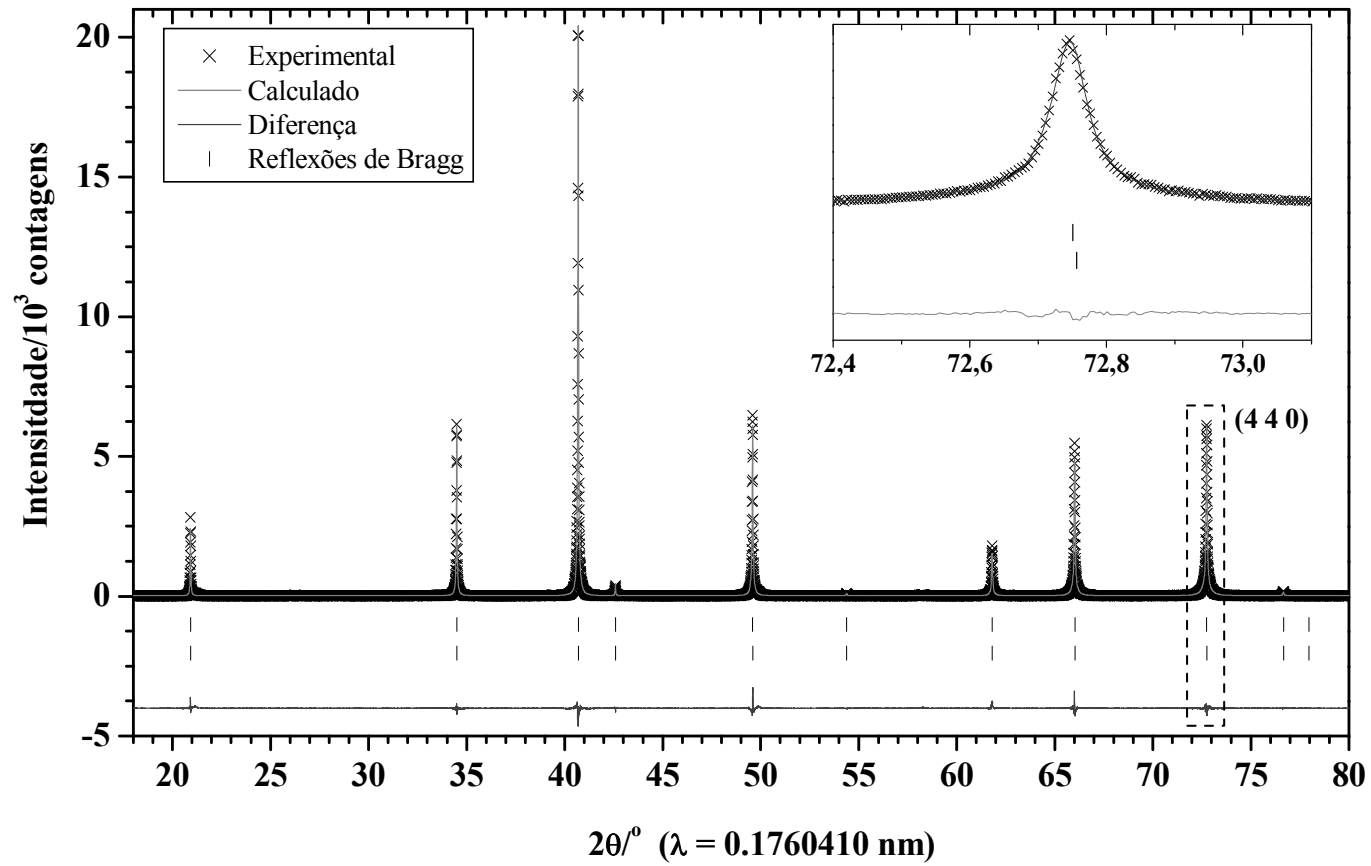


Figura 46 - Refinamento Estrutural Rietveld dos dados obtidos para a amostra FMR_{DCB} a 298K.

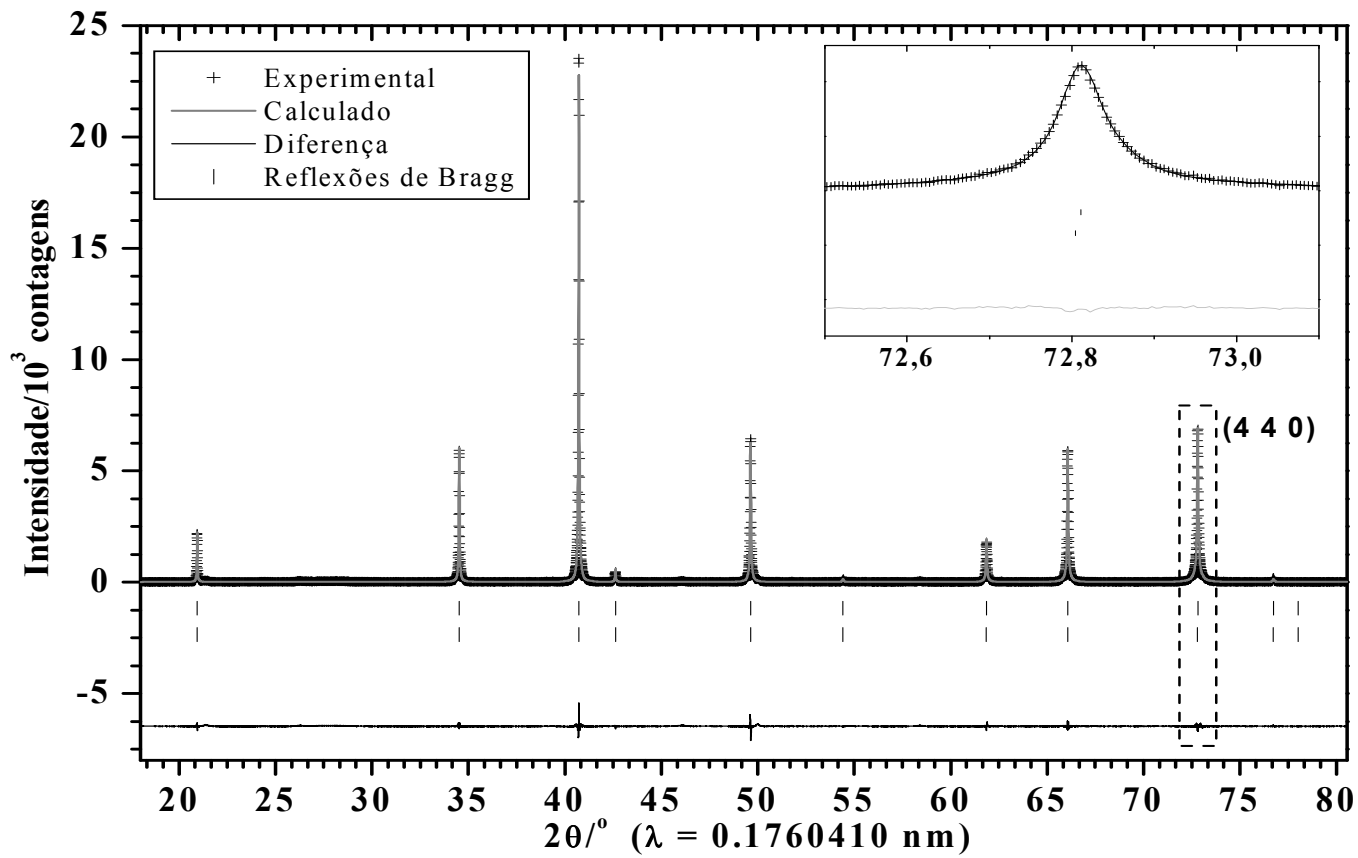


Figura 47 - Refinamento Estrutural Rietveld dos dados obtidos para a amostra FMR_{DCB} a 150K.

Tabela 26 - Dados obtidos a partir do refinamento estrutural Rietveld dos difratogramas das amostras FMR_{DCB}.

Temperatura	Fase	Fator		<i>a</i> /nm	%	χ^2
		R _b	R _f			
298K	cúbica	2,31	1,83	0,83951(3)	47,3	2.18
	cúbica	3,27	2,42	0,83959(1)	52,7	
150K	cúbica	4,18	3,15	0,83896(1)	47,0	2.98
	cúbica	1,11	0,70	0,83902(4)	53,0	

R_b = fator de Bragg R_f = fator estrutural; *a* = parâmetros de rede. Os valores entre parênteses são incertezas do valor numérico, estimadas pelo desvio padrão calculado pelo algoritmo de minimização não linear dos erros quadráticos, expressas sobre o último algarismo significativo do valor numérico da quantidade física correspondente .

Tabela 27 - Coordenadas estruturais (X, Y, Z) e ocupação relativa (OR), obtidos para os modelos estruturais da magnetita monoclinica presente na amostra FMR_{DCB}.

Átomo	X	Y	Z	OR
Mt_E 298K				
[Fe ³⁺]	0.12500	0.12500	0.12500	0.04167
{Fe ³⁺ , Fe ²⁺ }	0.50000	0.50000	0.50000	0.08334
O	0.26295	0.26295	0.26295	0.16667
Mt_N a 298K				
[Fe ³⁺]	0.12500	0.12500	0.12500	0.04167
{Fe ³⁺ , Fe ²⁺ }	0.50000	0.50000	0.50000	0.07916
{Ni ²⁺ }	0.50000	0.50000	0.50000	0.00075
{Cr ²⁺ }	0.50000	0.50000	0.50000	0.00175
{Al ³⁺ }	0.50000	0.50000	0.50000	0.00084
{Mg ²⁺ }	0.50000	0.50000	0.50000	0.00084
O	0.25629	0.25629	0.25629	0.16667
Mt_E a 150K				
[Fe ³⁺]	0.12500	0.12500	0.12500	0.04167
{Fe ³⁺ , Fe ²⁺ }	0.50000	0.50000	0.50000	0.08334
O	0.26324	0.26324	0.26324	0.16667
Mt_N a 150K				
[Fe ³⁺]	0.12500	0.12500	0.12500	0.04167
{Fe ³⁺ , Fe ²⁺ }	0.50000	0.50000	0.50000	0.07916
{Ni ²⁺ }	0.50000	0.50000	0.50000	0.00075
{Cr ²⁺ }	0.50000	0.50000	0.50000	0.00175
{Al ³⁺ }	0.50000	0.50000	0.50000	0.00084
{Mg ²⁺ }	0.50000	0.50000	0.50000	0.00084
O	0.25555	0.25555	0.25555	0.16667

[] = sítio de coordenação tetraédrica; { } = sítio de coordenação octaédrica e O = oxigênio.

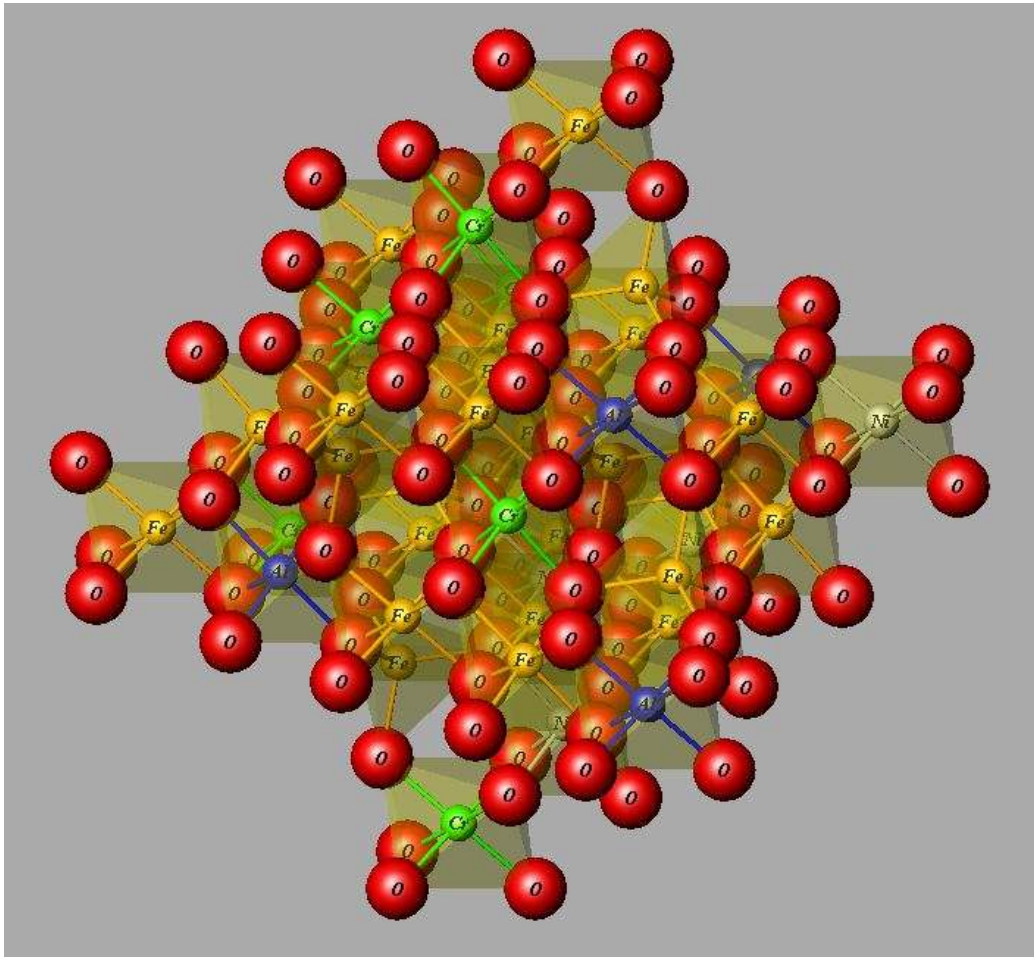


Figura 48 - Representação estrutural da magnetita não estequiométrica (*Mtn*) a 298K, a partir dos parâmetros de rede obtidos do ajuste Rietveld, utilizando o programa de computador Atoms⁴.

⁷ Atoms version 4.1 Copyright 1998 by Eric Dowty

Uma vez que os dados de difração de raios X coletados a baixa temperatura, quando comparados aos reportados por Wright e colaboradores (2002), em que mostraram a transição estrutural de primeira ordem de simetria cúbica ($\overline{Fd\bar{3}m}$) para monoclinica ($P2/c$), são semelhante, o refinamento estrutural Rietveld dos dados a temperaturas abaixo da T_V foi implementado com os modelos de simetria cúbica (grupo espacial $\overline{Fd\bar{3}m}$), adotado no refinamento a ~ 298 K, e de monoclinica ($P2/c$), descrita por uma célula menor que $a_c/\sqrt{2} \times a_c/\sqrt{2} \times 2a_c$, uma vez que observou-se a coexistência das duas fases mesmo a baixa temperatura (Figura 35 e Figura 36). Os refinamentos das intensidades de raios X foram inicialmente problemáticos usando funções convencionais, o que levou a escolha da função *TCH* com diferentes larguras a meia altura das reflexões. Sistemáticamente os parâmetros instrumentais e estruturais foram refinados para cada fase de magnetita buscando os índices de confiabilidades (R_{wp} e R_{exp}) para o ciclo de convergência dos mínimos quadráticos.

O perfil ajustado para a amostra a 15K é mostrado na Figura 49. Obteve-se uma boa aproximação entre os padrões de difração calculados e os padrões observados, com boas definições para as intensidades e posições das reflexões.

Na Tabela 28 são mostrados os parâmetros finais dos ajustes. Os valores R_{exp} são menores devidos às altas intensidades. A convergência dos valores dos resíduos R_{wp} para R_{exp} característicos dos perfis, levou a valores de S (índice de qualidade do refinamento) menores que 2 para estes casos. Os resíduos R_B , relacionados aos parâmetros estruturais, são menores que 8, o que indica boa aproximação para estes valores.

Os resultados observados para os parâmetros de cela, modelo cúbico, obtidos a 15K, quando comparados aos obtidos a 298K para esta mesma amostra, mostram uma diminuição deste parâmetro com o abaixamento de temperatura. Esse comportamento está relacionado à diminuição dos modos de vibrações térmicos dos cátions e ânions do retículo cristalino da magnetita, onde os valores de $a_{(298\text{ K})} = 0,83959$ e $0,83951$ nm e $a_{(15\text{ K})} = 0,83873$ e $0,83863$ nm, para as duas fases cúbicas, indicando uma contração da célula unitária da ordem de 0,1 %. Abaixo da T_V , os parâmetros de célula para fração de magnetita monoclinica foram $a = 0,5947(3)$ nm, $b = 0,59227(3)$ nm, $c = 1,67823(6)$ nm e $\beta = 90,145(4)^\circ$. Para os dois modelos

estruturais os valores de parâmetros de célula são muito próximos dos encontrados na literatura (Wright et al., 2002).

A razão entre as frações percentuais da magnetita estequiométrica e da não estequiométrica acima de T_V (Tabela 28), se mantiveram praticamente constante com valor $\sim 1,1$. Do refinamento dos dados obtidos a 15 K, a fração percentual de magnética monoclinica foi de 19,1 %, cúbicas não-estequiométrica de 19,4 % e estequiométrica de 61,5 %, essa última determinada pelo maior parâmetros de célula.

Mesmo a 15 K, é observado que a transformação das fases cúbicas para a fase monoclinica não é completa, ocorrendo em cerca de 20 % da massa total. Por outro lado, não estão evidente qual e quanto de fase cúbica sofre essa transformação. Certamente são necessárias outras técnicas que possam esclarecer com melhor precisão esse fato. Mas, fatores como gradiente de temperatura, tamanho de partículas, substituição isomórfica, intemperismo e pedogênese da amostra podem influenciar indiretamente na transição Verwey.

Para o refinamento Rietveld da amostra a 100 e 50 K (Figura 50 e Figura 51), adotou-se o mesmo padrão usado na amostra a 15K. A proporção das fases permanece praticamente inalterada e os parâmetros de rede (Tabela 26) sofrem pequenas alterações em função da variação da temperatura.

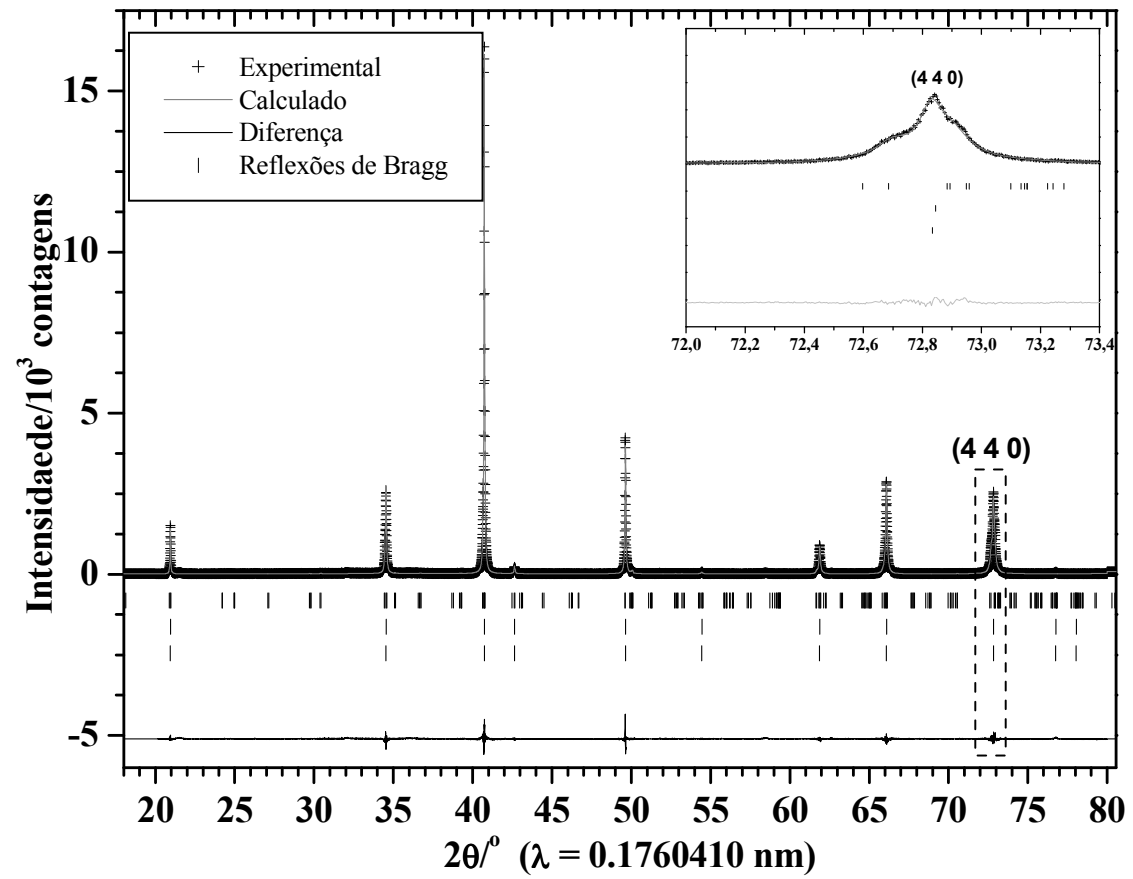


Figura 49 - Refinamento Estrutural Rietveld dos dados obtidos para a amostra FMR_{DCB} a 15K.

Tabela 28 - Dados obtidos a partir do refinamento estrutural Rietveld dos difratogramas para a amostra FMR_{DCB}.

Temperatura	Fase	Fator		<i>a</i> /nm	<i>b</i> /nm	<i>c</i> /nm	β°	%	χ^2
		R_b	R_f						
100K	monoclínica	2,02	5,52	0,59444(2)	0,59224(2)	1,6782(1)	90,1991(3)	14,9	1,91
	cúbica	3,41	2,49	0,83841(1)	0,83841(1)	0,83841(1)		21,4	
	cúbica	0,72	0,678	0,83874(1)	0,83874(1)	0,83874(1)		63,7	
50K	monoclínica	1,97	4,04	0,59501(2)	0,59230(1)	1,6783(2)	90,1937(1)	19,4	1,57
	cúbica	3,41	2,19	0,83838(2)	0,83838(2)	0,83838(2)		19,5	
	cúbica	0,73	0,68	0,83868(1)	0,83868(1)	0,83868(1)		61,1	
15K	monoclínica	2,99	5,77	0,59474(2)	0,59226(1)	1,6782(1)	90,1915(2)	19,1	2,47
	cúbica	7,15	3,48	0,83863(1)	0,83863(1)	0,83863(1)		19,4	
	cúbica	0,79	0,73	0,83873(1)	0,83873(1)	0,83873(1)		61,5	

R_b = fator de Bragg R_f = fator estrutural; *a*, *c* = parâmetros de rede. Os valores entre parênteses são incertezas do valor numérico, estimadas pelo desvio padrão calculado pelo algoritmo de minimização não linear dos erros quadráticos, expressas sobre o último algarismo significativo do valor numérico da quantidade física correspondente.

Tabela 29 - Coordenadas estruturais (X, Y, Z) e ocupação relativa (OR), obtidos para os modelos estruturais da magnetita monoclinica presente na amostra FMR_{DCB}

Átomo	X	Y	Z	OR
Magnetita Monoclinica a 15K				
O 1	0,27013	0,27066	0,00785	1,00000
O 2	0,08008	0,72129	-0,00298	1,00000
O 3	0,24506	0,25481	0,27279	1,00000
O 4	0,75984	0,19809	0,01412	1,00000
O 5a	-0,00711	0,08065	0,13153	1,00000
O 5b	0,53186	0,01289	0,37911	1,00000
O 6a	-0,00572	0,50019	0,12998	1,00000
O 6b	0,48137	0,51949	0,38337	1,00000
Fe 1	0,25670	0,01134	0,06161	1,00000
Fe 2	0,24722	0,48981	0,18464	1,00000
Fe 1a	0,00000	0,50000	0,00000	0,50000
Fe 2b	0,50000	0,50000	0,00000	0,50000
Fe 2a	0,500000	-001010	0,25000	0,50000
Fe 2b	0,50000	-0,01711	0,25000	0,50000
Fe 3	0,26319	0,26350	0,37814	1,00000
Fe 4	0,25627	0,77146	0,37402	1,00000

Tabela 30 - Coordenadas estruturais (X, Y, Z) e ocupação relativa (OR), obtidos para os modelos estruturais da magnetita monoclinica presente na amostra FMR_{DCB}

Átomo	X	Y	Z	OR
Magnetita Monoclinica a 50K				
O 1	0,22770	0,24131	-0,00854	1,00000
O 2	0,11286	0,70905	-0,00423	1,00000
O 3	0,25579	0,26879	0,26304	1,00000
O 4	0,74835	0,19636	0,00991	1,00000
O 5a	-0,00742	0,06586	0.13038	1,00000
O 5b	0.48288	0.02031	0.38205	1,00000
O 6a	-0.00813	0.48541	0.12771	1,00000
O 6b	0.49080	0.52628	0.38412	1,00000
Fe 1	0.25667	0.01180	0.06171	1,00000
Fe 2	0.24660	0.48922	0.18699	1,00000
Fe 1a	0,00000	0,50000	0,00000	0,50000
Fe 1b	0,50000	0,50000	0,00000	0,50000
Fe 2a	0,00000	-0,00848	0,25000	0,50000
Fe 2b	0,50000	-0,01294	0,25000	0,50000
Fe 3	0,26072	0,26543	0,37789	1,00000
Fe 4	0,25453	0,76880	0,37415	1,00000

Tabela 31 - Coordenadas estruturais (X, Y, Z) e ocupação relativa (OR), obtidos para os modelos estruturais da magnetita monoclinica presente na amostra FMR_{DCB}

Átomo	X	Y	Z	OR
Magnetita Monoclinica a 100K				
O 1	0,25828	0,26628	0,00706	1,00000
O 2	0,13458	0,73243	-0,00627	1,00000
O 3	0,24826	0,31453	0,26448	1,00000
O 4	0,75089	0,19792	0,01014	1,00000
O 5a	-0,00265	0,06053	0,13358	1,00000
O 5b	0,50745	0,02806	0,38119	1,00000
O 6a	-0,00907	0,49727	0,12686	1,00000
O 6b	0,48691	0,51608	0,38435	1,00000
Fe 1	0,25837	0,00997	0,06229	1,00000
Fe 2	0,24989	0,48087	0,18717	1,00000
Fe 1a	0,00000	0,50000	0,00000	0,50000
Fe 1b	0,50000	0,50000	0,00000	0,50000
Fe 2a	0,00000	-0,00815	0,25000	0,50000
Fe 2b	0,50000	-0,01387	0,25000	0,50000
Fe 3	0,25576	0,26847	0,37774	1,00000
Fe 4	0,25382	0,76202	0,37257	1,00000

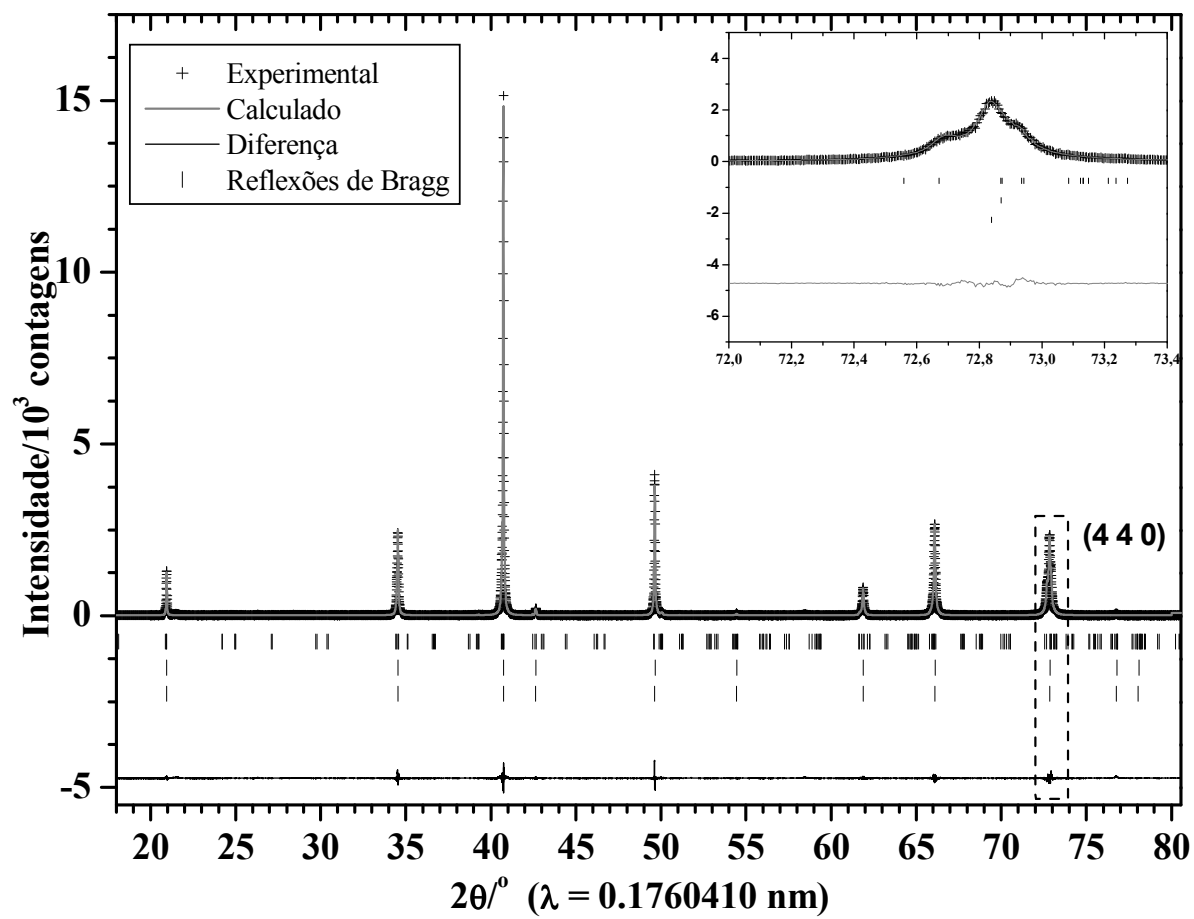


Figura 50 - Refinamento Estrutural Rietveld dos dados obtidos para a amostra FMR_{DCB} a 50K.

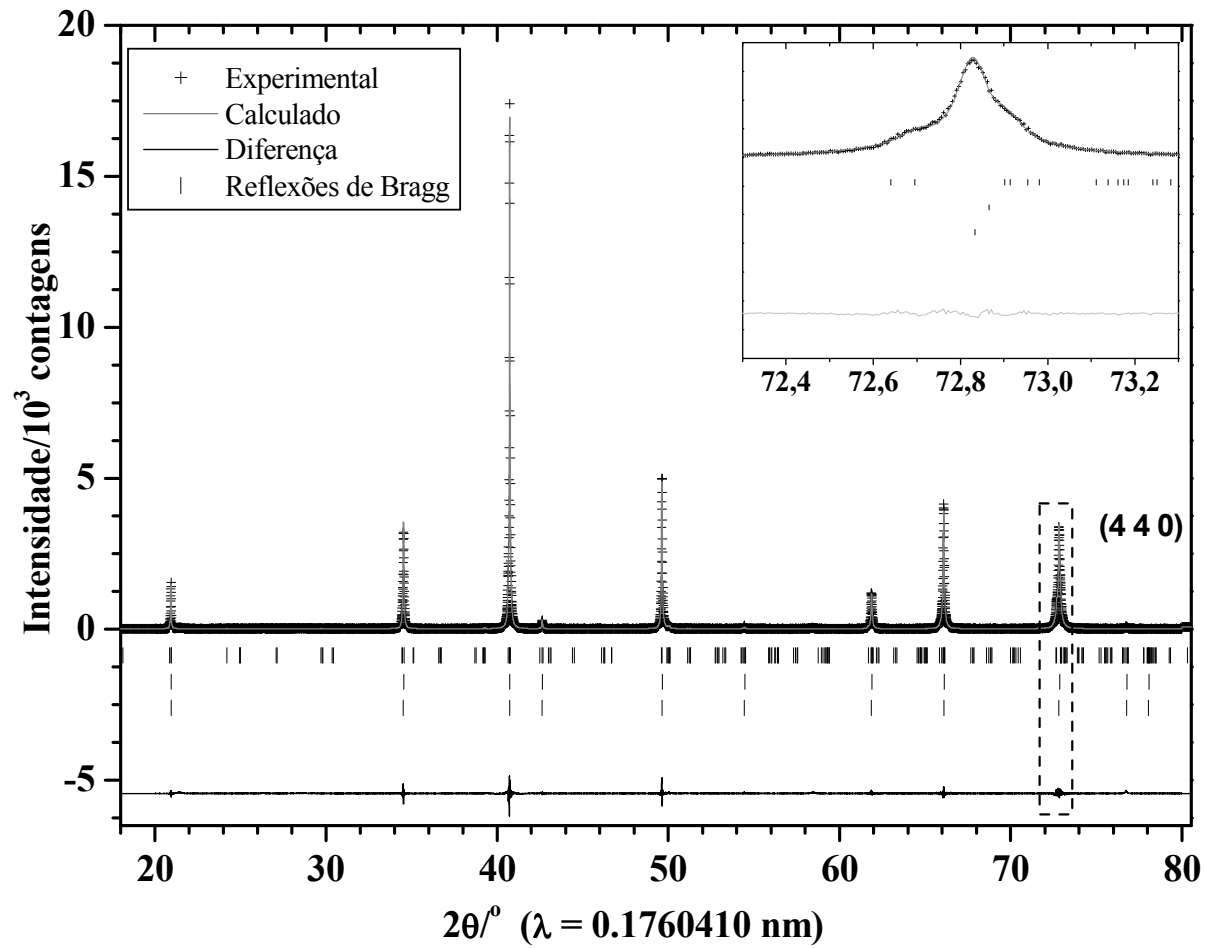
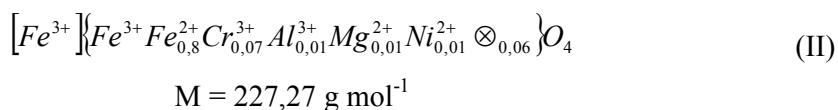


Figura 51 - Refinamento Estrutural Rietveld dos dados obtidos para a amostra FMR_{DCB} a 100K.

Para o refinamento estrutural da amostra FMS_{DCB} a 298K foram introduzidos os parâmetros referentes à fase cúbica de magnetita (grupo espacial $\overline{Fd\bar{3}m}$) e a fase romboédrica de hematita (grupo espacial $R\bar{3}c$), conforme observados pela espectroscopia Mössbauer e difração de raios X. A seqüência adotada para o refinamento dos parâmetros instrumentais e estruturais foi a mesma adotada para a amostra FMR_{DCB}. A Figura 52 mostra o ajuste da intensidade (calculado) feito com o programa FULLPROF, aplicado nos pontos experimentais (pontos em cruces) dos dados de DRX, com um valor de X^2 global igual a 3,07. Os desvios dos fatores R_b e R_f de cada fase, os parâmetros de rede e as coordenadas estruturais são mostrados na Tabela 32 e Tabela 33.

Para se estimar a fórmula química da magnetita, todos os substituintes isomórficos foram alocados no sítio octaédrico (Santana, 2001), desta forma, foi estabelecida a sua provável distribuição iônica:



A análise quantitativa estimada da fração molar percentual magnetita:hematita obtida a partir do refinamento Rietveld é 70,0(0):29,0(0). Este valor é muito próximo àqueles obtidos através da espectroscopia Mössbauer, de 66,3(1):33,0(1). Isto indica uma boa concordância dos resultados obtidos através destas técnicas.

Tabela 32 - Dados obtidos a partir do refinamento estrutural Rietveld dos difratogramas para a amostra FMS_{DCB}.

Mineral	Proporção da fase cristalográfica/%	Fator		a/nm	c/nm	χ^2
		R _b	R _f			
Magnetita	71,9(5)	3,32	2,60	8,3959		3,07
Hematita	28,1(4)	5,57	4,16	5,0368	13,7480	

R_b = fator de Bragg R_f = fator estrutural; a, c = parâmetros de rede e V_m = volume de célula unitária. Os valores entre parênteses são incertezas do valor numérico, estimadas pelo desvio padrão calculado pelo algoritmo de minimização não linear dos erros quadráticos, expressas sobre o último algarismo significativo do valor numérico da quantidade física correspondente.

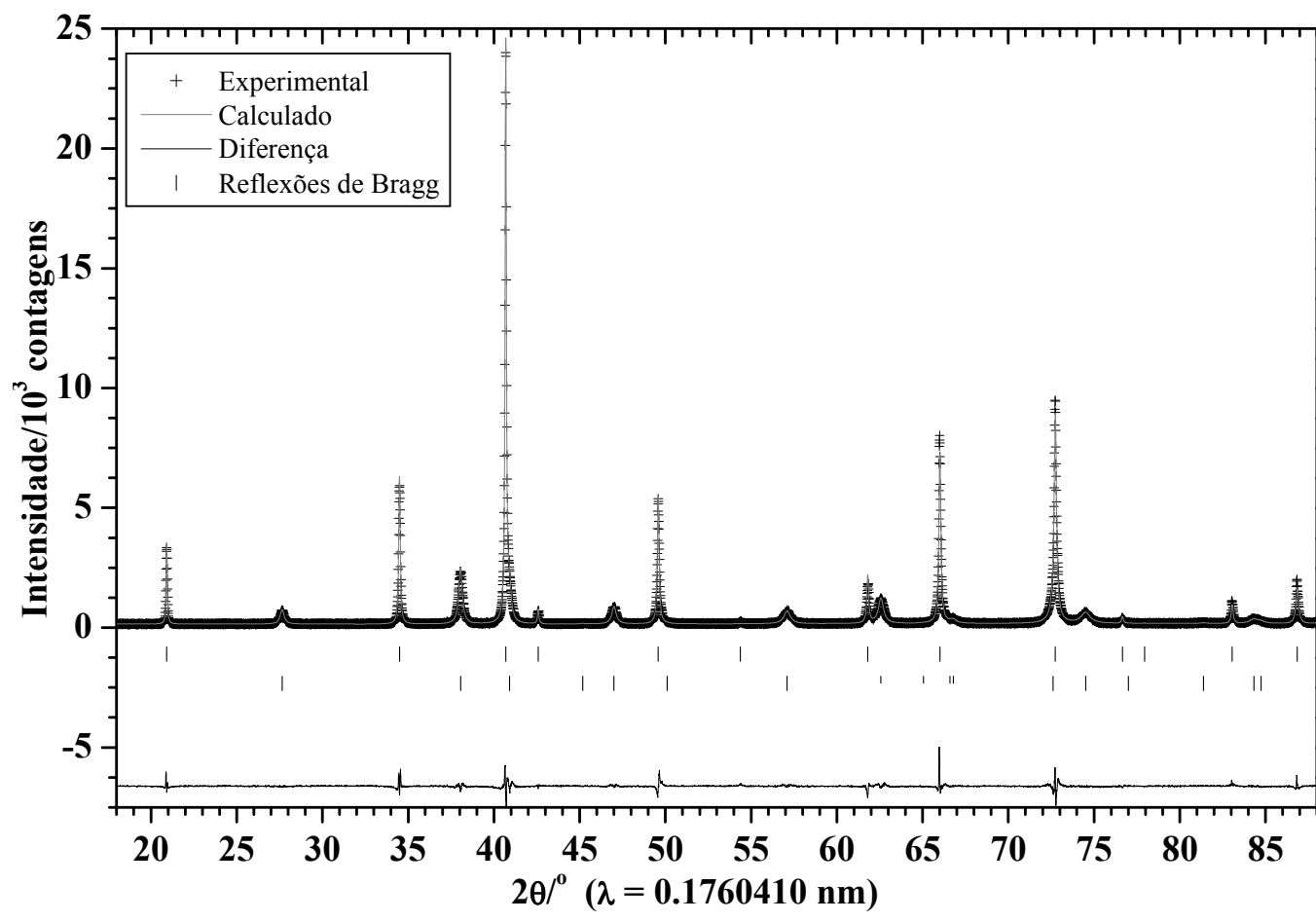


Figura 52 - Refinamento Estrutural Rietveld dos dados obtidos para a amostra FMS_{DCB} a 298K.

Tabela 33 - Coordenadas estruturais (X, Y, Z) e ocupação relativa (OR), obtidos para os modelos estruturais da magnetita e da hematita presentes na amostra FMS_{DCB}.

Átomo	X	Y	Z	OR
Magnetita				
[Fe ³⁺]	0,1250	0,1250	0,1250	0,03828
{Fe ³⁺ }	0,5000	0,5000	0,5000	0,04104
{Fe ²⁺ }	0,5000	0,5000	0,5000	0,03103
{Ni ²⁺ }	0,5000	0,5000	0,5000	0,00012
{Cr ²⁺ }	0,5000	0,5000	0,5000	0,0027
{Al ³⁺ }	0,5000	0,5000	0,5000	0,00014
{Mg ²⁺ }	0,5000	0,5000	0,5000	0,00014
O	0,26121	0,26121	0,26121	0,16667
Hematita				
Fe	0,0000	0,0000	0,35441	0,30005
O	0,31135	0,0000	0,25000	0,50077

[] = sítio de coordenação tetraédrica; { } = sítio de coordenação octaédrica e O = oxigênio.

3.3.7 XANES

Em temperaturas abaixo de $T_V \sim 120$ K, a magnetita altera a estrutura cristalográfica, de cúbica para monoclínica, na denominada transição de Verwey. Foram coletados dados na região de XANES, com a amostra sob temperaturas variadas, na expectativa de se observar alguma alteração de simetria dos poliedros de coordenação Me – O (Me = metal; Fe ou Cr) de duas amostras, sendo uma de magnetita sintética e outra de magnetita natural. A amostra de magnetita sintética (pura e estequiométrica) (Figura 53) não exibiu nenhuma alteração, por diminuição da temperatura abaixo de T_V . Não há evidência de distorção do poliedro de coordenação, ou qualquer distorção é tão pequena que não pode ser observada, no limite de resolução da técnica.

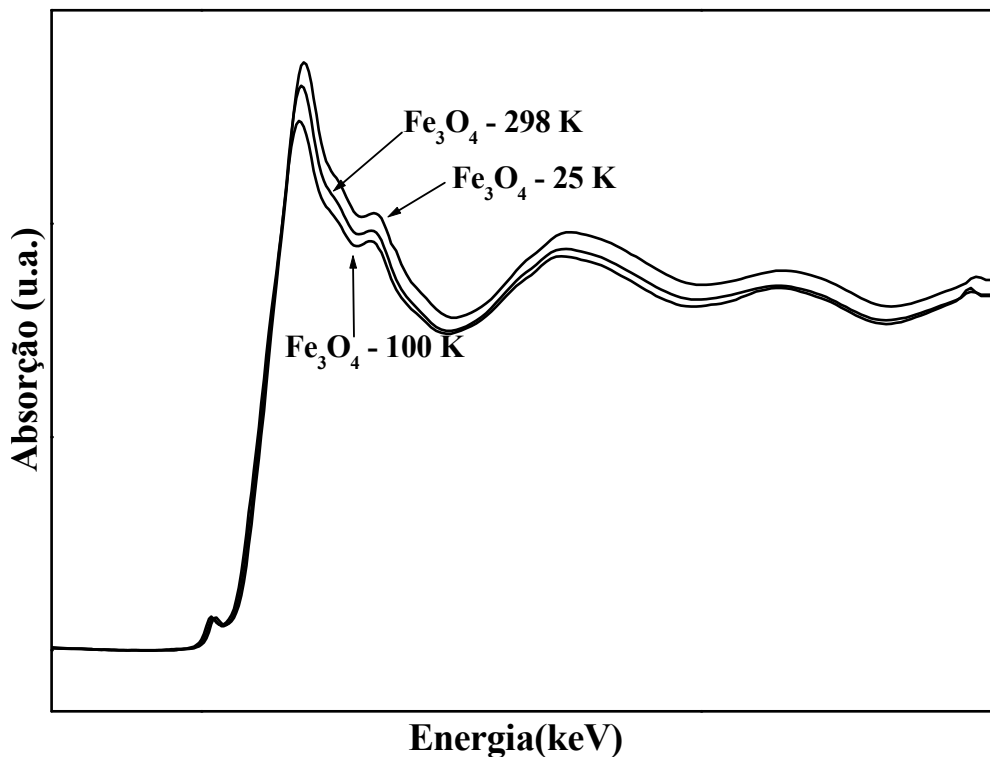


Figura 53 - Região de Xanes da amostra sintética de magnetita (Fe_3O_4).

Das medidas na região de XANES com a amostra de magnetita natural (Figura 54), observaram-se pequenas variações nos espectros, em função da alteração de temperatura. Quando se comparam as medidas realizadas a 100 K e a 298 K com os padrões de FeO (Fe em coordenação tetraédrica) e Fe_2O_3 (Fe em coordenação octaédrica), observa-se alguma assimetria de coordenação, em relação à ideal, tanto

nos sítios tetraédricos quanto nos octaédricos da magnetita. A observação é reforçada pelos dados de composição química (substituição isomórfica), de difração de raios e de espectroscopia Mössbauer. A Figura 54 mostra padrões espectroscópicos bem semelhantes para as amostras de magnetita natural e sintética, a 15 K. Também não há evidência de distorção do poliedro de coordenação para a amostra de magnetita natural em função da diminuição da temperatura.

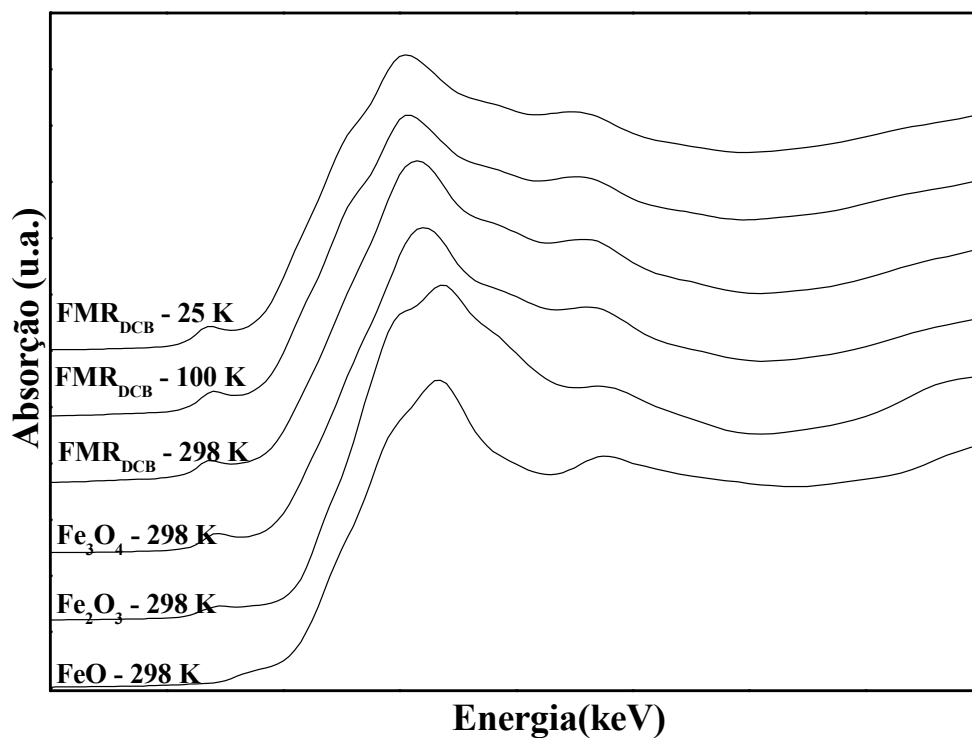


Figura 54 - Região de Xanes da amostra FMR_{DCB}

3.3.8 CONCLUSÕES

A análise da fração magnética da rocha (esteatito) tratada com ditionito-citrato-bicarbonato, amostra FMR_{DCB} (magnetização de saturação, $\sigma = 95,0 \text{ J T}^{-1}\text{kg}$), mostra a ocorrência de duas magnetitas, uma pura e estequiométrica, com alto grau de cristalização e uma segunda (não-estequiométrica), cuja fórmula estimada a partir das análises químicas, das áreas Mössbauer e do refinamento estrutural Rietveld é $[\text{Fe}^{3+}] \{ \text{Fe}_{0,95}^{3+} \text{Fe}_{0,88}^{2+} \text{Cr}_{0,04}^{3+} \text{Al}_{0,04}^{3+} \text{Mg}_{0,05}^{2+} \text{Ni}_{0,02}^{2+} \otimes_{0,02} \} \text{O}_4$. Foram realizadas medidas de difração de raios X de fonte síncrotron, método do pó, a temperaturas variadas. Em resultado inédito, foi observada a transição de Verwey na magnetita do esteatito. A fim de se caracterizar mais detalhadamente a transição para o sistema estudado, foi conduzido o refinamento estrutural Rietveld, dos dados obtidos a partir da difração de raios X coletados a 15 K, 50 K e 100 K. Identificou-se a fase monoclinica (grupo espacial $P2/c$) coexistindo com fases cúbicas ($F\bar{d}3m$). Tal caracterização somente foi possível devido à alta resolução obtida nos difratogramas coletados da linha XPD-DB010, do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Campinas, SP). Fatores, como gradiente de temperatura, tamanho de partículas, substituição isomórfica, intemperismo e pedogênese da amostra podem influenciar diretamente a temperatura de Verwey, podendo induzir a transição cristalográfica somente em parte da amostra. A análise XANES da amostra FMR_{DCB} não revelou nenhuma alteração significativa do poliedro de coordenação, em função da temperatura, mesmo a 25 K.

Para a amostra FMS_{DCB}, a análise dos dados obtidos pela difratometria de raios e espectroscopia Mössbauer revelou a presença de magnetita e hematita. Na tentativa de se observar a transição de Verwey, foram conduzidas medidas de difração a baixa temperatura. Mesmo a 15 K, não foi possível observar nenhuma alteração cristalográfica. Um dos fatores que podem interferir na observação da transição de Verwey é o elevado estado de intemperização da amostra. A aplicação de campo magnético externo ou um aumento no tempo de coleta seguido da diminuição no passo ($2\theta^\circ$) pode levar a uma melhor diferenciação gráfica e à visualização da transição nesta amostra. A partir do refinamento estrutural, das análises químicas e das áreas Mössbauer, foi possível estabelecer a distribuição iônica da magnetita nesta amostra como: $[\text{Fe}^{3+}] \{ \text{Fe}_{0,8}^{3+} \text{Fe}_{0,07}^{2+} \text{Cr}_{0,01}^{3+} \text{Al}_{0,01}^{3+} \text{Mg}_{0,01}^{2+} \text{Ni}_{0,01}^{2+} \otimes_{0,06} \} \text{O}_4$.

O presente trabalho remete, finalmente, a três questões fundamentais, para futuros estudos, com magnetita de esteatito: (i) sensibilidade da temperatura de Verwey, por efeito da substituição isomórfica de ferro por outros cátions; (ii) efeito da preparação da amostra (como trituração e tratamento químico) na T_V e (iii) energia de transição cristalino-estrutural Verwey, cúbica-monoclínica.

4 BIBLIOGRAFIA

Allan, J. E. M.; Coey, J. M. D.; Sanders, I. S.; Schwertmann, U.; Friedrich, G.; and Wichowski, A. An occurrence of a fully-oxidized natural titanomaghemite in basalt. *Mineralogical Magazine*, 53:299-304, 1989.

Anand, R.R. and Gilkes, R. J. Mineralogical and chemical properties of weaghered magnetite grains from lateritic saprolite. *Journal of Soil Science*, 35:559-567, 1984.

Banerjee, S. K. Magnetic properties to Fe-Ti oxides. in *oxide minerals: petrologic and magnetic significance*. D. H. Lindsley., Mineralogical Society of America. *Review in Mineralogy*, 25:107-127, 1991.

Ben-Dov, Y. *Convite a Física*. Copyright, 151p, 1996.

Berry, F.J.; Skinner, S.; Thomas, M.F. ^{57}Fe Mössbauer spectroscopic examination of a single crystal of Fe_3O_4 . *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 10, p.215-220, 1998.

Bigham, J.M.; Golden, D. C.; Bowen, L. H.; Buol, S. W. and Weed, S. B. Iron Oxide mineralogy of well-drained ultisols: I. characterization of iron oxides in soil clays by Mössbauer spectroscopy, X-ray diffractometry, and select chemical thechniques. *Soil Sci. Soc. Am. Journal.*, 42:816-830, 1978.

Bish, L.D. and Jeffrey, E. P. Rietveld refinement of crystal structure using powder X-ray diffraction data. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*; v.20;1; p.277-308.1989

Brabers, V.A.M.; Walz, F. and Kronmuller, H. Impurity effects upon the Verwey transition in magnetite. *Physical review b: condensed matter*, v.58, n.21, 14163-14167, 1998.

Bragg, W.H. The structure of spinel group of crystal. *Philosophical Magazine*, s.6, v.6, n.176, p.305-315, 1915.

Caglioti, G.; Paoletti, A. and Ricci, F. P. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction, *Nuclear Instruments*, v. 3(4), p. 223-228, 1958.

Carmo, D. N.; Curi, N. e Resende, M. Caracterização e gênese de Latossolos da Região do Alto Paranaíba-MG. R. Bras. Ci. Solo, 8:235-240, 1984.

Carvajal, R.J. FULLPROF: a program for Rietveld refinement and pattern matching analysis. In: Sattellite Meeting on Powder Diffraction, 15, Toulouse,1990.

Castro Reis, M. L. e Ferreira J. Método de Refinamento Rietveld e Procedimento Quasar na Análise de Misturas de Fases Minerais. Estudos, Notas e Trabalhos, Tomo 40. Instituto Geológico e Mineiro. 1998.

Cheetham, Anthony K. Structure determination from powder diffraction. Journal Russian Chemical, 50:2273-2292,2001.

Coey, J.M.D.; Cugat, O.; Mccauley, J. and Fabris, J.D. A portable soil magnetometer. R. Fís. Apl. Instr., São Paulo, 7:25-30,1992.

Coey; J. M. D. Magnetic properties so soil iron oxides and clay minerals. In: StuckI, J.W.; Goodmam, B.A. and Schwertmann, U., eds. Iron in /Soils and Clay Minerals. Dordrecht, Reidel Publishing, p.397-466, 1988.

Coey, J.M.D. Noncollinear spin arrangement in ultrafine ferromagnetic crystallites. Physical Review letters, n. 27, p. 1140-1142, 1971.

Cornell, R.M.; Shwertmann, U. The iron oxides – Structure, Properties, Reactions, Ocurrances and Uses. Weinheim, New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH, 1996. 573p.

Costa, G. M. da; De Grave, E.; Bryan, A. M. and Bowen, L. H. Mössbauer studies of nano-sizes aluminium-substituted maghemites. Hipperfines Interactions. V83, p112, 1993.

Cullen, J. R. Partial Charge ordering in magnetite. Philosophical Magazine B, vol. 42, n.3, 1980. p. 387-391

Cullity, B. D. Elements of X ray Diffraction. Addison-Wesley Pub. Company, Inc. London 1967.

Cullity, B. D. Elements of X-ray diffraction. 2ª ed. Reading. Addison Wesley, 1978.

Curi, N. and D. P. Franzmeier. Effect of parent rocks on chemical and mineralogical properties of some oxisols in Brazil. *Soil Sci Soc. Am. Journal.* 51:153-156, 1987.

Curi, N. Lithosequence and toposequence of oxisols from Goiás and Minas Gerais states, Brazil. Ph. D. Thesis. *Purdue University Dissertation Abstracts* 44: 11674-B, 1983.

Da Costa, G.M.; de Grave, E.; de Bakker, P.M.A. and Vandenberghe, R.E. Influence of nonstoichiometry and the presence of maghemite on the Mössbauer spectrum of magnetite. *Clays & Clay Minerals.* v. 43, p.656-668, 1995.

De Grave, E.; Bowen, L.H. and Weed, S.D. Mössbauer study of aluminum substituted hematites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 27(1): 98-108, 1982.

Dickson, D.P.E. and Berry, F.J., *Mössbauer Spectroscopy*, Cambridge University Press, 1986.

Doriguetto, A.C.; Fernandes, N.G.; Persiano, A.I.C.; Nunes Filho, E.; Grenèche, J.M. and Fabris, J.D. Characterization of a natural magnetite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 30:249-255, 2003.

Dyrham, P.J. Theory of Xanes. In Koningsberger, D.C., Prins, R.(Eds.) *X-Ray absorption principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS AND XANES*. New York: John Wiley, 1988, p.53-84.

Fabris, J.D. and Coey, J.M.D. Espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe e Medidas Magnéticas na Análise de Geomateriais. In: Alvarez V., V.H.; Schaefer, C.E.G.R.; Barros, N.F. de; Mello, J.W.V. de & Costa, L.M. da (eds). *Tópicos em Ciências do Solo*. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2:47-102, 2002. (www.sbcs.org.br)

Fabris, J.D.; Coey, J.M.D. and Mussel, W. da N. Magnetic soils from mafic lithodomains in Brazil. *Hyperfine Interactions*, 114, 1998.

Fabris, J.D.; de Jesus Filho, M.F.; Coey, J.M.D.; Mussel, W. da N. and Goulart, A.T. Iron-rich spinels from Brazilian soils. *Hyperfine Interactions*, 110:23-32, 1997.

Fabris, J.D.; Coey, J.M.D.; Qi, Q. and Mussel, W. da N. Characterization of Mg-rich maghemite from tuffite, *American Mineralogist*, 80:664-669, 1995.

Fabris, J.D.; Coey, J.M.D.; Jesus Filho, M.F. de; Santana, D.P.; Goulart, A.T.; Fontes, M.F. and Curi, N. Mineralogical analysis of a weathering mantle derived from tuffite. *Hyperfine Interactions*, 91:751-757 1994

Fancio, E. Aplicação do Método de Rietveld para Análise Quantitativa de Fases dos Polimorfos da Zircônia por Difração de Raios X. Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (USP), 1999.

Ferreira, F.F.; Granado, E.; Carvalho, W.; Kycia, S.W.; Bruno, D. and Droppa, R. X-Ray powder diffraction beamline at D10B of LNLS: application to the Ba₂FeReO₆ double perovskite. *Journal of Synchrotron Radiation*. Electronic Reprint. 2006.

Ferreira, B.A. Caracterização físico-química de minerais ferruginosos de um pedossistema desenvolvido de basalto, Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química. Dissertação de Mestrado. 99p, 1995.

Ferreira, S.A.D.; Santana, D.P.; Fabris, J.D.; Curi, N.; Nunes Filho, E. e Coey, J.M.D. Relações entre magnetização, elementos traços e litologia de duas seqüências de solos do estado de Minas Gerais. *Rev. Bras. Ci. Solo*, 18(2):167-174, 1994.

Flores, W.H.; Teixeira, S.R.; Cunha, J.B.M.; Alves, M.C.M.; Tolentino, H. and Traverse, A. X-ray absorption spectroscopy and X-ray diffraction in discontinuous Co_xFe_{1-x}Ag multilayers. *Phys. Ver. B. Melville*, 61(5):3286-3296, 2000

García J. and Subías G. Tehe Verwey Transiition – a new perspective. *J. Phisical Condensader Matter*. V.16, 2004. p. 145-178.

Gilkes, R.J. and Suddhiprakarn, A. 1979. Magnetite alteration in deeplu weathered adamellite. *Journal of Soil Science*, 30:357-361. 1979.

Goulart, A.T.; de Jesus Filho, M.F.; Fabris, J.D. and Coey, J.M.D. Multiple iron-rich spinel phases and hematite in a magnetic soil developing on tuffite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 25(1):63-69, 1997.

Goulart, A.T.; Fabris, J.D.; de Jesus Filho, M.F.; Coey, J.M.D.; da Costa, G.M. and De Grave, E. Iron oxides in a soil developed from basalt. *Clays and Clay Minerals*, 46(4), August 1998.

Gurman, S.J. Interpretation os EXAFS Data. *J. Synchrotron Rad.* 2:56-63,1995.

Hamdeh, H. H.; Xia, Z.; Foehrweiser, R.; McCormick, B. J.; Willey, R. J. and Busca, G.; *Journal Appl. Phys.* 76(2), 1135. 1994,

Hill, J. R. and Madsen, C. I. Data Collection Strategies for Constant Wavelength Rietveld Analysis. *Powder Diffraction* 2, p. 146-163, 1987.

<http://www.uniduisburg.de/FB10/LAPH/Keune/englisch/brand/r.a.brand.homepage.htm#Normos>, acessada em março de 2005.

Iida S. Structure of Fe_3O_4 at low temperatures. *Philosophical Magazine B*, 42(3):349-376, 1980.

Ron, J. and Snyder R.L. Introduction to X ray powder diffractometry. Willey Interscience Publication.1988.

Mineral Powder Diffraction Files Data Book. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, Pennsylvania.

Jeffery, P.G. and Hulchison, D. Chemical methods of rock analysis; Pergamons, London, 1981,375p.

Jesus Filho, M.F.; de; Fabris, J.D.; Goulart, A.T.; Coey, J.M.D.; Ferreira, B.A. and Pinto, M.C.F. Ilmenite and magnetite of a tholeiitic basalt. *Clays and Clay Minerals*, 43(5):641-642,1995.

Johannsen, A. A descriptive petrography of the igneous rocks. The University of Chicago Press, Chicago. V.1. p. 318. 1969.

Kakol, Z. and Honig, J.M. The variation of Verwey transition temperature with oxygen stoichiometry in magnetite. *Solid State Commun.*, 70:967-969, 1989.

Kaye, G. W. C. and Laby T. H. Tables of physical and chemical constants and some mathematical functions. Ed. Longman, New York, 1973.

- Koch, M. and Sasaki, L. Handbook Synchrotron Radiation. v.3 1982.
- Kronmüller, H. and Walz, F. Magnetic after-effects in Fe_3O_4 and vacancy-doped magnetite. Philosophical Magazine B, V.42, n.3, p. 433-452, 1980,
- Lagoeiro, L.E. Transformation of magnetite to hematite and its influence on the dissolution of iron oxide minerals. J. Metamorphic Geol. 16:415-423, 1998.
- Le Borgne, E. The relationship between the magnetic susceptibility and history of soils. Problem in Palaeoclimatology. London, New York, 1963.
- Lindsley, D.H. Experimental Studies of Oxide Minerals. In: D.H. Lindsley, Editor, Oxide minerals: petrologic and magnetic significance, Reviews in Mineralogy, 25:69-106, 1991.
- Long, G. J. Basic concepts of Mössbauer spectroscopy. Vol. 1, New York, Plenum, 1984.
- McCummon, C. Mössbauer Spectroscopy of Minerals. Mineral Physics and Crystallography. P.332-347, 1995.
- Mehra, O.P. and Jackson, M.L. Iron Oxides removal from soils and clay by dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. Proc. Seventh Nat. (U.S.). Conf. Clay and Clay Mins. 1958. Pergamon Press. Lond. 1960
- Mijovilovich, A.; Morrás, H.; Saragovi, C.; Santana, G.P. and Fabris, J.D. Magnetic fraction of an Ultisol from Misiones, Argentina. Hyperfine Interactions, 1998.
- Mitra, S. Applied Mössbauer spectroscopy – theory and practice for geochemists and archaeologists. London: Pergamon Press, 382p.1992.
- Mitra, S. Applied Mössbauer Spectroscopy – Theory and practice for geochemists and archaeologists. New York: Pergamon Press, 1992, 381p.
- Moura, C.S.; Fabris, J.D.; Mussel, W. Da N. and Rosière, C.A. Hyp. Interactions, v.4, p.17. 1999.

Murad, E. and Johnston, J.H. Iron oxides and oxyhydroxides. In. Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry, Edited by G.I. Long, Spring Street, New York, Chapter 2, p. 507-582, 1987.

Murad, E. and Schwertmann, U. Influence of aluminium substitution and crystallinity on the Mössbauer-spectra of goethite. *Clay Minerals*, 18(3): 301-312, 1983.

Mussel, W. da N.; Fabris, J.D.; Coey, J.M.D.; Sans, L.M.A. and Lelis, M.F.F. Compositional and structural variabilities of (Mg,Ti)-rich iron oxide spinels from tuffite. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 23(4):779-787, 1999.

Norrish, K. and Taylor, R.M. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites. *Journal Soil Sci. London* v.12:294-306. 1961.

O'Neill, H. St. C.; Annersten, H. and Virgo, D. The temperature dependence of the cation distribution in magnesioferrite ($MgFe_2O_4$) from powder XRD structural refinements and Mössbauer spectroscopy. *American Mineralogist*, 77: 725-740, 1992.

Oliveira, C.V.; Ker, J.C. and Fabris, J.D. Abstract inscrito na na LACAME'98, Sixth Latin American Conference on the Applications of the Mössbauer effect, a acontecer entre 13 e 19 de Setembro de 1998, em Cartagena de Indias, Colômbia.

Özdemir, Ö.; Dunlop, D. J. and Moskowitz, B.M. The effect of oxidation on the Verwey transition in magnetite. *Geophysical Research Letter*, n.20, v. 16, p. 1671-1674, 1993.

Pinto, M. C. F.; Fabris, J. D.; Goulart, A. T. and Santana, G. P. Pedogenetic instability of magnetite in mafic lithology. *Hyperfine Interactions C*, 3:325–327, 1998.

Pinto, M. C. F.; de Jesus Filho, M. F.; Goulart, A. T.; Fabris, J. D. and Santana, G. P. Pedogenic instability of magnetite from amphibolite. *Hyperfine Interactions C*, 2:61-66, 1997.

Reitz, J.R.; Milford, F.J. e Ghristy, R.W. Fundamentos da teoria eletromagnética. 3.ed., Rio de Janeiro: Campos, 1988, 516p.

Resende, M.; Allan, J. and Coey, J.M.D. The magnetic soils of Brazil. *Earth and Planetary Science Letter*. 78: 322-326, 1986.

Roeser, H.M.P. e Silva, M.E. Mapeamento de deterioração em monumentos históricos de pedra-sabão em Ouro preto. *Revista de Geociências*. v.33(4) 331-338, 2003.

Santana, G.P.; Fabris, J.D.; Goulart, A.T. and Santana, D.P. Magnetite and its transformation to hematite in a soil derived from steatite. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 25:33-42, 2001.

Sawatzky, G. A.; F. van der Woude and A.H. Morrish. Recoilless fraction ratios for ^{57}Fe in octahedral and tetrahedral sites of a spinel and a garnet. *Phys. Rev.* 183, 383 (1969).

Schwertmann, U and Cornell, R.M. *Iron Oxides in the Laboratory – Preparation and Characterization*. Weinheim, VCH, 1991

Schwertmann, U.; Shulze, D.G. and Murad, E. Identification of ferrihydrite in soils by dissolution kinetics, differential X-ray diffraction spectroscopy. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46:869-875. 1982.

Sidhu, P. S.; Gilkes, R. J. and Posner, A. M. The behavior of Co, Ni, Zn, Cu, Mn and Cr in magnetite during alteration to maghemite and hematite. *Soil Sci. Soc. Am. Journal*. 444: 135-138, 1980.

Sidhu, P. S.; Gilkes, R. J. and Posner, A. M. The synthesis and some properties of Co, Ni, Zn, Cu, Mn and Cd substituted magnetites. *Journal Inorg. Nucl. Chem.* 40: 429-435, 1978.

Sidhu, P.S.; Gilkes, R.J. and Posner, A.M. Mechanism of the low temperature oxidation of synthetic magnetites. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 39:1953-1958, 1977.

Silva, F. D. da; Couceiro, P.R.C.; Fabris, J. D.; Goulart, A. T e Ker, J. C. Óxidos de ferro magnéticos de um tufo da região do Alto Paranaíba, MG. *Química Nova*. 2005a.

Silva, F. D. da; Couceiro, P.R.C.; Fabris, J. D.; Goulart, A. T e Ker, J. C. Óxidos de ferro magnéticos de dois perfis de solos derivados de tufo da região do Alto Paranaíba, MG. *Rev. Brás. Ciências do Solo*. 2005b.

Smith, K.D. *Metals Handbook*, vol 10, Diffraction Methods, p. 326-355, 1981.

- Stöhr, J. EXAFS Spectroscopy. New York: Springer-Verlag, 1992.
- Taylor, R. M. and Schwertmann, E. Maghemite in soils and its origin. I. Properties and observations on soil maghemites. *Clay Minerals*. 10:289-297, 1974.
- Thompson, P.; Cox, D.E. and Hastings, J.M. *Journal of Applied Crystallography*, 20: 79-83, 1987.
- Van San, E.; De Grave, E.; Vandenberghe, R.E.; Desseyn, H.O.; Datas, L.; Barón, V. and Rousset. A. Study of Al-substituted hematites, prepared from thermal treatments of lepidocrocite. *Phys Chem Minerals*. 28: 488-497, 2001.
- Vandenberghe, R.E.; Van San, E.; De Grave, E. and Da Costa, G.M. About the Morin transition in hematite in relation with particle size and aluminium substitution. *Czechoslovak Journal of Physics*, 51(7): 663-675, 2001.
- Verwey, E.J.; Haayman, P.W. and Romeijn, F.C. Physical properties and cation arrangements of oxides with spinel structures. *J. Chem. Phys.*, v.15, p.181-187, 1947.
- Verwey, E.J. Electronic conduction of magnetite (Fe_3O_4) and its transition point at low-temperature. *Nature*, v.44, p. 327-328, 1939.
- Viana, J. H. M.; Couceiro, P. R. C.; Fabris, J. D.; Fernandes Filho, E. I.; Schaefer, C. E. G. R.; Rechenberg, H. R.; Abrahão, W. A. P. and Mantovani E. C. Occurrence of magnetite and its transformation to hematite in the sand fraction of a Brazilian Oxisol. *Geoderma*. 2004.
- Wright, J.P.; Attfield, J.P. and Radaelli, P.G. Charge ordered structure of magnetite Fe_3O_4 below de Verwey transition. *Physical Review B* 66, 2002
- Young, R. A. Using Rietveld Method. School of Physics, Geórgia Institute of Technology, Atlanta, 1994.
- Young, R. A.; *The Rietveld Method*. Oxford University Press, 298p,1995.
- Zuo, J. M. et al. Charge ordering in magnetite at low temperature. *Physical Review*, n.42, p.4851-8464, 1990.

5 DESCRIÇÃO DE ALGUMAS TÉCNICAS UTILIZADAS NESTE TRABALHO

5.1 Difratomia de raios X

Embora a DRX de pó, fosse descoberta por Max von Laue através de uma experiência histórica em um monocristal de KCl, a técnica era usada raramente como uma ferramenta estrutural, mas com a crescente base de dados experimentais, como os cartões JCPDS-PDF, que poderiam ser usados como impressões digitais nas análises qualitativas de materiais cristalinos de diferentes origens, tornou-se um método analítico difundido para a caracterização dos solos, dos minérios, das rochas, dos metais, das ligas, e, mais recentemente, das cerâmicas, das drogas, dos plásticos, das tinturas e outros produtos (Cheetham, 2001).

Um feixe de raios X ao ser difratado por uma amostra contém informações sobre os tipos de átomos que constituem o material, arranjo atômico e geometria cristalina. Os materiais, em geral, têm suas propriedades definidas pela composição química e microestrutura que apresentam. A caracterização, utilização e otimização das propriedades dos materiais cristalinos são mais bem compreendidas através do conhecimento detalhado da sua estrutura cristalina, distribuição dos átomos na rede cristalina, geralmente determinada por interpretação dos espectros de difusão/difração de elétrons, nêutrons ou radiações eletromagnéticas (raios X) (Castro Reis e Ferreira, 1988).

A difração de raios X é um método de análise muito utilizado na caracterização de materiais. Este método possibilita a análise qualitativa e quantitativa de fases, determinação da cristalinidade, parâmetros da rede cristalina, e medidas mais específicas, como tensão residual e textura (Young, 1994).

Segundo Smith (1981), a análise quantitativa de mistura de fases por difração de raios X foi aplicada pela primeira vez em 1925, quando foi implementada para determinação da quantidade de mulita em cerâmica refratária.

A técnica tornou-se uma ferramenta analítica importante nas últimas décadas, quando o controle de qualidade industrial e a pesquisa de materiais avançaram significativamente. Porém, a complexidade dos espectros de difração de pó de substâncias de baixa simetria tem dificultado o uso generalizado do estudo da estrutura cristalina e caracterização dos materiais, apesar de as técnicas e opções existentes permitirem retirar dos espectros de difração de pó informações que se aproximam das obtidas com monocristais (Castro Reis e Ferreira, 1988).

Raios X são ondas eletromagnéticas que possuem comprimentos de onda de 10^{-10} a 10^{-8} m. Os comprimentos de onda de raios X utilizados em difração estão na faixa de 0,2 a 10 nm (Cornell and Schewertmann, 1996). Como radiação eletromagnética, os raios X têm propriedades de ondas e partículas (Cullity, 1967).

Os tubos de raios X utilizam um feixe de elétrons de alta energia ($\sim 50\text{kV}$) direcionados a um alvo metálico refrigerado. A maior parte da energia do feixe é perdida em colisões que colocam os átomos em movimento e produzem calor. Parte da energia dos elétrons interage com o campo elétrico do átomo e quando os elétrons são desacelerados é reemitida como raios X. Esta radiação policromática, também denominada "bremsstrahlung" ou radiação "branca", produz um espectro contínuo (Cullity, 1967).

Há dois modos de produção de raios X baseados na desaceleração dos elétrons emitidos por uma fonte.

Em um dos modos de produção, a desaceleração é causada pelo choque com elétrons dos átomos da placa metálica, promovendo uma excitação e mudança de órbita de elétrons do metal alvo. Este deslocamento para uma órbita mais externa gera "vazios" de elétrons da camada interna. Um elétron de uma camada mais externa ao migrar para este "vazio" emite um quantum de energia na forma de radiação eletromagnética. Como os elétrons ocupam níveis bem definidos de energia, a energia do fóton emitido apresentará comprimento de onda bem definido para cada transição em cada tipo de metal usado como anteparo ao feixe de elétrons. A radiação produzida dessa forma tem alta energia, são penetrantes e se denominam radiação característica do metal. Desta forma, os raios X que deixam o alvo têm comprimentos de onda específicos sobrepostos a radiação branca, característico do metal utilizado como anteparo (Cu, Fe, Co, Mo, etc.) (Cullity, 1967).

A difração pode ser definida como um fenômeno de espalhamento de radiação eletromagnética por um arranjo periódico de centros de espalhamento, com espaçamento da mesma ordem de magnitude do comprimento de onda da radiação incidente (Smith, 1981).

No outro modo, o elétron incidente é desacelerado pelo forte campo magnético do núcleo. Trata-se de um processo quântico em que a diminuição de energia (ΔE) do elétron aparece como um fóton de raios X, de frequência ν . A radiação X produzida pela interferência com o campo nuclear é independente da natureza dos átomos bombardeados e aparece como uma banda de comprimento de onda de variação contínua (radiação contínua) cujos limites são função da energia máxima dos elétrons bombardeantes (Cullity, 1967).

A radiação emitida por um tubo de raio X é complexa, policromática e dependente da natureza do material utilizado como cátodo e da tensão de aceleração usada (que freqüentemente é de dezenas de milhares de volts). Com o choque de elétrons, apenas cerca de 1% da energia cinética desses elétrons é convertida em energia radiante na forma de raios X, os quais irradiam em todas as direções. Assim, a radiação produzida por um tubo de raios X é composta por um espectro de radiação contínua de intensidade variável para cada comprimento de onda e diferença de potencial fixada para cada metal alvo. A este espectro de radiação contínua se sobrepõe linhas do espectro de radiação característica que por apresentar intensidade pronunciada em determinados valores de λ , são realmente características de cada metal alvo (Bish, 1989).

Como estas bandas de radiação características são produzidas pela transição entre órbitas eletrônicas, e como nem todos os elétrons dessas órbitas se comportam da mesma forma, são produzidas radiações K_{α} e K_{β} , conforme o deslocamento seja da órbita L para K e M para K, respectivamente. Devido à diferença de comportamento dos elétrons das camadas L e M, as radiações K_{α} e K_{β} podem apresentar na forma de seus dupletos $K_{\alpha 2}$, $K_{\alpha 1}$ e $K_{\beta 2}$, $K_{\beta 1}$, na ordem crescente de energia apresentado (Bish, 1989).

Normalmente, a intensidade de K_{α} é maior do que K_{β} , implicando em sua preferência para a utilização em estudos de raios X

Como as distâncias entre os átomos em uma estrutura cristalina são da mesma ordem de grandeza que a faixa de comprimentos de onda dos raios X, o fenômeno de difração é possível. Neste processo, o feixe é refletido pela rede do material, gerando uma figura de difração devido às diferenças de percurso entre as várias ondas refletidas nos vários planos paralelos separados. A condição para que ocorra a interferência construtiva entre as ondas refletidas é dada pela lei de Bragg (Eq.4) (Cullity, 1967):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Eq. 10}$$

em que λ é o comprimento de onda da radiação, n é a ordem de reflexão e corresponde ao número de comprimentos de onda entre raios difundidos pelos planos atômicos adjacentes. Para valores fixos de λ e d pode haver muitos ângulos de incidência nos quais podem ocorrer a difração correspondendo a $n = 1, 2, 3$, etc., e θ o ângulo de incidência da radiação no plano cristalino (Cullity, 1967):.

Enquanto a lei de Bragg fornece informações a respeito do tipo de estrutura dos materiais, a partir das distâncias interplanares d calculadas em função do ângulo de incidência

θ , a natureza e as posições dos átomos constituintes fornecem características bastante particulares dos compostos, através das intensidades das reflexões de difração em cada plano observado (Cullity, 1967).

As amostras a serem analisadas por difração de raios X podem estar na forma de monocristais ou policristais. As amostras policristalinas são utilizadas na técnica conhecida como método do pó, onde se utiliza um pó fino constituído por cristalitos orientados aleatoriamente. A incidência de um feixe de radiação monocromática na amostra irá produzir um padrão de círculos concêntricos. O padrão de difração obtido por contagens de um detetor é um gráfico da intensidade, medida em contagens por segundo, em função da posição angular. A posição angular do feixe difratado depende dos espaçamentos entre os planos de átomos na amostra e do comprimento de onda da radiação. A posição das linhas de difração contém dados para identificação de fases, determinação do parâmetro de célula, mudanças de fase (polimorfismo) e os valores da distância interplanar (d) (Cullity, 1967).

Para a análise mineral qualitativa dos difratogramas, foi utilizada a biblioteca do banco de dados PCPDFWIN versão 1.30⁵ (JCPDS,1980).

5.2 Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (A linha XPD)

Os primeiros experimentos de difração de pó utilizando radiação síncrotron foram realizados em 1976 em Hamburg (Deutsches Elektronen-Synchrotron) usando a técnica de energia dispersiva. A utilização de luz síncrotron possibilitou a investigação de transformações de fases, reações cinéticas e estudos estruturais de pequenas amostras (Koch and Sasaki, 1982).

A utilização de luz síncrotron para difração de pó tem algumas vantagens. A primeira delas é a alta intensidade que permite a medida de reflexões pouco intensas. A segunda é a alta resolução que possibilita a análise de estruturas complexas e verificação de pequenas distorções na rede cristalina. A alta resolução importante na análise de dados de feixe monocromático para soluções de refinamento estrutural. Alta resolução e feixe monocromático possibilitam a obtenção de reflexões mais simétricas e com baixo background (Koch and Sasaki, 1982).

⁵ JCPDS-ICDD (1997) Mineral Powder Diffraction.

O padrão de difração de pó de uma estrutura complexa contém uma grande quantidade de reflexões de difração o que aumenta os problemas com sobreposição (overlaps) de reflexões diferentes. A alta resolução e a utilização de técnicas dos mínimos quadrados permitiu um melhor refinamento das estruturas, mas não resolveu o problema de overlaps. Em 1969, foi introduzida por Rietveld uma técnica de refinamento de estrutura para análise de dados de materiais policristalinos estudados por difração de nêutrons. O método de Rietveld permitiu ajustes utilizando as técnicas de mínimos quadrados para análise de dados, obtendo uma redução do grau de overlaps (Koch and Sasaki, 1982).

A linha de luz síncrotron para difração de pó (XPD) foi comissionada e disponibilizada para usuários em fevereiro de 2004. Situada na cidade de Campinas (SP), o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, que é subsidiado pelo Ministério das Ciências e Tecnologia. Esta é uma linha projetada e com instrumentação otimizada para performance de alta resolução ou de alta intensidade em experimentos com materiais policristalinos (Ferreira et al., 2006).

a) Descrição da linha:

O esquema óptico da linha de luz pode ser vista na Figura 55. O layout está representado na Figura 56.

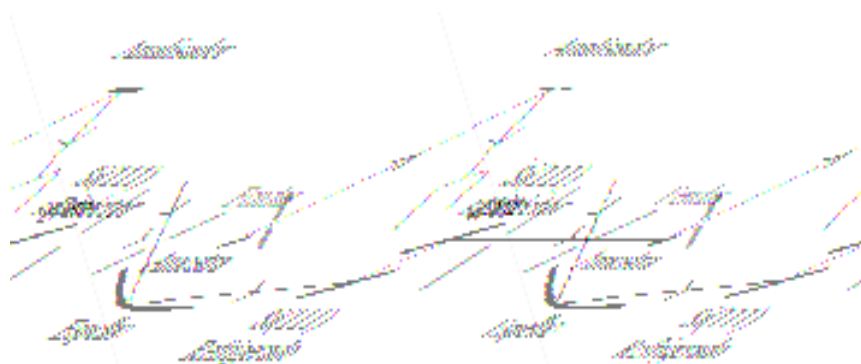


Figura 55 - Esquema óptico da linha XPD

O feixe de radiação branca passa através das fendas antes do espelho. Esta radiação incide no espelho curvado que filtra e focaliza o feixe na vertical. O feixe é direcionado para monocromador de cristal duplo. O primeiro cristal do monocromador é resfriado e o segundo é curvado para focalização sagital. O monocromador é submetido a alto vácuo para garantir máxima estabilidade energética e reprodutibilidade. Os cristais de silício focalizam o feixe na horizontal e de acordo com sua inclinação difrata uma certa intensidade do feixe, segundo a lei de Bragg, selecionando o comprimento de onda a ser utilizado no experimento. O feixe

colimado é conduzido até à amostra através de câmaras de ionização que minimizam o espalhamento do feixe. Os raios incidentes que satisfazem a lei de Bragg irão difratar sendo captados pelo detector de cintilação. As amostras são colocadas num difratômetro Hubber com ciclo 4+2. Caso sejam necessário ainda uma maior resolução, pode-se ainda utilizar cristais analisadores de Ge(220), Si (111) e Si(220) (Ron et al., 1998).

A função da fenda é definir o tamanho da radiação síncrotron. Cada conjunto de fendas são compostos de quatro fendas que limitam a posição física do feixe (direita, esquerda, superior e inferior). As fendas localizadas após o monocromador, após a amostra e antes do detector são utilizadas para reduzir a intensidade do background (Ron et al., 1998).

Os espelhos são importantes elementos ópticos possuindo duas funções principais: focalização e filtração. Eles operam com reflexão total em certos ângulos de incidência, focalizando o feixe de raio X num menor tamanho de spot. O espelho reflete ou deixa passar fóton abaixo de um certo cut-off (intensidade) de energia e absorve acima deste valor. O espelho utilizado na linha é de rodio (Rh) resfriado e curvado que possa absorver fótons com energia superior a 15 keV (Ron et al., 1998).

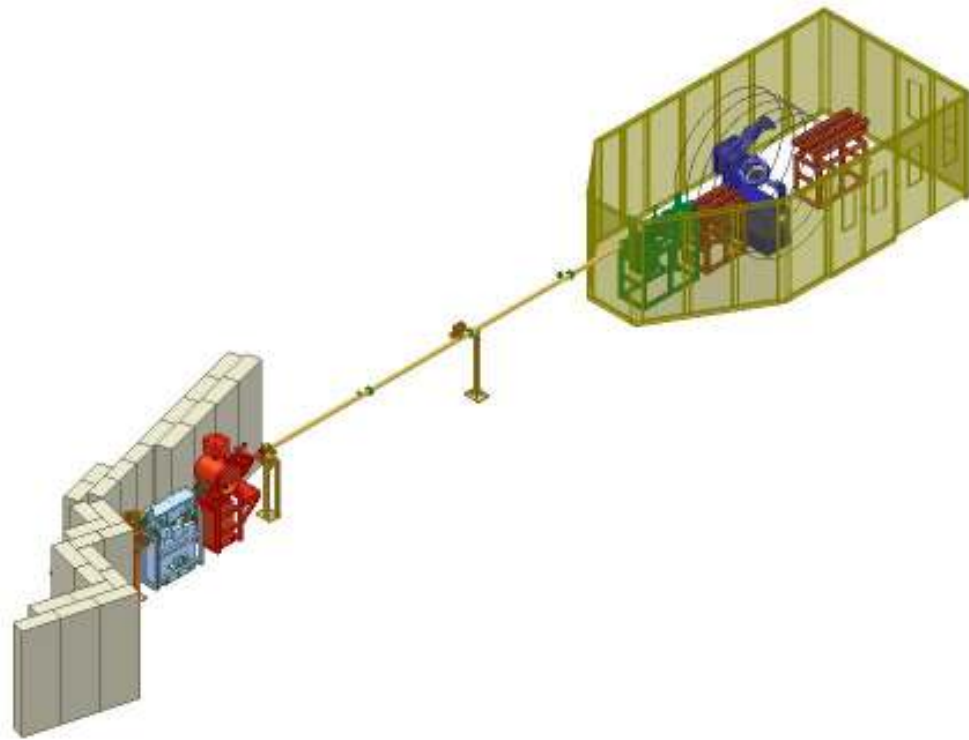
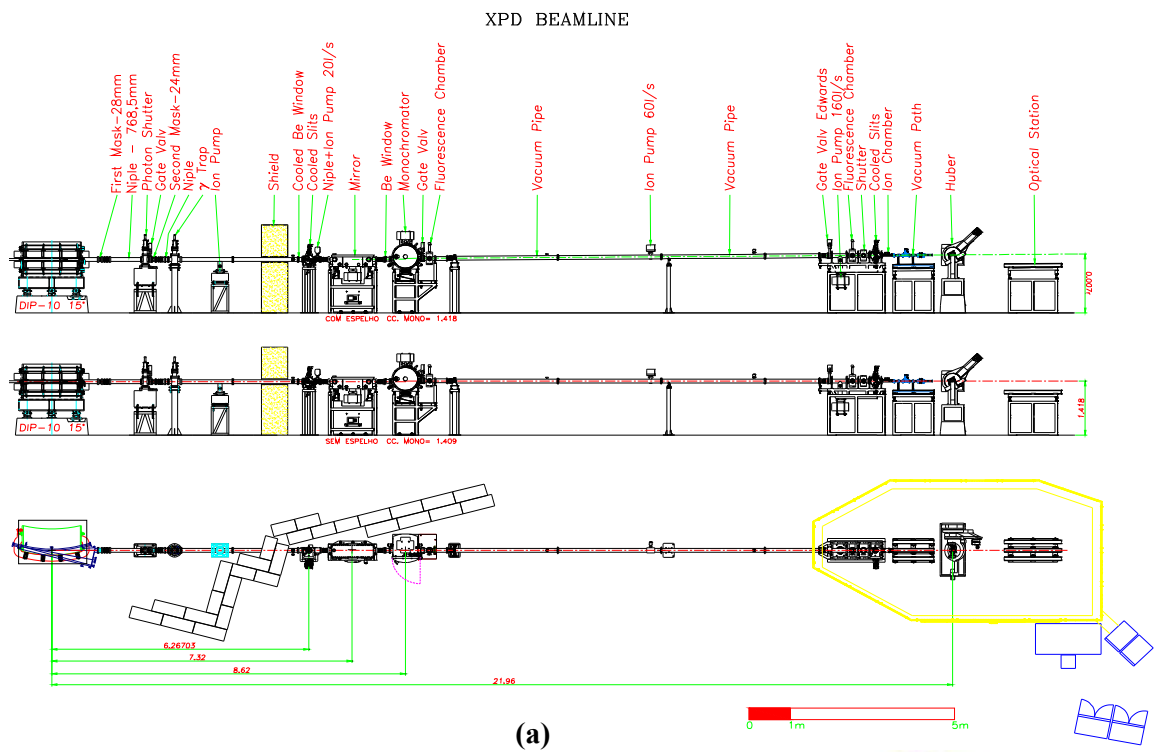
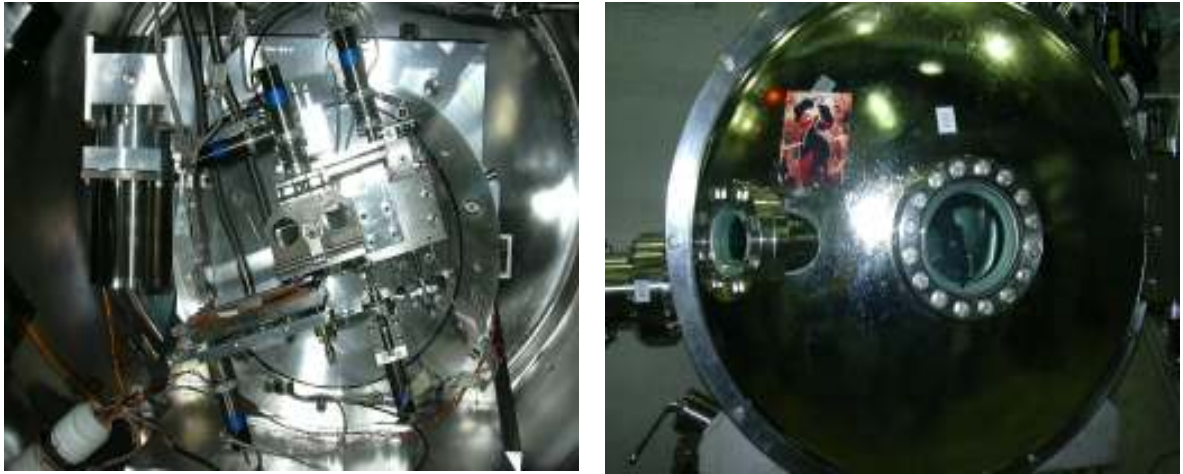


Figura 56 - (a) Layout da linha XPD. (b) Vista 3D da linha XPD (adaptado de Ferreira et al., 2006)

A radiação síncrotron possui o feixe muito mais brilhante que as fontes convencionais, devendo sair transversalmente do acelerador e distante da amostra. A utilização de

monocromadores (Figura 57), permite definir qual banda de energia vai se trabalhar na linha. Além disto, uma maior distância do feixe branco até a amostra permite que ocorra espalhamento do feixe, de tal maneira que a radiação não chega na amostra. A utilização do monocromador permite a focalização do feixe na horizontal (Ron et al., 1998).



(a)

(b)

Figura 57 - a) Monocromador aberto (parte interna) b) Monocromador fechado.

O monocromador tem a vantagem de proporcionar o máximo de fluxo no experimento, ao passo que, sem ele, as amostras deveriam ser largas para utilizar o fluxo disponível. O primeiro cristal deve ser resfriado, uma vez que ele recebe toda a carga térmica. Pode-se melhorar a difração pelo cristal através do curvamento do cristal sagital. Se o sagital possuir geometria retangular será curvado com um raio r_s ao longo de sua dimensão (Figura 57). Uma forma de resolver este problema é utilizar cristal de pequena espessura e dobrar com cuidado usando cilindros, conforme Figura 58. A utilização de cristais sagitais com slots cortados e com geometria triangular (Figura 59 e Figura 60) proporciona uma aproximação poligonal da superfície cilíndrica requerida com o dispositivo de dobramento. O ganho de intensidade depende da curvatura do cristal para focalização (Figura 61)(Koch and Sasaki, 1982).

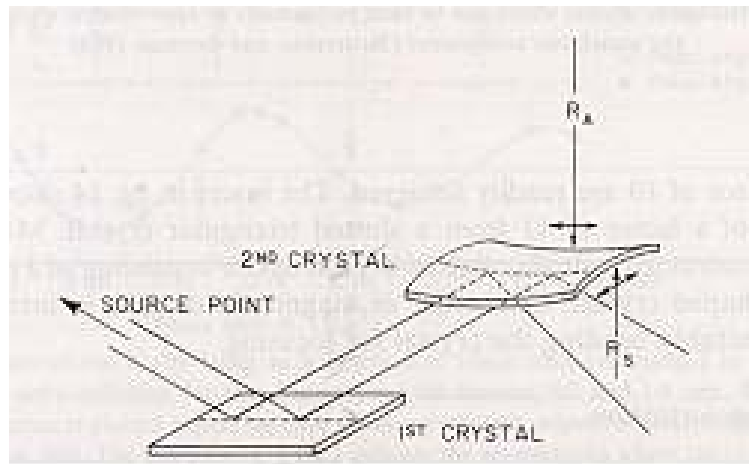


Figura 58 - Representação esquemática de um dispositivo com dois cristais perfeitos. O segundo cristal é curvado com raio R_s e foca o feixe sagital. A curvatura indesejada R_a é induzida por este dobramento.

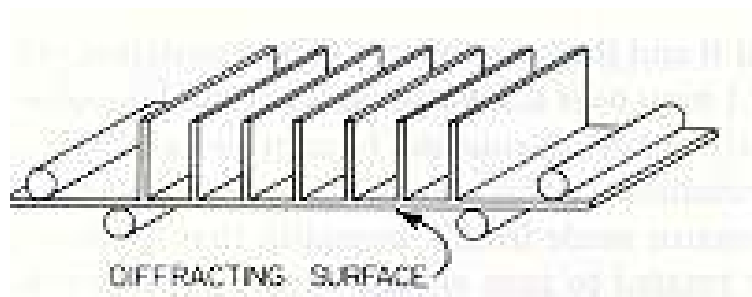


Figura 59 - Representação esquemática de um cristal cortado paralelamente e dobrado utilizando cilindros.

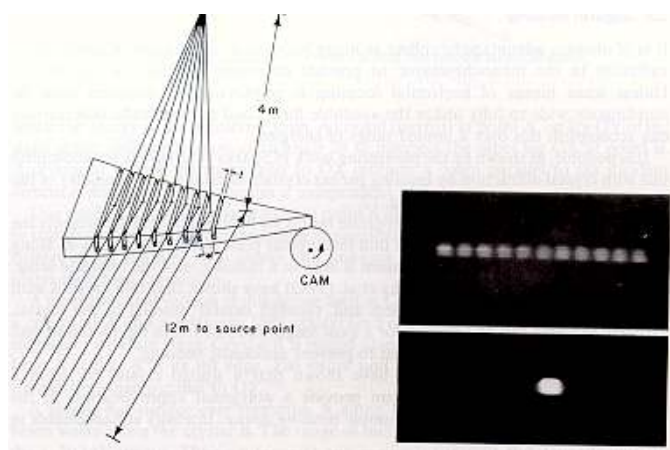
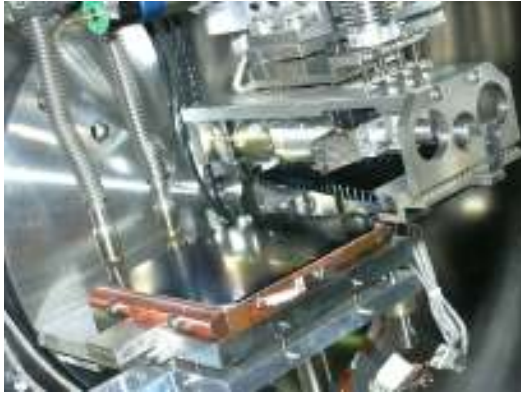


Figura 60 - Monocristal triangular com slots curvado poligonalmente para aproximar a curvatura sagital sem a componente indesejada (R_a).



(a)



(b)

Figura 61 - Fotos dos cristais de Si (111) (a) resfriado e (b) sagital.

Câmaras de ionização têm a função de ionizar o ar permitindo a contagem do número de fótons que está passando. Contudo a câmara de ionização está saturada (o fluxo de fótons é maior que ele pode contar) não sendo possível a contagem. A solução empregada foi à utilização de um detector auxiliar para fazer a contagem de fótons (Ron et al., 1998).

O detector utilizado na linha é de cintilação e visa a contagem de fótons. O detector de cintilação converte o feixe de raio X em pulso de voltagem em um processo duplo. Na primeira, o fóton é convertido em flashes de luz azul por meio do cintilador, que é uma substância que tem a capacidade de absorver radiação num certo comprimento de onda e reemitir radiação em comprimentos maiores. No segundo estágio do processo, a luz azul do cintilador é convertida para voltagem por meio de um tubo fotomultiplicador. Neste ponto, uma rajada de elétrons que são focados numa cadeia superficial de fotosuperfícies denominado diodo (dynode). Cada um desses diodos passa sucessivamente para um potencial maior, e os elétrons produzidos em cada diodo são acelerados. O efeito final é um aumento do potencial ou ganho de sinal (Ron et al., 1998).

A linha possui duas câmaras de fluorescência. Uma após o monocromador e outra antes da câmara de ionização. Elas permitem a visualização do feixe no monitor.

5.3 Refinamento Rietveld

O método Rietveld, usado para o refinamento da estrutura cristalina e das características do perfil da reflexão e do fundo, foi uma das primeiras técnicas analíticas de

difração de agregados policristalinos. Este método foi estendido posteriormente para aplicação na análise quantitativa de fases e estudos de micro deformação (Young, 1995).

O método de Rietveld é baseado na comparação entre um padrão de difração calculado e o padrão observado. O padrão calculado é obtido utilizando-se a célula unitária como base para a definição das posições das reflexões, as posições atômicas e parâmetros térmicos para definição das intensidades, uma função analítica variando com o ângulo de Bragg para descrever a forma e largura das reflexões, e a intensidade da radiação de fundo. Este padrão calculado é então comparado ao padrão observado, ponto por ponto e os parâmetros do modelo são ajustados pelo método dos mínimos quadrados. O método permite a definição das posições e intensidades das reflexões de Bragg, de modo que, mesmo havendo sobreposição das reflexões, as intensidades das reflexões de cada fase podem ser avaliadas com boa precisão. A utilização de todo o padrão de difração possibilita uma maior precisão nos resultados da análise quantitativa, quando comparado aos métodos tradicionais que utilizam reflexões isoladas (Fancio, 1999).

A obtenção de dados digitais por difratômetros automáticos e a evolução dos métodos de computação, estimularam o desenvolvimento do método de Rietveld. Os programas para aplicação do método tem sido constantemente aperfeiçoado por vários autores.

5.3.1 O Método Rietveld

Rietveld, nos anos 60, desenvolveu um algoritmo numérico para dados de difração de nêutron, e depois adaptado aos dados convencionais de DRX de pó por Young e colaboradores em 1977 (Young, 1995).

O método de Rietveld é baseado na construção de um padrão de difração calculado, de acordo com o modelo estrutural. O padrão calculado é obtido pela introdução direta dos dados cristalográficos (Young, 1995), como:

- simetria do grupo espacial
- posições atômicas
- posições de ocupação
- parâmetros de rede

O padrão calculado ao se ajustar ao padrão observado fornece dados dos parâmetros estruturais do material e parâmetros do perfil de difração. O termo refinamento no método de Rietveld refere-se ao processo de ajuste do modelo de parâmetros utilizados no cálculo de um padrão de difração, que seja o mais próximo do observado. O refinamento é

conduzido pela minimização da soma das diferenças entre as intensidades calculadas e observadas, a cada passo angular do padrão de difração (Young, 1995).

Segundo Young (1995), os parâmetros, específicos de cada fase, que variam durante o refinamento são:

- a) estruturais: posições atômicas, parâmetros da célula unitária, fatores de ocupação, fator de escala, parâmetros de vibração térmica (isotrópicos e anisotrópicos) e parâmetro térmico isotrópico geral;
- b) não estruturais: parâmetros da largura à meia altura (U, V, W), assimetria, 2θ zero, orientação preferencial e coeficientes da radiação de fundo.

O método de Rietveld é aplicado ao intervalo angular total do padrão de difração, aumentando a precisão dos dados obtidos. O problema de sobreposição de reflexões é minimizado, permitindo o máximo de extração de informações do padrão de difração.

Segundo Hill (1987), os requisitos básicos para o refinamento pelo método de Rietveld são:

- a) medidas precisas de intensidades dadas em intervalos 2θ ;
- b) um modelo inicial próximo à estrutura real do cristal;
- c) um modelo que descreva a forma, largura e erros sistemáticos nas posições dos reflexões de Bragg.

O método de Rietveld pode ser aplicado na análise quantitativa de fases, ajuste de parâmetros de célula e estudos estruturais como: determinação de tamanho de cristalitos, distribuição de cátions, incorporação de átomos e formação de vacâncias, posições atômicas e posições de ocupação (Young, 1995).

Este método pode ser aproximado por uma expressão analítica, contendo parâmetros instrumentais e estruturais. As equações relatam a seguir o formalismo adotado por Young (1995) em seu livro sobre o assunto.

Para um espécime monofásico:

$$y_{ci} = s \sum_k L_k |F|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) O_k A + y_{bi} \quad \text{Eq. 11}$$

onde, para cada ponto i ($i = 1$ para, tipicamente, alguns milhares, para intervalo de varredura de $\Delta 2\theta = 0,02 - 0,05^\circ$);

s é o fator de escala (que depende, da quantidade de espécime irradiada pelos raios X, em sua intensidade, no sistema ótico usado e no quantum de eficiência do detector);

k representa o tripleto hkl (índices de Miller) para uma reflexão de Bragg;

L_k contém a Lorentz, os fatores de polarização (trigonométrica) e um termo de multiplicidade (dependente da simetria);

Θ é a função do perfil da reflexão (fornecida normalmente na sua forma analítica, tal como Gaussiana, Cauchy (ou Lorentziana), ou como sua combinação, nos formalismos de Voigt, pseudo-Voigt ou de Pearson VII);

O_k é um termo de orientação preferencial que explica a distribuição não ideal (isto é, não aleatória) das orientações cristalinas, principalmente o aumento sistemático de intensidades das reflexões; ao estudar as placas ou superfícies dos metais ou das rochas, este efeito é consultado freqüentemente como textura;

A é um fator de absorção [que depende da espessura da amostra, na geometria de difração e (ar/cristais) nos pesos médios do coeficiente de absorção linear, μ]. No sistema mais conveniente de difração, o modo de Bragg-Brentano-Parrish com a amostra infinitamente espessa (1 mm ou menor, dependendo do valor de μ), A é constante durante todo o teste padrão, e é incluído normalmente no fator de escala.

F_K é o fator estrutural para o K_{th} da reflexão de Bragg, usualmente feito como:

$$F_K = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi i(h_{x_i} + k_{y_i} + l_{z_i})] \exp\left[-B_j \left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\right] \quad \text{Eq. 12}$$

onde:

h, k e l , são os índices de K_{th} reflexão;

x_j, y_j e z_j são as coordenadas atômicas fracionárias de j_{th} átomo no modelo;

N_j é um multiplicador de sítio de ocupação (a contagem de uma ou outra para átomos são posições especiais, desordem atômica, ou ambos);

f_j é o fator atômico da forma (corrigido para termos real e imaginário) de j_{th} do átomo;

B_j é a aproximação isotrópica, o parâmetro de deslocamento atômico (p.d.a., em \AA^2) do j_{th} (anisotrópico ou prioridade mais elevado do p.d.a.'s é usado raramente em métodos DRX).

Y_{bi} é um valor de background para os pontos de i_{th} dados.

Além desses parâmetros, a partir de inspeção visual da combinação entre os padrões observados e calculados, mais do que qualquer quantidade numérica podem ser atribuídos outros parâmetros refináveis para conduzir a um melhor ajuste. Alguns dos principais valores refináveis, são mostrados a seguir, como:

$$y_{bi} = \sum_l b_l (2\theta_l)^l \quad \text{Eq. 13}$$

[método de pó $2\theta_i$]

$$\phi(2\theta_i - 2\theta_k) = \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{2\theta_i - 2\theta_k}{H_k} \right)^2 \right] \quad \text{Eq. 14}$$

[perfil da Gaussiana sobre $2\theta_k$]

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad \text{Eq. 15}$$

[dependência angular da largura do perfil]

$$2\theta_k = 2\theta_o - S_d \cos \theta + f(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma) \quad \text{Eq. 16}$$

[ângulo zero, deslocamento do espécime]

$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ [constantes de rede]

x_j, y_j, z_j, B_j, N_j [coordenadas atômicas, B's e ocupação]

$$O_k = \left(G_1^2 \cos^2 \alpha + \left(\frac{1}{G_1} \right)^2 \sin^2 \alpha \right)^{-\frac{3}{2}} \quad \text{Eq. 17}$$

[fórmula de Dollase para orientação preferencial]

A qualidade do ajuste do refinamento Rietveld (por ex., a medida quantitativa da comparação entre os padrões observados e calculados), deve ter recursos sobre a informação dos verdadeiros valores de todos os parâmetros no modelo (para o qual um desvio padrão estimado, no sentido dos mínimos quadrados, é fornecido), é avaliada normalmente pelos fatores definidos como:

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{oi} - y_{ci}|}{\sum_i |y_{oi}|} \quad \text{Eq. 18}$$

[R - perfil]

$$R_{wp} = \frac{\sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum_i w_i (y_{ci})^2} \quad \text{Eq. 19}$$

[R - perfil com o peso]

$$R_B = \frac{\sum_K |I_{oK} - I_{cK}|}{\sum_K |I_{oK}|} \quad \text{Eq. 20}$$

[R - fator de Bragg]

$$R_F = \frac{\sum_K |I_{oK}^{1/2} - I_{cK}^{1/2}|}{\sum_K |I_{oK}^{1/2}|} \quad \text{Eq. 21}$$

[R - fator estrutural]

onde i funciona sobre todos os pontos dados, e K funciona como o excesso de todas as reflexões (grupo espacial permitido).

Das considerações acima, fica evidente que o método Rietveld requer dados digitalizados e conhecimento de um modelo estrutural aproximado (por ex., parâmetros de rede, simetria do grupo espacial e coordenadas atômicas fracionárias). A introdução de outros parâmetros, geralmente instrumentais, pode ser suposto pela inspeção visual (coeficientes de background, ângulo zero, etc) ou escolhas arbitrárias de valores razoáveis refinados (isto é particularmente verdadeiro para o fator de escala, que pode ser determinado pelos mínimos quadrados linear em um único ciclo no começo da simulação).

Ao analisar os dados, deve se assegurar de que todos os parâmetros instrumentais que afetam o teste padrão inteiro foram testados e, eventualmente, refinados. Conseqüentemente, a saída final do refinamento Rietveld conterà um número de parâmetros refinados, que são todos, ao mesmo tempo, indicativo da qualidade do teste padrão, e, mais importante, da definição do instrumento, junto com sugestões no alinhamento apropriado ao sistema ótico e a linha central da amostra (Cheetham, 2001).

Os valores mais confiáveis podem ser obtidos por uma aproximação do padrão Rietveld, que são provavelmente os parâmetros de rede, desde que sejam inclinados a menores erros no modelo estrutural (Cheetham, 2001).

Por outro lado, se um modelo estrutural de um composto isomorfo ou isoestrutural for conhecido, o refinamento Rietveld pode facilmente ter recursos para as posições corretas do átomo na célula unitária, que, junto com os parâmetros de rede refinados, permitem a

completa interpretação da estrutura em termos de distâncias, de ângulos e de torção de ligação (Cheetham, 2001).

O refinamento Rietveld das amostras utilizadas neste trabalho, foi realizado numericamente em computador pelo método dos mínimos quadrados, utilizando-se o programa de ajuste Fullprof de domínio público, com a função Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt * Axial divergence asymmetry, onde foram refinados os seguintes parâmetros: de célula unitária, térmico isotrópico, escala, linha de base (função polinomial de 4 coeficientes), largura de linha a meia altura, $FWHM^2 = Utg^2\theta + Vtg\theta + W$ (fórmula de Caglioti) (Caglioti et al, 1958), forma e assimetria das reflexões, origem zero para escala de varredura 2θ e coordenada espacial do ânion na estrutura cristalina. A fim de descrever a qualidade do procedimento apropriado os valores estimados dos desvios padrão dos fatores, R_b (fator de Bragg) e R_f (fator estrutural) foram obtidos a partir de testes padrão de difração experimental e calculado (Young, 1995).

5.4 Espectroscopia Mössbauer

Em 1958, Rudolf Mössbauer publicou resultados sobre a absorção ressonante de radiação γ (129 keV) por núcleos de ^{191}Ir . Pouco depois, em 1961, recebeu o prêmio Nobel de física por mostrar que, sob certas condições existe uma probabilidade não nula de o núcleo emitir ou absorver radiação γ , sem perda de energia devido ao recuo (Figura 62). Este processo ficou conhecido como Efeito Mössbauer (McCammon, 1995).

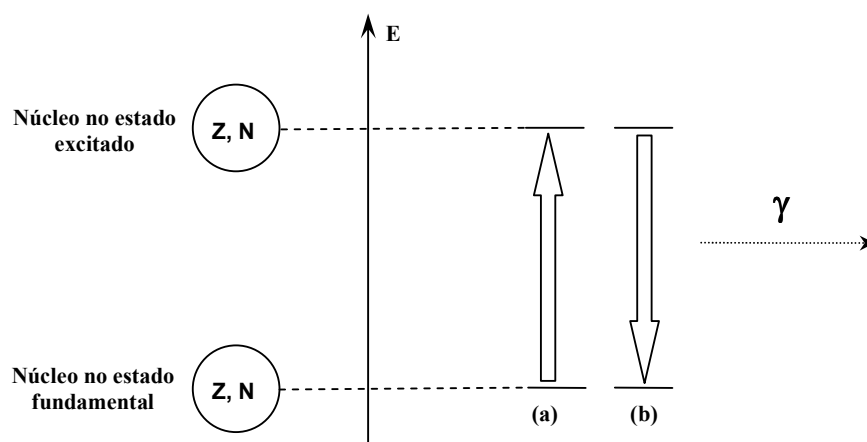


Figura 62 - Efeito Mössbauer: (a) absorção e (b) emissão de um fóton γ

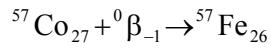
O efeito se baseia no fato de que um núcleo, desde que incorporado na estrutura atômica de um sólido, e que apresente estados de energia excitados de baixa energia e de tempo de vida média longos, pode emitir ou absorver radiação γ sem recuo, uma vez que nesta situação a incorporação do núcleo em uma rede cristalina possibilita a redução da energia de recuo a taxas menores que a energia de vibração quantizada da rede. Isso resulta em um aumento da probabilidade de emissão de um fóton- γ característico do decaimento radioativo entre determinados níveis de energia nucleares, sem perdas neste valor quantizado. Esta probabilidade também se deve à temperatura e propriedades vibracionais do sólido em que o núcleo Mössbauer está inserido (McCammon, 1995).

As alterações de energia dos níveis eletrônicos e nucleares ocorrem devido à existência das interações de campos elétricos e magnéticos com os momentos nucleares. Essas interações envolvem variações de energia tipicamente da ordem de 10^{-8} eV e por isso, são chamadas de hiperfinas. As interações hiperfinas de interesse para a espectroscopia nuclear são: (i) monopolar elétrica, (ii) quadrupolar elétrica e (iii) dipolar magnética. Pode-se assim, dividir as interações hiperfinas em dois grupos: um proveniente de interações elétricas e outro de interações magnéticas (McCammon, 1995).

A interação magnética ocorre pelo acoplamento do momento de dipolo magnético do núcleo com o campo magnético gerado pelos elétrons, enquanto que a interação elétrica ocorre pelo acoplamento entre os momentos de quadrupolo do núcleo com o gradiente de campo elétrico. Devido a essas interações, o núcleo Mössbauer pode ser utilizado como uma sonda que reage à ação dos campos da vizinhança. Essas interações determinam o espectro de energia nuclear, que pode ser experimentalmente medido. Do ponto de vista espectroscópico, as informações obtidas das energias das transições nucleares permitem acessar a natureza e as grandezas físicas que agem sobre o núcleo (Ferreira, 1995).

A transição Mössbauer foi observada em aproximadamente 70 isótopos de 40 elementos. Desses, contudo, o sucesso experimental tem sido obtido com ^{57}Fe , ^{73}Ge , ^{119}Sn , ^{119}Ir , ^{121}Sb , ^{125}Te , ^{127}I , ^{151}Eu , ^{182}W , ^{190}Os , ^{197}Au e ^{237}Np (Mitra, 1992).

A espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe é a de maior realização em trabalhos com esta técnica de caracterização, permitindo o estudo de materiais portadores de ferro por decaimento para o primeiro estado excitado do ^{57}Fe . Este isótopo, que apresenta abundância de 2,14% com relação a todo o ferro disponível na natureza, tem o ^{57}Co como isótopo-fonte, que o forma através da captura de um elétron (Eq. 22) (Dickson, 1986):



Eq. 22

Dessa forma o ${}^{57}\text{Fe}$ está em um estado excitado, e emite três fótons- γ de energias 14,4 keV, 123 keV e 137 keV no processo de decaimento para o estado fundamental (Figura 63). O fóton de 14,4 keV é o de interesse na espectroscopia Mössbauer, devido à sua baixa energia e tempo de vida médio relativamente longo da transição do estado excitado para o estado fundamental (cerca de 99,3 ns) (Dickson, 1986).

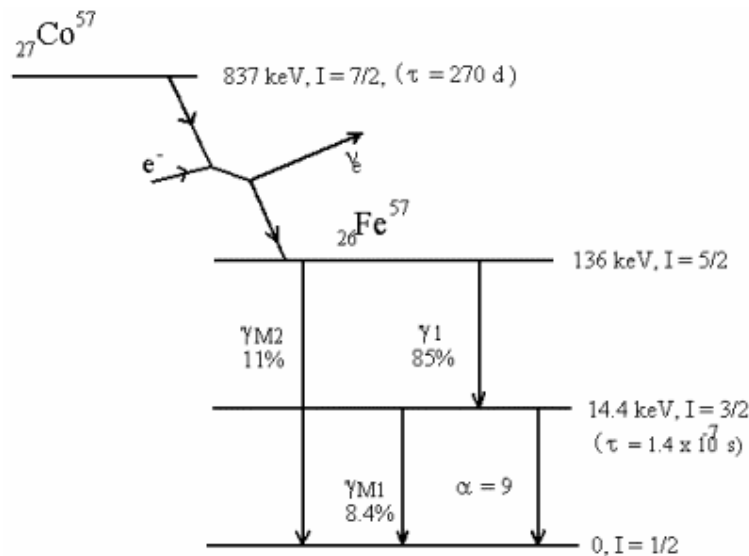


Figura 63 - Esquema de decaimento para o ${}^{57}\text{Co}$.

Os espectrômetros Mössbauer utilizados na obtenção dos espectros se baseiam no uso de fontes radioativas de ${}^{57}\text{Co}$. Essas fontes (inseridas em uma matriz de ródio) são fixadas na ponta de um eixo ligado a um transdutor, que realiza movimentos oscilatórios na direção longitudinal. Este aparato é controlado por um dispositivo conhecido como “drive Mössbauer”, que estabelece a velocidade máxima de varredura, sincronizada por meio de um sinal oscilante (Dickson, 1986).

O sinal gerado pelo detector, do tipo contador proporcional a gás é submetido a uma pré-amplificação antes de passar por um amplificador linear. O sinal de interesse, referente à energia de 14,4 keV, é selecionado por meio de um analisador monocanal, através do auxílio de um MCA (analisador multicanal) ou de um osciloscópio. O sinal resultante é então processado por um MCS, separando-o em 512 canais distintos (Dickson, 1986).

Por intermédio do gerador de função digital, estabelece-se sincronismo entre o MCS e o transdutor, de maneira a haver uma relação entre os canais medidos e o movimento do transdutor, sendo o processo de aquisição realizado pelo microcomputador, conectado ao MCS através de um programa específico. Dessa forma, as contagens obtidas são armazenadas em função do canal (Dickson, 1986).

A espectroscopia Mössbauer mostra-se muito eficiente no estudo da mineralogia de solos e rochas que possuem ferro. Com essa técnica é possível se fazer uma análise mais específica, particularmente no caso de compostos que contém ferro nas fases mineralógicas. Informações como o estado de oxidação, tipo e simetria do poliedro de coordenação, grau de substituição de ferro e estimativa do volume médio das partículas de óxidos de ferro são possíveis de serem obtidas (Fabris e Coey, 2002).

5.4.1 *Descrição dos Parâmetros Mössbauer*

a) Deslocamento Isomérico, δ (Isomer shift):

É consequência das interações coulombianas entre o núcleo carregado positivamente e os elétrons s carregados negativamente, os quais possuem densidade finita dentro do volume nuclear (resultado da interação monopolar elétrica). Como o tamanho do núcleo no estado excitado difere do tamanho do núcleo no estado fundamental, as energias de interação coulombiana são diferentes também. O deslocamento isomérico é por isso, uma medida da densidade dos elétrons s no núcleo, e produz informações úteis como o estado de oxidação do ferro no absorvedor (Long, 1984).

O deslocamento isomérico é uma medida relativa, dada a partir de um padrão, comumente o α -Fe. No espectro Mössbauer, é observado como o deslocamento da velocidade Doppler do centróide do espectro (Figura 64). É expresso em unidades de velocidade, mm s^{-1} .

b) Desdobramento Quadrupolar Elétrico, ΔE_Q :

É causado pela interação entre o momento de quadrupolo elétrico do núcleo e o gradiente de campo elétrico. O núcleo de ferro no estado excitado tem a forma de uma elipsóide e possui um momento de quadrupolo elétrico. A consequência disso é que duas possíveis orientações de spin $3/2$ do núcleo de ferro, no estado excitado, em um gradiente de campo elétrico, têm energias ligeiramente diferentes, e o espectro Mössbauer observado consiste de um duplete (Figura 64) (Long, 1984).

As origens do gradiente de campo elétrico são duas: é causado pelos elétrons distribuídos assimetricamente nas camadas dos átomos, não ocupados completamente, e por cargas atuando sobre os íons vizinhos. A distinção não pode sempre ser feita, pois a simetria da rede determina a direção dos orbitais ligantes nos quais os elétrons de valência residem. Se a simetria dos elétrons é cúbica, o gradiente de campo elétrico desaparece (Long, 1984).

c) Campo Magnético Hiperfino, B_{hf} :

A interação entre o momento de dipolo magnético do núcleo e o campo magnético hiperfino causam um desdobramento dos níveis de energia nuclear (efeito Zeeman nuclear), resultando em seis picos para os espectros de ^{57}Fe no caso mais simples. Para um absorvedor qualquer, sem nenhuma interação quadrupolar, as larguras dos picos são iguais, com razão de intensidade 3:2:1:1:2:3 (Figura 64). A separação dos picos 1 e 6 são proporcionais à magnitude do campo hiperfino (Long, 1984).

No caso de interações magnéticas e elétricas combinadas, é possível medir-se simultaneamente B_{hf} e o gradiente de campo elétrico, este, agora, estimado pelo deslocamento quadrupolar, ϵ .

d) Largura de Linha, F :

É a largura de linha à meia altura (FWHM) do pico. Os picos podem ser alargados além da largura de linha natural por efeitos devido ao equipamento (problemas vibracionais, geométricos, térmicos e eletrônicos), a fonte (autoabsorção resultante do decaimento) e amostra (espessura, proximidade da fonte e processos dinâmicos como relaxação) (Long, 1984).

e) Área Relativa, AR :

É a proporção relativa da área do subespectro em relação à área total. Cada sítio normalmente constitui um subespectro cuja área é aproximadamente relacionada à abundância relativa do sítio particular no absorvedor (Long, 1984).

Para o presente trabalho, os espectros Mössbauer foram coletados a 298 e 110 K (criostato de banho, com nitrogênio líquido), por um espectrômetro convencional de transmissão com aceleração constante e uma fonte de ~ 50 mCi de ^{57}Co em matriz de ródio. A massa da amostra para a medida foi estimada para conter ferro na proporção de ~ 10 mg cm^{-2} . Os deslocamentos isoméricos são expressos em relação ao αFe , padrão também usado para a calibração da escala de velocidade Doppler.

Os dados coletados foram ajustados por um algoritmo dos mínimos quadrados, com uso do programa de computador NORMOS[®] 90⁶ ([http://www.uni-
duisburg.de/FB10/LAPH/Keune/englisch/brand/r.a.brand.homepage.htm#Normos](http://www.uni-duisburg.de/FB10/LAPH/Keune/englisch/brand/r.a.brand.homepage.htm#Normos)).

⁶ Programa de computação desenvolvido por R. A. Brand, Laboratório für Angewandte Physik, Universität Duisburg, D-47048, Duisburg-Germany.

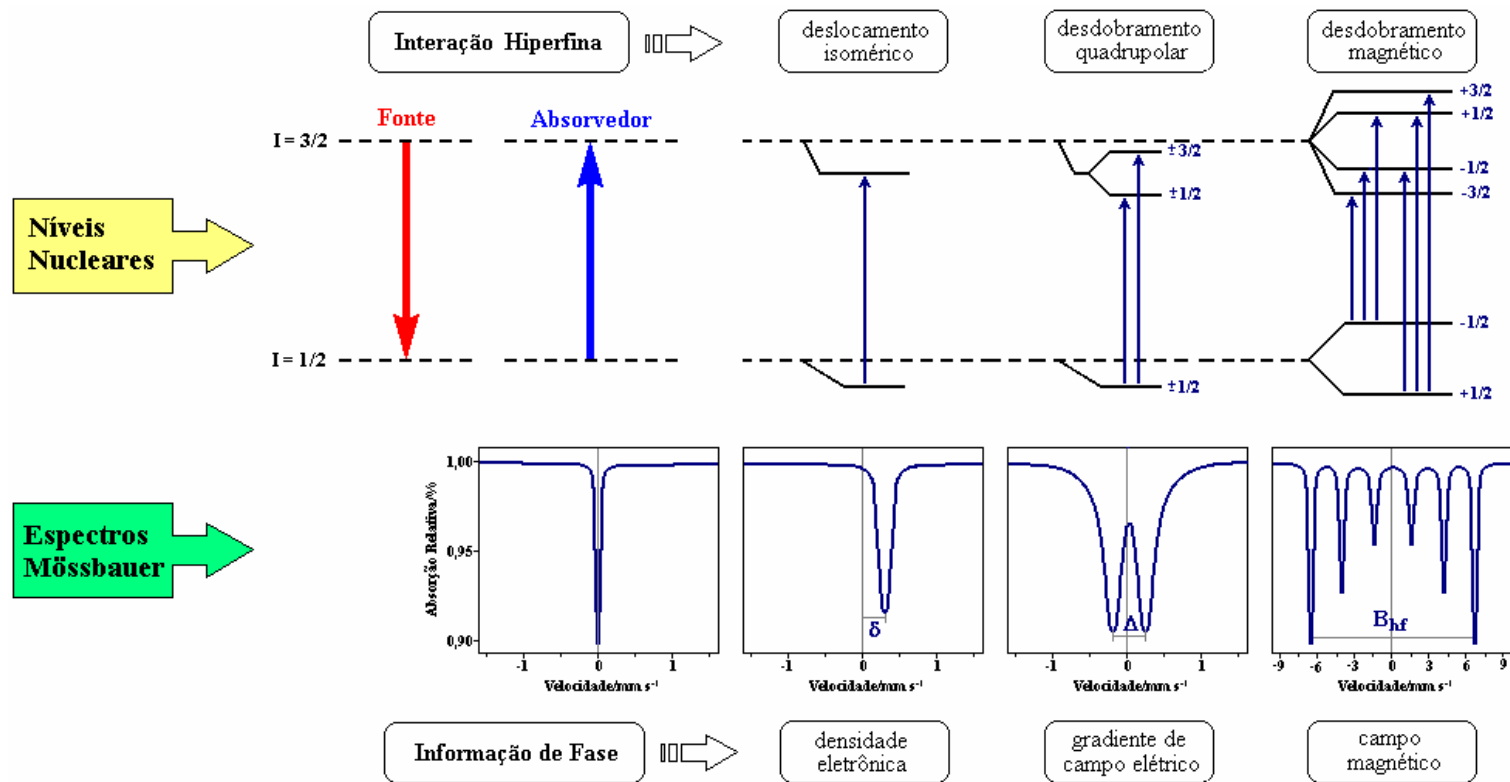


Figura 64 - Interações hiperfinas no ^{57}Fe .

5.5 Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)

A espectroscopia de absorção de raios X mede o coeficiente de absorção de raios X, $\mu(E)$, como uma função da energia da radiação incidente, $E = h\nu$. Quando um feixe de fótons de raios X atravessa um material, a intensidade do raio incidente, I_0 , decresce de uma quantidade que é dependente das características de absorção do material sendo irradiado (Cullity, 1978). Para uma trajetória de radiação de comprimento dx através do material o decréscimo dI é dado por

$$dI = \mu(E)I dx$$

Integrando a equação acima sobre a espessura total x , obtém-se a Lei de Beer-Lambert

$$I_t = I_0 e^{-\mu(E)x}$$

Onde I_t é a intensidade do feixe transmitido.

Quando o comprimento de onda λ dos raios X decresce gradualmente, o coeficiente de absorção μ decresce até um certo valor de λ para o qual a absorção cresce abruptamente, voltando a um decaimento monoatômico até outro valor de energia ser alcançado. Essa descontinuidade no coeficiente de absorção corresponde à ejeção de um elétron do “caroço” de uma das diferentes camadas eletrônicas do átomo, e é conhecido como borda de absorção (Cullity, 1978). A borda de absorção corresponde a um fóton de raios X tendo energia suficiente para livrar um elétron ligado no átomo. Quando os elétrons ligados pertencem à camada $1s$ a borda é chamada de borda-K, se a camada é a $2p$ a borda é chamada de borda-L. As regiões em torno dessas bordas de absorção são os pontos principais a serem explorados pela técnica de absorção. Uma vez que os valores de energia para cada borda são bem específicos para cada um dos elementos químicos, abre-se a possibilidade de uma seletividade dos tipos de átomos a serem observados nas amostras (Dyurham, 1988, Gurman, 1995).

A Figura 65 mostra o espectro de absorção no modo de transmissão de uma folha de Fe, em uma varredura de energia próxima à borda-K. Como pode ser observado, após a borda de absorção há oscilações que modulam o decréscimo

monoatômico do coeficiente de absorção. Dentro dessa estrutura há uma separação, caracterizada por duas regiões de energia, uma que vai da borda até aproximadamente 50eV acima, identificada como XANES (X-ray absorption near-edge structure), e outra de 50-1000 eV acima, identificada como EXAFS (extended X-ray absorption fine structure). A origem física dessas características na absorção se deve ao fato de a interação dos fótons de raios X com a matéria provocarem, devido ao efeito fotoelétrico, a ejeção de elétrons de níveis profundos. Esses elétrons excitados vão ocupar níveis mais externos do átomo absorvedor antes de atingir a borda (região da pré-borda), e estados desocupados imediatamente acima do nível de Fermi a partir da borda. Na região de XANES, a qual também abrange a borda, há forte interação dos fotoelétrons com a vizinhança devido ao seu grande livre caminho médio, sendo deste modo, dominante o efeito de espalhamento múltiplo nesta região. Por outro lado, na região EXAFS o livre caminho médio é limitado, e um efeito de espalhamento simples é esperado (Diurham, 1988, Stöhr, 1992, Gurman, 1995).

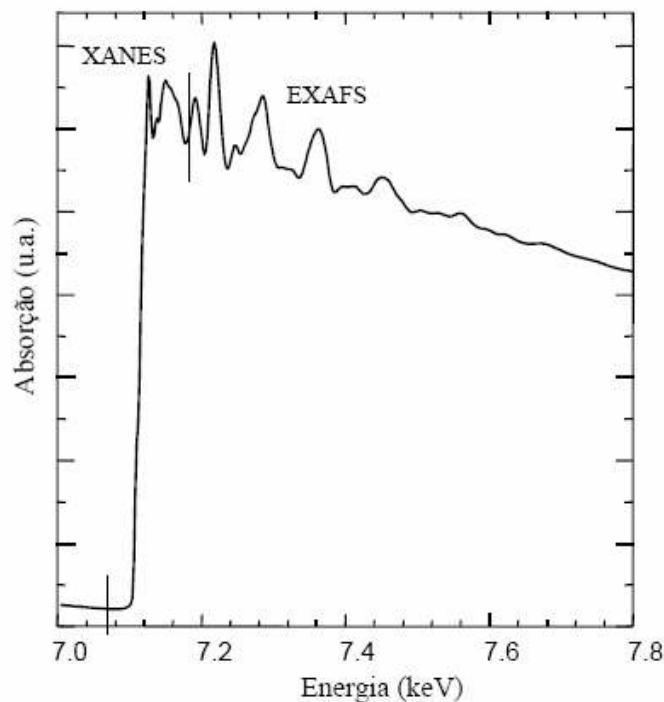


Figura 65 - Espectro de transmissão de uma folha de Fe, em uma varredura de energia próxima a borda K (Flores et al, 2000).

5.6.1 XANES (*X-ray absorption near-edge spectroscopy*)

Próximo e abaixo da borda de absorção (*X-ray absorption near-edge spectroscopy*), E , E_0), geralmente aparecem picos de absorção devidos às excitações do elétron no estado fundamental que passa para um estado eletrônico excitado abaixo do nível de Fermi.

A análise teórica do espectro XANES envolve a solução da equação de Schrödinger para um intervalo de baixa energia, no qual a interação do elétron com o átomo é muito forte. Mais especificamente, o elétron é ejetado para um estado a apenas algumas dezenas de eV acima da energia de Fermi com energia cinética baixa e livre caminho médio grande, favorecendo processos de múltiplos espalhamentos (MS) inelástico do fotoelétron. Portanto, a interação de muitos corpos, espalhamentos múltiplos, distorção da função de onda do estado excitado pelo campo de Coulomb etc são efeitos de grande importância nas características do espectro XANES (Stöhr, 1992, Gurman, 1995).

Devido a esses efeitos e principalmente ao espalhamento inelástico do elétron excitado e ao tempo de vida finito do buraco do “caroço”, somente um grupo (“cluster”) de tamanho finito é relevante para determinar o estado final da onda do fotoelétron. O espectro fornece informações sobre o arranjo espacial dos átomos da vizinhança do absorvedor, distâncias radiais quanto as suas orientações relativas, ângulos de orientação e mudança ao redor da distribuição de carga de um dado átomo em ambientes químicos diferentes que podem alterar as energias dos níveis do “caroço”, produzindo mudanças na borda de absorção que se destaca no XANES (Dyurham, 1988). Uma discussão mais detalhada desta região pode ser encontrada nos trabalhos de Diurham, 1988, Stöhre, 1992 e Gurman, 1995).

Os espectros de abosrção de raios X foram coletados no Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS) em Campinas (SP) com o uso da linha XAS2. Somente uma técnica de XAS foi utilizada neste estudo: XANES (*X ray absorption near-edge structure*). O anel de armazenamento de raios estava operando em 1,376 GeV com corrente máxima de 250 mA em feixe cilíndrico de 1mm. As medidas foram realizadas na borda K do átomo de Fe (7112 eV) a partir do modo de transmissão de raios X utilizando-se um monocromador de silício (Si (111)) de duplo cristal. Foram coletados dados para uma amostra (FMR_{DCB}) e para um padrão de

magnetita sintética (Fe_3O_4) a temperaturas variadas (25K, 100K e 298K). Além destas duas amostras, foram medidos dois padrões à temperatura do ambiente (298K): Fe_2O_3 e FeO .